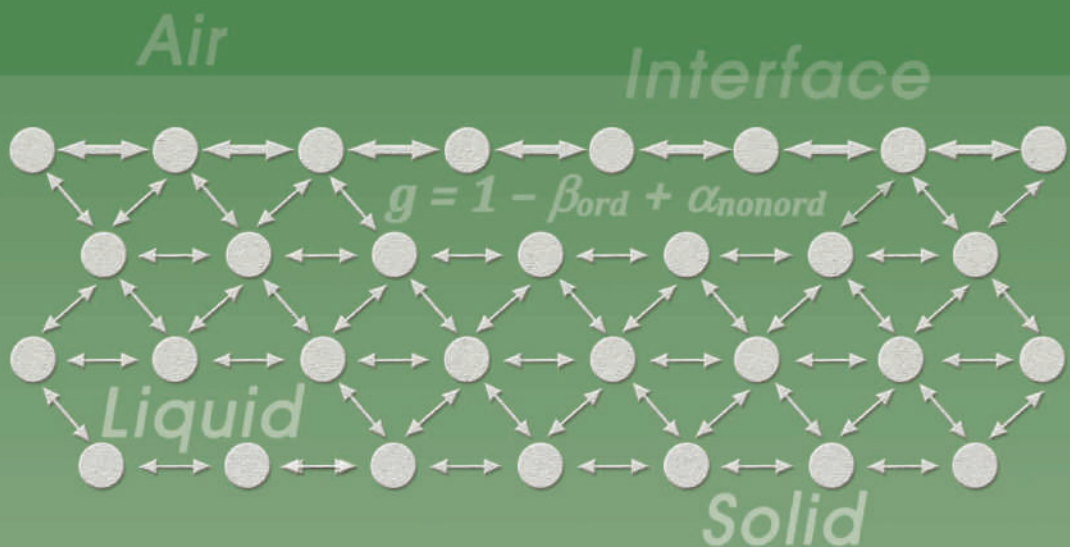


Н.А. Макаревич

МЕЖФАЗНАЯ ГРАНИЦА

газ –
жидкость –
твердое тело



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова»

Н.А. Макаревич

**МЕЖФАЗНАЯ ГРАНИЦА
«ГАЗ – ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО»**

Монография

Архангельск
САФУ
2018

УДК 541.183; 661.183.2
ББК 35.762
М64

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова

Рецензенты: **Комаров В.С.**, академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор;
Мухин В.М., доктор технических наук, профессор

Макаревич, Н.А.
М64 Межфазная граница «газ – жидкость – твердое тело»: монография / Н.А. Макаревич; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ, 2018. – 411 с.: ил.
ISBN 978-5-261-01286-3

Проведено теоретическое обоснование принципиально нового подхода к изучению термодинамики и кинетики реальных межфазных процессов. Рассмотрены уравнения адсорбции и методы расчета дифференциальных теплот адсорбции в рамках теории полимолекулярной адсорбции в различных модельных представлениях для идеальных и реальных (с обобщенным фактором неидеальности) физико-химических процессов, протекающих на межфазной границе. Изучена кинетика и термодинамика межмолекулярных взаимодействий углеводородных, фторированных природных ПАВ в адсорбционном слое. Разработан адсорбционно-термодинамический метод исследования природы поверхностей и апробирован в приложении к гетерогенному твердофазному катализу и катализу в расплавах, к лигнинсодержащим полиэлектролитным системам. Рассмотрено новое направление в теории и практике флотационного обогащения полезных ископаемых.

Монография рассчитана на широкий круг читателей, включая студентов, аспирантов, инженерно-технических и научных работников в области физической химии поверхностных явлений.

УДК 541.183; 661.183.2
ББК 35.762

ISBN 978-5-261-01286-3

© Макаревич Н.А., 2018
© Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2018

Введение

Межфазная граница с протекающими на ней поверхностными процессами является главной ареной практически всех природных и технологических процессов. И как частный случай – прямые процессы сорбции частиц из газовой фазы или растворов на жидких и твердых поверхностях, реакции адсорбированных частиц между собой и с молекулами в газовой фазе или растворе, процессы растворения и проницаемости пленок, экстракции, сушки и т. д. Так, *сорбция* как физико-химический процесс является одной из форм проявления межмолекулярных взаимодействий, непосредственно связана с процессами транспорта, перераспределения, фазовыми переходами и расслоениями, капиллярными явлениями и др. Как поверхностное явление адсорбция может служить важным, очень удобным средством изучения межфазных процессов, которое в конечном итоге сводится к исследованию природы межчастичных (межмолекулярных) взаимодействий, определяющих равновесное поведение неидеальных систем, динамические и статические свойства жидких фаз, структуру кристаллов и аморфных соединений, разнообразные химические взаимодействия и т. д.

Традиционные подходы к анализу межфазных процессов основаны как на простейших, так и на достаточно сложных модельных представлениях, из которых достаточно эффективной стала модель решеточного газа с единой формой представления конденсированной фазы в таких системах, как «газ – твердое тело». Бурно развивающийся классический квантово-химический подход, широко используемый для описания реальных межфазных физико-химических процессов, математически затруднен и вынуждает его последователей прибегать к грубым моделям или эмпирическим потенциалам. Для решения задач самосогласованного расчета корреляционных функций для однородных и неоднородных систем предложен кластерный подход. С его помощью довольно успешно решаются задачи молекулярного уровня по описанию равновесия и кинетики процессов в конденсированных фазах. Школой отечественных физико-химиков (Киселев А.В., Лопаткин А.А., Березин Г.И., Авгуль Н.Н.) хорошо разработаны методы расчета параметров адсорбционных равновесий при предельно малых заполнениях поверхностных слоев (метод констант Генри). Проведены работы по вычислению адсорбционных потенциалов на неоднородных поверхностях (Бакаев В.В.). Развита молекуляр-

ные подходы для определения пористой структуры различных материалов, включая микропоры до 2 нм: метод Монте-Карло, молекулярной динамики (Товбин Ю.К., Толмачев А.М.), общая и нелокальная теория функционала плотности (Устинов Е.А.). Удачно вписано бурно развивающееся новое направление – «супрамолекулярная химия» как химия образования молекулярных ансамблей с определенной надмолекулярной структурной организацией для объектов с характерным размером более 1–2 нм, когда становятся допустимыми понятия «фаза» и «межфазная поверхность», в изучение пористой структуры материалов – адсорбентов и катализаторов (Финелонов В.Б.). Рассмотрены проблемы расчетов равновесных и динамических характеристик процессов адсорбции в пористых телах на молекулярном уровне, обозначены новые направления в статистической термодинамике: микроскопическая гидродинамика и теория расслаивания молекул в сложных микронеоднородных системах (Товбин Ю.К.). Школой Дубинина М.М. теоретически проработана и неоднократно подкреплена прецизионным экспериментом идея о непосредственной связи межмолекулярных сил притяжения и отталкивания, адсорбированных в порах твердых тел молекул, с эффектами сжатия и растяжения пористых сорбентов – сорбострикция (Серпинский В.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л.), которая получила теоретическое обобщение в работах А.И. Русанова, Ф.М. Куни. Сформулирован новый подход к теории уравнивания состояния к трехмерным системам и к теории двумерных систем – адсорбционного монослоя; для вывода уравнения состояния получено производящее уравнение с ориентационной составляющей двумерного давления (Русанов А.И.). Обоснована методология применения методов избытков Гиббса и полного содержания для термодинамического описания различных адсорбционных систем, развита термодинамическая теория стехиометрической адсорбции (Толмачев А.М.). В теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) расширены возможности метода Дубинина – Стекли (Стекли Ф.), теоретически обосновано и экспериментально доказано применение ТОЗМ к адсорбции паров полимерными материалами (Гребенников С.Ф.). Углублены представления о механизме сорбции воды в углеродных адсорбентах и о кинетике и диффузионных процессах, протекающих в нанопористых материалах различной природы (Волощук А.М., Вартапетян З.Ш., Петухова Г.А.). С классических позиций проведено изучение гидрофобных и гидрофильных поверхностей, модифицированных различными органическими веществами слоистых силикатов и кремнезема (Тарасевич Ю.И.). Разработаны научные основы синтеза адсорбентов и катализаторов с регулируемой структурой на основе различных гидрооксидов, монтмориллонитовых глин, сапропелей и других природных материалов (Комаров В.С.). Получены новые классы сорбционных материалов: на тканевой основе с электронной, протонной, гидроксилонной проводимостью с неограниченными возможностями для научных и

практических целей (Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я, Соколова Н.П.); синтетические активные угли на базе полимерных отходов с их предварительным сульфированием олеумом (Картель Н.Т.); активные угли (АУ) термической обработки карбидов (Федоров Н.Ф.); новые косточковые АУ (Лупашку Т.Г.); адсорбенты термохимической обработки отходов растительного сырья с уникальной пористой структурой (Богданович Н.И.); наноструктурированный углерод фуллеренового типа (Самонин В.В.); сорбенты для защиты биосферы (Мухин В.М.) и многие функциональные наноматериалы, нашедшие применение в катализе, в современной технологии для создания наноэлектромеханических систем, нано- и молекулярной электроники, магнитных носителей информации со сверхвысокой плотностью записи, в бионанотехнологии, наномедицине и т. д.

Несмотря на значительные успехи в современной теории и практике адсорбции, связанные, прежде всего, с компьютерным моделированием и получением наноразмерных материалов, с позиции общей термодинамической теории наиболее разработанной областью теории межфазовых процессов является классическая термодинамика адсорбции, в которой выделяют четыре различных подхода: термодинамика растворов; термодинамика адсорбции (адсорбат как самостоятельная фаза), метод Гиббса, метод Гуггенгейма. С помощью классической термодинамики адсорбции удастся взглянуть с более общих позиций на проблему интерпретации экспериментальных результатов о межфазовых процессах. Термодинамический подход можно распространить на подбор новых носителей, катализаторов, новых эффективных реагентов и других объектов химической технологии, а также на процессы в природных системах, например в биологии, в почвах, в нефтеносных пластах и т. д.

Актуальность и практическую направленность развитию теории межфазных процессов придает проблема методов расчета термодинамических характеристик адсорбции, кинетических параметров реальных межфазных процессов – адсорбции, экстракции, сушки, конденсации, флотации, гетерогенного катализа и др.

В данной работе акцент сделан на рассмотрение *реальных физико-химических процессов*, протекающих на межфазной границе «газ – жидкость – твердое тело», в принципиально новом, развиваемом автором подходе, связанном с включением предложенного им обобщенного фактора неидеальности систем (GNFS) в известные, широко применяемые в естественных науках, классические модели (уравнения), пригодные только для идеальных систем и процессов.

Данная работа рассматривает единый термодинамический подход к описанию природы равновесных и неравновесных процессов. В основу анализа положены процессы физической адсорбции с участием молекул – адсорбатов донорно-акцепторного и дисперсионного типа, при этом проводится разделе-

ние специфических и неспецифических вкладов в энергию межмолекулярных взаимодействий. Развиваемый подход рассматривается как один из возможных путей прогнозирования реальных гетерогенных процессов.

Основное внимание в работе отведено теоретическому обоснованию общего подхода к изучению термодинамики и кинетики реальных межфазных процессов; термодинамическому анализу моделей полислойной адсорбции; методологии расчетов термодинамических характеристик (включая и теплоемкость) из единственной равновесной изотермы адсорбции, полученной классическим адсорбционным, газохроматографическим, химическим методами, методом поверхностного натяжения или любым другим способом; термодинамическому анализу взаимодействий адсорбат – адсорбат в кинетической модели адсорбции; методикам оценки полярности и степени гидрофильности – гидрофобности поверхностей и соединений.

В качестве приложения рассматриваются некоторые физико-химические процессы: гетерогенный катализ, флотационное разделение минералов при обогащении руд, газохроматографическое разделение смесей, процессы комплексообразования с участием поверхностно-активных веществ, кинетика реальной адсорбции, экстракции и сушки компонентов растительного сырья и другие.

Основная цель работы – развитие единого термодинамического подхода к оценке природы адсорбционных процессов, протекающих на межфазных границах.

КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ТЕОРИЮ МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ

1.1. Характеристика состояний веществ

Понятие «агрегатное состояние вещества» (газообразное, жидкое, твердое) подразумевает пять типов поверхностей раздела фаз: газ – жидкость (*г-ж*), газ – твердое тело (*г-тв*), жидкость – жидкость (*ж-ж*), жидкость – твердое тело (*ж-тв*), твердое тело – твердое тело (*тв-тв*).

Межфазная граница – это общая поверхность, образованная между двумя различными фазами вещества: нерастворимые твердая и жидкая, две несмешивающихся жидких, жидкая и нерастворимая в ней газообразная. Под межфазной границей имеют в виду узкую область (тонкий слой), где одна фаза плавно переходит в другую. Причем для первых четырех типов поверхностей раздела (*г-ж*, *г-тв*, *ж-ж*, *ж-тв*) хотя бы одна из фаз является подвижной. На когерентной межфазной границе *тв-тв* решетка одной фазы может плавно переходить в решетку другой фазы [1, 2]. При несоответствии решеток двух твердых фаз наблюдается упругая деформация либо изгиб атомных плоскостей на когерентной межфазовой границе. Если атомные плоскости кристалла одной фазы не имеют продолжения в кристалле соседней фазы, то возникают так называемые дислокации несоответствия. Дислокации, чередующиеся с участками плавного сопряжения решеток двух фаз, образуют полукогерентную межфазную границу. При очень большом несоответствии решеток двух фаз, когда плавное сопряжение их вообще невозможно, межфазная граница будет некогерентной [1, 2].

В окрестности границ между фазами локализованы значительные поверхностные и упругие энергии. При гетерогенных превращениях вклад этих энергий определяет критический размер элемента равновесной фазы. Для частицы сферической формы радиуса R изменение термодинамического потенциала ΔG складывается из трех составляющих, связанных с изменением объемной ΔG_V , поверхностной ΔG_s и упругой ΔG_ε энергий:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_s + \Delta G_\varepsilon = -\frac{4}{3}\pi R^2 g_V + 4\pi R^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi R^3 \varepsilon_V, \quad (1.1)$$

где g_V – удельное изменение термодинамического потенциала элемента фазы; σ – поверхностная энергия; ε_V – удельная упругая энергия.

Агрегатное состояние вещества определяется силой взаимодействия между частицами вещества и расстоянием между ними.

Газообразное состояние – такое состояние, при котором расстояния между частицами вещества намного превышают размеры частиц. При этом средняя кинетическая энергия непрерывно хаотически движущихся частиц значительно больше их средней потенциальной энергии. **Жидкое состояние** является промежуточным между газообразным и твердым. Для жидкого состояния потенциальная энергия частиц соизмерима с кинетической энергией. **Твердое состояние** характеризуется тем, что потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии. Поэтому движение частиц ограничено. Они совершают малые колебания относительно некоторых средних положений. Существенным отличием жидких и твердых состояний является относительная подвижность молекул (большая у жидких и малая у твердых). Для сравнения: среднее «время жизни» молекул на поверхности воды $\approx 10^{-7}$ с, а на поверхности твердого тела, например вольфрама, $\approx 10^{32}$ с [3].

Поверхность раздела между двумя фазами (*interface*) – это *особое состояние вещества*, зависящее от объемных состояний контактирующих фаз. *Interface* существенно отличается от фаз (газ, жидкость, твердое тело), которые его образуют, а его свойства, как правило, определяются молекулярной (атомной, ионной) природой контактирующих фаз [4].

Газы отличаются способностью сжиматься и расширяться, не имеют собственных определенных объема и формы.

Жидкости имеют постоянный объем, несжимаемы, не имеют собственной формы и под действием силы тяжести принимают форму того сосуда, в который налиты. Жидкость легко изменяет свою форму, что проявляется в текучести. Важнейшее свойство жидкости – *вязкость* (или внутреннее трение) – отражает способность вещества оказывать сопротивление перемещению одного его слоя относительно другого. Текучесть и вязкость зависят от природы жидкости, т. е. от молярной массы вещества, строения молекул, межмолекулярных взаимодействий. Для жидкостей вязкость увеличивается с ростом давления и экспоненциально уменьшается с повышением температуры.

Жидкости изотропны, т. е. их физические свойства одинаковы в различных направлениях. В жидкостях наблюдается ближний порядок расположения частиц. Группы частиц упорядочиваются в неустойчивые агрегаты (кластеры). Упорядоченность вызывается силами межмолекулярного взаимодействия, но вследствие относительно высокой подвижности частиц в жидкостях упорядоченность ограничивается небольшими участками

ми, которые ориентированы беспорядочно относительно друг друга. Агрегаты (кластеры) нестабильны, связи в них разрушаются и вновь возникают, происходит обмен частицами между соседними упорядоченными участками. С понижением температуры стабильность упорядоченных агрегатов увеличивается, они становятся больше по размерам, начинают ориентироваться относительно друг друга. Вблизи температуры кристаллизации в жидкостях обнаруживается квазикристаллическая структура, т. е. наблюдается некоторая аналогия с кристаллами. Молекулы жидкости взаимодействуют, совершая колебательно-вращательные движения. При колебаниях изменяются моменты инерции молекулы, поэтому ее вращательные уровни энергии отличаются от уровней молекул с неподвижными атомными ядрами. В жидкости частицы (атомы, молекулы, ионы) достаточно прочно связаны между собой. Средней энергии теплового движения частиц не хватает для разрыва связи, поэтому жидкость сохраняет свой объем. Мерой связи частиц жидкости служит теплота испарения (парообразования).

В современной науке обособилось направление, изучающее вещества в твердом и жидком состояниях, – *физика и химия конденсированного состояния*.

1.1.1. Конденсированное состояние вещества

Конденсированное состояние вещества (*конденсированное тело*) – понятие, объединяющее жидкости и твердые тела межчастичными связями (атомными, молекулярными, ионными), в отличие от газов, где таковые либо отсутствуют (идеальный газ), либо относительно слабые (*ван-дер-ваальсовы связи*) (реальный газ).

Конденсированное тело характеризуется упорядоченностью (наличием пространственной корреляции) в расположении структурных частиц вещества, а также в ориентации их магнитных и дипольных электрических моментов. Упорядоченность на расстояниях, сравнимых с межатомными, называют *ближним порядком*, а упорядоченность в пределах сотен и тысяч таких расстояний – *дальним порядком*. Для жидкостей и аморфных твердых тел присущ только ближний порядок. В кристаллах упорядоченное чередование атомов на одних и тех же расстояниях друг от друга наблюдается для сколь угодно отдаленных атомов, т. е. существует дальний и ближний порядок. Признаком дальнего порядка является симметрия кристаллов. Состояние вещества, характеризующее наличием дальнего порядка, называют *упорядоченной фазой*, а при отсутствии дальнего порядка – *неупорядоченной фазой*.

При этом различают координационное, ориентационное и магнитное упорядочение.

Координационное упорядочение характеризует порядок расположения частиц вещества в конденсированном теле. Так, в жидкости вероятность пребывания атома в любой точке с пространственной координатой r приблизительно одинакова, а ее средняя удельная плотность $\bar{\rho}$ не зависит от r . *Корреляционная функция* $\Phi(r - \bar{r}) = \delta\rho(r)\delta\rho(\bar{r})$, описывающая отклонения $\delta\rho = \rho - \bar{\rho}$ в разных точках жидкости $\Phi(|(r - \bar{r})| < R_c$ (где R_c – радиус корреляции, т. е. масштаб убывания корреляционной функции) для атомов, расположенных на расстояниях, меньших R_c , отвечает критерию «ближний координационный порядок». Отклонение $\delta\rho$ называют *параметром порядка*.

Количество частиц dN в слое толщиной dr координационной сферы жидкости радиусом r , равным расстоянию от исследуемой до произвольно выбранной частицы, определяют зависимостью $N = 4\pi n G(r) r^2 dr$, в которой $G(r)$ – *радиальная функция распределения* частиц, n – количество частиц в единице объема жидкости. При температурах, близких к температурам плавления, функция $G(r)$ для жидкостей имеет несколько (как правило, не более трех) максимумов. Положению каждого из трех максимумов на кривой распределения соответствует среднее расстояние от частицы до первых, вторых и третьих соседей. С помощью радиальной функции в статистических методах выражают давление $p(n, T)$, плотность энергии $E(n, T)$, сжимаемость $kT \left(\frac{dn}{dp} \right)_T$:

$$p(n, T) = nkT - \frac{2\pi n^2}{3} \int_0^\infty \Phi(r) G(r, n, T) r^3 dr; \quad (1.2)$$

$$E(n, T) = \frac{3}{2} nkT - 2\pi n^2 \int_0^\infty \Phi(r) G(r, n, T) r^2 dr; \quad (1.3)$$

$$kT \left(\frac{dn}{dp} \right)_T = 1 + 4\pi n \int_0^\infty [G(r, n, T) r^2 - 1] r^2 dr, \quad (1.4)$$

где $\Phi(r)$ – потенциал парного взаимодействия, среднее число частиц в единице объема [1].

В изотропной жидкости, состоящей из анизотропных, случайно ориентированных молекул, возможен фазовый переход, приводящий к возникновению анизотропной жидкости, в которой молекулы в результате спонтанной поляризации имеют некоторую преимущественную ориентацию (жидкие кристаллы).

При кристаллизации жидкости происходит периодическое пространственное изменение ρ , поскольку атомы (ионы) в кристаллах уже находятся в узлах кристаллической решетки, а средняя плотность ρ' становится периодической функцией координат. Следовательно, в кристаллах имеет место *дальний координационный порядок* с упорядоченной фазой. При фазовых переходах высокотемпературная неупорядоченная фаза кристалла переходит в упорядоченную.

Оценочным критерием фазового состояния вещества может служить величина, зависящая от температуры T и давления p , – $\varepsilon(T, p)$, определяемая отношением средней потенциальной энергии взаимодействия молекул к их средней кинетической энергии, пропорциональной kT : для твердых тел – $\varepsilon(T, p) \gg 1$, для газов – $\varepsilon(T, p) \ll 1$, для жидкостей – $\varepsilon(T, p) \cong 1$.

По сравнению с твердыми телами, жидкости обладают более «рыхлой» структурой. Для них характерно наличие «свободных объемов», предоставляемых каждой молекуле ее соседями. Поэтому молекулы перемещаются, переходя из равновесного положения занимаемого объема в один из соседних «свободных объемов». По теории Я.И. Френкеля [3] колеблющаяся в положении равновесия молекула под действием тепловых флуктуаций перемещается в «свободный объем» на расстояние порядка своего размера. Самые быстрые молекулы могут покидать поверхность жидкости (испарение). Время нахождения молекулы в положении равновесия между двумя скачками τ («время жизни») оценивают выражением

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1.5)$$

в котором $\tau_0 = 10^{-12}$ с – средний период колебаний молекул, E_a – энергия активации, T – температура, k – постоянная Больцмана.

Поступательное броуновское движение частиц жидкости может быть охарактеризовано по закону Эйнштейна:

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau, \quad (1.6)$$

где $\overline{\Delta x}$ – проекция смещения броуновской частицы на какую-либо координатную ось; D – коэффициент диффузии частицы, для сферических частиц

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (1.7)$$

η – динамическая вязкость жидкости; r – радиус частиц.

Вращательное броуновское движение частиц жидкости, возникающее под действием ударов соседних молекул жидкости по тому же закону:

$$\overline{\Delta\varphi^2} = 2D_{вр}\tau. \quad (1.8)$$

Здесь $\overline{\Delta\varphi}$ – среднее квадратичное угловое смещение частицы; $D_{вр} = \frac{kT}{8\pi\eta r^3}$ – коэффициент диффузии вращательного броуновского движения.

Оба простейших уравнения пригодны для описания движений броуновских частиц идеальных жидкостей. В настоящее время для описания броуновского движения истинных и коллоидных растворов предложено около десятка уравнений с использованием методов статистической физики и теории случайных процессов.

1.1.2. Жидкие системы

Физическая химия рассматривает огромный класс жидких систем: водные и неводные растворы, жидкие металлы и полупроводники, жидкие кристаллы, расплавы солей, дисперсные жидкие системы.

Водные и неводные растворы солей, оснований и кислот являются электролитами с ионной проводимостью [5]. *Водные растворы* заполняют большую часть пространства, биосферы, содержатся в клетках живых организмов, участвуют в биологических процессах, служат средой для органического и неорганического синтеза, используются в химической, фармацевтической, пищевой промышленности, электрохимических производствах и т. д. *В неводных растворах* в качестве растворителей выступают неорганические и органические одно- и многокомпонентные жидкости (исключая воду). Неводные растворы используют при механическом разделении веществ, получении чистых благородных металлов, изготовлении фармацевтических препаратов, химических источников тока, электролитических конденсаторов, в нанотехнологии и многих других сферах производств.

Расплавы – жидкости, находящиеся в метастабильном (относительно устойчивом) состоянии при температурах выше температуры плавления. Для них характерно наличие ближнего порядка в структуре и отсутствие дальнего порядка. Но в отличие от нормальных жидкостей расплавы содержат кристаллообразные группировки – кластеры и микрокристаллы, имеющие разную продолжительность жизни. В расплавах присутствуют свободные объемы: поры, дырки, дислокации. В многокомпонентных расплавах возможно образование неравновесных метастабильных состояний, генетически связанных со структурой исходных твердых фаз. В них

могут содержаться простые и комплексные ионы, недиссоциированные молекулы, макромолекулы, способные вступать в реакции комплексообразования, окисления-восстановления, сольватации и др. Различают металлические, ионные, полупроводниковые расплавы с ковалентными связями между атомами, органические с ван-дер-ваальсовыми связями. В зависимости от химической природы расплавляемого вещества выделяют расплавы солевые, оксидные, оксидно-силикатные (шлаковые), расплавы полимеров. Особыми свойствами обладают эвтектические расплавы. Физико-химические свойства расплавов чувствительно изменяются вблизи температуры фазовых переходов [6].

Расплавы металлов, обладающие повышенной теплопроводностью и теплоемкостью, применяют в качестве теплоносителей. Например, сплавы щелочных металлов используют для отвода теплоты в ядерных реакторах, сплавы Ga-In, имеющие низкие значения $T_{пл}$, используют в вакуумных затворах сосудов с высоким вакуумом. Расплавы полупроводников, в которых превалирует ковалентная связь, используют для изготовления термоэлементов и радиационно стойких высокотемпературных переключателей [7].

Оксидные расплавы – расплавы индивидуально подобранных оксидных композиций. Это удобная среда для проведения химических реакций (оксиды Pb, Bi, B, V, Mo) и для выращивания поликристаллов [6]. *Оксидно-силикатные расплавы* – расплавы шлаков, являющихся крупнотоннажным отходом металлургии. На использовании шлаковых расплавов основаны металлургические процессы [6, 8].

Эвтектические расплавы – вышеперечисленные расплавы, находящиеся в равновесии с двумя или более твердыми фазами. Эти составы являются предметом исследования материаловедения, металлургии, гетерогенного катализа и других наук [9, 10].

Расплавы полимеров – полимеры, переведенные в вязкотекучее состояние при нагревании выше температуры плавления или текучести. Течение расплава полимера в отличие от нормальной жидкости сопровождается обратимыми деформациями расплава и зависит от температуры, времени релаксации механических напряжений в расплаве [1]. Полимеры переводят в расплав при переработке в изделия, чтобы с помощью необратимых деформаций придать расплаву заданную форму.

1.1.3. Твердые системы

Кристаллы. В *кристаллических веществах* атомы расположены так, что образуют правильную трехмерную решетку – периодическую структу-

ру. Нарушения идеальной периодичности могут быть обусловлены химическими примесями, незаполненными (вакантными) атомными узлами, атомами внедрения (в промежутках между узлами), а также дислокациями. Во многих случаях подобными нарушениями или отклонениями от строгой периодичности существенным образом определяются физические свойства кристаллических твердых тел. Управляя концентрацией подобных дефектов или целенаправленно создавая их, можно получать «наперед заданные» свойства твердых тел. Такая технология играет первостепенную роль, например, в области полупроводниковой микроэлектроники [2].

Некристаллические материалы. Другой класс материалов, представляющий интерес для физики и химии твердого тела, – это *стеклообразные* или *аморфные материалы*. *Стеклообразное* состояние – конденсированное состояние, характеризуется отсутствием дальнего порядка, температурной областью размягчения вещества. Порядок в расположении атомов или молекул в стеклообразных веществах распространяется на короткие расстояния (5–10 Å), т. е. ближний порядок существует только в пределах первой–второй координационной сферы. Ближний порядок характерен и для жидкостей. Твердое тело в стеклообразном состоянии можно рассматривать как переохлажденную жидкость с очень высокой вязкостью 10^{13} – 10^{14} Па · с, изменяющейся вблизи температуры плавления на несколько порядков [1, 2].

Структура аморфных тел может быть охарактеризована радиальной функцией распределения атомов $4\pi nG(r)dr$, т. е. числом атомов в сферическом слое толщиной dr , находящемся на расстоянии r от выбранного атома. Аморфные структуры обычно образуются при быстром охлаждении расплава. В аморфном состоянии могут находиться металлы и сплавы, полупроводники и полимеры. Структура аморфных полимеров характеризуется ближним порядком в расположении звеньев или сегментов макромолекул, быстро исчезающим по мере их удаления друг от друга [1, 3]. Ближкое к аморфному *стеклообразное состояние* является метастабильным, способным при определенных внешних условиях «стареть», т. е. самопроизвольно переходить в устойчивое кристаллическое состояние (фазовый переход I рода).

К аморфным материалам относят твердые некристаллические металлы и их сплавы, полупроводники, магнетики, которые получают при очень быстром охлаждении расплава со скоростью 10^5 – 10^{10} К/с, конденсацией паров на холодной подложке в виде тонких пленок (наноструктур), электрохимическим осаждением, облучением кристаллических структур лазерными, ионными, нейтронными потоками (устройства электро-, радио-, компьютерной техники, преобразователи изображений и т. д.).

1.1.4. Дисперсные жидкие и твердые системы

Физическая химия поверхностных явлений и дисперсных систем рассматривает особую область растворов – *дисперсные жидкие и твердые системы*. Их относят к гетерогенным системам.

Дисперсные системы – это такие системы, в которых одно вещество (дисперсная фаза) распределено в другом (дисперсная среда непрерывная) в виде частиц различных размеров. Дисперсные системы можно охарактеризовать как образования из двух или большего числа фаз (тел), которые практически не смешиваются и не реагируют друг с другом химически.

Дисперсность (лат. *dispersus*) – рассеянный, рассыпанный. Понятие «дисперсность» распространяется на широкую область размеров тел: от 10^{-9} до 10^{-4} м. Дисперсность охватывает коллоидные (грубо- и высокодисперсные) состояния, в которых обычно существуют все реальные тела. Поэтому говорят о коллоидном состоянии как об особом состоянии материи. Дробя и измельчая твердое тело, мы непрерывно увеличиваем его суммарную поверхность, сохраняя неизменными его массу и объем. Иными словами, увеличиваем удельную поверхность, приходящуюся на единицу массы, которая может достигать сотен и даже тысяч $\text{м}^2/\text{г}$ [21].

Высокая дисперсность и огромная поверхность характерны не только для множества малых частиц, диспергированных в жидкой, твердой или газообразной средах, но и для тел, пронизанных тончайшими порами (почвы, грунты, горные породы, адсорбенты (поглотители), катализаторы, спрессованные порошки и т. д. (*связнодисперсные системы*)). Предельным состоянием этого класса дисперсных систем являются мембраны и гели, у которых матрица (сплошная пространственная сетка) окружает ячейки, заполненные газами или жидкостью. Размер таких «пор» приближается к молекулярным размерам. Наука изучает грубодисперсные системы (суспензии, эмульсии, порошки) с размерами частиц более 1 мкм (10^{-4} – 10^{-2} м) и высокодисперсные с размерами меньше 1 мкм ($< 10^{-3}$ м), то есть от 1 мкм до 1 нм. В современной науке понятие «наноразмерные частицы», т. е. частицы с размерами 1–100 нм, прочно связано с получением веществ, обладающих уникальными свойствами. В таком диапазоне радикально изменяются многие физические и химические свойства, образуются нанокластеры. В настоящее время в этой области науки накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал, поэтому ее стали рассматривать как отдельную науку о нанокластерах [22]. С данной наукой связаны высокие достижения в кибернетике, в компьютерных технологиях, в технологии получения новых материалов практически для всех областей техники, в медицине и т. д. [22].

Для высоко- или, как их часто называют, ультрадисперсных систем характерны два общих признака: гетерогенность и дисперсность [21]. *Гетерогенность*, или многофазность, выступает в высокодисперсных системах как признак, указывающий на наличие *поверхностного слоя* – важнейшего объекта исследований таких систем.

Дисперсность – второй признак ультрадисперсных систем. Дисперсность определяется размерами и геометрией частиц самой различной формы: сферической, цилиндрической, прямоугольной, а чаще неправильной. В общем виде раздробленность определяется размером тела по той оси, уменьшением которого она достигнута, т. е. наименьшим размером a , и часто характеризуется величиной, обратной размеру a , т. е. $D = 1/a$. Эта величина носит название дисперсности D . Величина a равна либо диаметру d сферических или волокнистых, либо длине l ребра кубических частиц, либо толщине h пленок.

Для характеристики дисперсных систем полезно ввести *не общепринятые в литературе определения*.

Числовая дисперсность N_D равна числу частиц дисперсной фазы $N_{d.ph}$ с характерным размером a заданной формы, которые можно плотно уложить в ряд на единице длины поверхности (в системе СИ – м).

Степень дисперсности $\alpha_{D_{N_{ph}}}$ – числовая доля частиц одного сорта $N_{d.ph}$ выбранной дисперсной фазы, находящихся в дисперсной системе, включающей одну или несколько дисперсных фаз (dispersed phase), и дисперсную среду (dispersion medium) с числом частиц $N_{d.med}$:

$$\alpha_{D_{N_{ph}}} = \frac{N_{d.ph}}{N_{d.ph} + N_{d.med}},$$

выражается в долях ($0 \div 1$) или процентах.

Аналогично для массовой $\alpha_{D_{m_{ph}}}$ доли частиц одного сорта с массой $m_{d.ph}$ выбранной дисперсной фазы:

$$\alpha_{D_{m_{ph}}} = \frac{m_{d.ph}}{m_{d.ph} + m_{d.med}}.$$

Определения необходимы для случая, когда дисперсные системы изучают методами, чувствительными только к числу частиц дисперсной фазы (коллигативные свойства дисперсных систем), например осмометрическим, изопиестическим и др., либо методами, чувствительными только к размеру частиц (светорассеяние, седиментационное ультрацентрифугирование) [23].

Понятие «диспергировать» означает уменьшать тело в размерах, измельчать. Численно дисперсность, как правило, выражают в виде отношения поверхности индивидуальной частицы s к ее объему V :

$$D_s = \frac{s}{V} = \frac{k_{sV}}{a}, \quad (1.9)$$

где $s = k_s a$; $V = k_V a^3$; k_s , k_V – коэффициенты формы, определяющие поверхность и объем через общий *характерный размер* частицы a ; $k_{sV} = \frac{k_s}{k_V}$ – поверхностно-объемный коэффициент формы; $\frac{s}{V}$ – поверхностно-объемное соотношение, в котором $s = 4\pi R_0^2 N^{2/3}$, $V = \frac{4}{3}(\pi R_0^3 N)$; R_0 – радиус атомов или молекул; N – их число в частице, кластере [33].

В простейшем случае, если частицы имеют сферическую форму, то $k_{sV} = 6$ близко к сферической.

При моделировании кристаллических структур частиц простейших форм (куб, октаэдр, кубооктаэдр, тетраэдр и др.) дисперсность выражают как отношение числа поверхностных атомов N_s к общему числу атомов N в структуре: $D_N = \frac{N_s}{N}$.

Простейшая модель – кристаллы твердой фазы, имеющие кубическую упаковку атомов, подобную упаковке ионов в минеральных кристаллах сильвинитовой руды (сильвин – KCl, галит – NaCl). Допустим, эти кубические кристаллы состоят из N атомов размера a . Если длина ребра куба l , а ее относительная длина $l_{\text{отн}} = \frac{l}{a}$, то для любого кубического кристалла $l_{\text{отн}} = N^{1/3}$. Атомы в объеме такого куба имеют по шесть ближайших соседей, т. е. *координационное число* (к.ч.) объемной решетки $N_v = 6$. Восемь поверхностных атомов в вершинах куба имеют «поверхностное» к.ч. $N_s = 3$; атомы, расположенные на гранях куба, $N_s = 5$ и на ребрах куба $N_s = 4$. Расчеты показывают, что число атомов на гранях куба $6(N^{1/3} - 2)^2$, а на ребрах $-12(N^{1/3} - 2)$. Отсюда

$$D = \frac{N_s}{N} = \frac{(6N^{2/3} - 12N^{1/3} + 8)}{N} = \frac{6}{N^{1/3}} - \frac{12}{N^{2/3}} + \frac{8}{N}. \quad (1.10)$$

Изменяя форму частиц при одном и том же объеме, можно регулировать соотношение $\frac{s}{V}$, т. е. изменять свойства поверхности. По мере приближения к сфере $\frac{s}{V} = \frac{6}{D}$ величина поверхности убывает. Отношение поверхности многогранника к поверхности сферы $s_{\text{мн}}/s_{\text{сф}}$ для тетраэдра $\approx 1,49$,

для куба $\approx 1,24$, для октаэдра $\approx 1,18$, для икосаэдра (с 20 треугольными гранями) $\approx 1,06$.

Модельными расчетами установлено, что при $N > 10^5 \div 10^6$ дисперсность $D_N \sim \frac{6}{N^{1/3}} \approx d_a D_s$. Здесь $d_a = a$ – размер атомов, образующих кристаллическую решетку.

С уменьшением размеров частиц менее 1 нм величина $D_N > 0,5$. Это означает, что большая доля атомов находится в таких структурах на поверхности частиц. Структуры, образованные такими частицами, называются *ультрадисперсными* или *кластерными*. Область размеров частиц 1÷100 нм называют наноразмерной, а материалы, образованные такими кластерами, – наноматериалами. В этой области вещество обладает особыми поверхностно-избыточными свойствами и одновременно свойствами объемной фазы, что приводит к его качественно новым физико-химическим свойствам. В этом и заключена уникальность свойств наносистем. Особенностью веществ в нанокристаллическом состоянии наносистем являются проявления в них эффектов размерного квантования, которые могут кардинально изменять свойства материалов. К тому же с позиций классической физики следует, что в результате уменьшения размеров частиц наблюдается увеличение удельной поверхности вещества $s_{уд}$, что ведет к увеличению вклада избыточной поверхностной энергии в общую свободную энергию системы. Свободная энергия кластеров G складывается из положительной поверхностной энергии G_s и отрицательной свободной объемной энергии G_v . Например, для кластера, образующегося из газовой фазы и включающего n атомов или молекул, поверхностная энергия [23]

$$G_s = 4\pi\sigma \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{2/3} n^{2/3}, \quad (1.11)$$

где σ – поверхностное натяжение (поверхностная энергия, Дж, на единицу площади, м²); s – площадь поверхности; v – объем атома или молекулы.

Допуская, что частицы в газовой фазе находятся в идеальном состоянии, т. е. не взаимодействуют между собой, свободную объемную энергию можно приближенно выразить в виде

$$G_v = -nk_B T \ln\left(\frac{p}{p_s}\right), \quad (1.12)$$

где k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура; p , p_s – давление пара и давление насыщенного пара при температуре T .

Следовательно, свободная энергия образования кластера

$$G = 4\pi\sigma \left(\frac{3v}{4\pi}\right)^{2/3} n^{2/3} - nk_B T \ln\left(\frac{p}{p_s}\right). \quad (1.13)$$

При условии $\frac{dG}{dn} = 0$ можно рассчитать минимальное число частиц в кластере n_{min} и минимальный размер кластера r_{min} :

$$n_{min} = \frac{32\pi\sigma^3 v^2}{\left(k_B T \ln\left(\frac{p}{p_s}\right)\right)^3}; \quad (1.14)$$

$$r_{min} = \frac{2\sigma v}{k_B T \ln\left(\frac{p}{p_s}\right)}. \quad (1.15)$$

Из уравнений (1.14) и (1.15) можно определить высоту энергетического барьера:

$$G^* = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3 \left(k_B T \ln\left(\frac{p}{p_s}\right)\right)^2}. \quad (1.16)$$

Увеличение относительного давления p/p_s ведет к снижению высоты энергетического барьера и, следовательно, к уменьшению r_{min} , т. е. критического размера кластера.

Из уравнений (1.15) и (1.16) видим, что для ультрадисперсных систем, кроме двух общих признаков (гетерогенность и дисперсность), добавляется важная характеристика – *удельная поверхность* $s_{y\partial}$. Удельная поверхность определяется отношением площади межфазной поверхности к объему тела: $s_{y\partial} = s/V$.

Гетерогенность, дисперсность и удельная поверхность связаны между собой: с уменьшением характеристического размера частиц a увеличиваются дисперсность D и удельная поверхность $s_{y\partial}$. При этом изменение дисперсности – количественной характеристики – может приводить к изменению ряда качественных характеристик веществ, что мы и наблюдаем у нанокластерных структур.

Дисперсные системы можно получить при условии взаимной нерастворимости диспергируемого вещества и дисперсионной среды. Дисперсные системы классифицируют по дисперсности, агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивности взаимодействия

между ними, отсутствию или образованию структур в дисперсных системах [21].

1.2. Элементы моделирования твердых тел

В физике твердого тела обычно принимают упрощенные модели твердого тела и затем проводят вычисления их физических свойств [8]. Модели должны быть достаточно простыми для возможности их теоретического описания и в то же время достаточно сложными для обладания исследуемыми свойствами. Например, для объяснения некоторых общих закономерностей электрической проводимости вполне подходит простая модель металла в виде системы положительных ионов, погруженных в газ подвижных электронов. Но крайне трудно построить подходящую физическую модель, которая позволила хотя бы качественно объяснить явление сверхпроводимости, открытое в 1911 г. голландским физиком Камерлинг-Оннесом [1].

Для изучения *кристаллического строения* химических соединений вместо термина «кристаллическая решетка» (например, кристаллическая решетка NaCl) используют термин «кристаллическая структура». Наука, описывающая геометрические свойства кристаллов и их классификацию на основе понятия симметрии, называется *кристаллография* [24]. Кристаллография отражает фундаментальный аспект физики и химии твердого тела.

Кристаллография поверхности представляет собой двумерный аналог кристаллографии объемных материалов, в котором рассматривается характер распределения атомов в различных плоскостях, формируемых атомами объемного кристалла [11].

1.2.1. Элементы моделирования поверхности твердых тел

Важным параметром, определяющим адсорбционную и каталитическую способность поверхности твердого тела, является структура поверхности, плотность и концентрация ненасыщенных связей, находящихся на ней атомов [11]. Однако для реальных твердых поверхностей с дефектами и неоднородностью проводить оценки и делать прогнозы исключительно сложно. Поэтому построение идеальных поверхностей для кристаллов носит чисто теоретический характер. И не только потому, что у реальных кристаллов масса дефектов: даже в идеальных структурах возникают поверхностные напряжения, вызванные тем, что поверхностные и объемные

атомы находятся в различных силовых полях. Это приводит к реконструкции поверхности [2, 11].

При моделировании реальных поверхностей [11] иногда ограничиваются правильными кристаллографическими многогранниками типа тетраэдра, куба, октаэдра, икосаэдра, додекаэдра и др. Правильные кристаллографические многогранники описывают лишь строго *регулярные упаковки*. Исследованиям *нерегулярных упаковок*, преимущественно сфер, посвящено множество работ. В монографии Б.В. Фенелона [11] с глубоким пониманием физико-химических основ формирования структуры твердой поверхности, в частности таких сложных систем, как пористые адсорбенты, выполнен обзор современных, прогрессивных подходов, используемых в моделировании пористых систем. В частности, подход на основе простых структурных элементов в виде полиэдров Вороного: многогранник, мозаика Вороного (рис. 1.1).

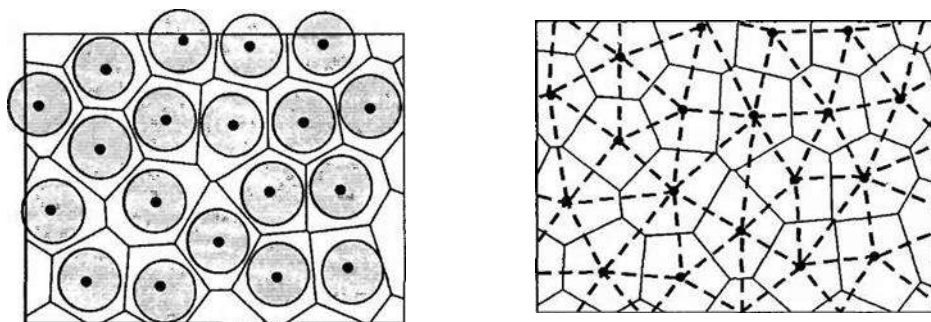


Рис. 1.1. Двумерная мозаика Вороного для произвольной упаковки одинаковых дисков с точками в центре (слева). Комплексное разбиение Вороного – Делоне (справа) для двумерного пространства (сплошные линии – мозаика Вороного, пунктирные – мозаика Делоне) [15]

Этот подход применим к регулярным и нерегулярным упаковкам частиц для проведения различных структурных, термодинамических, энергетических, механических и других расчетов.

В настоящее время на основе комплексного подхода Вороного – Делоне разработаны компьютерные программы для полного анализа структуры произвольных систем из перекрывающихся или неперекрывающихся шаров одинакового или разного размера, исследования проницаемости и маршрутов перемещения зондов разного размера [15], включая решение практических задач, задач ртутной порометрии [16].

Теория перколяции. Перколяция (от англ. percolation) – просачивание через лабиринт, что особенно характерно для сложного лабиринтного про-

странства пористых адсорбентов [17]. Теория описывает не сами связанные системы, а происходящие в них процессы. Однако описание процесса невозможно без характеристики системы. *Теория перколяции* – описание закономерностей процессов, происходящих в системах из большого числа случайно связанных друг с другом элементов. Практически любой процесс связан с преодолением разного рода барьеров, которые являются элементами системы. Теории перколяции предшествовали более простые решеточные модельные представления – простейшие типы регулярных 2D-решеток: *простая квадратная* (шахматная доска) с координационным числом $Z = 4$; *решетка Бете* с координационным числом $Z = 3$; *гексагональная решетка* с $Z = 3$; *звездчатая решетка* ($Z = 4$); *треугольная решетка* ($Z = 6$). В решеточных моделях пористое тело представляют в виде решетки узлов и связей. Под узлами чаще подразумевают расширения – полости или частицы разных размеров и формы, а под связями – не имеющие объема «окна» между полостями или контактные сечения между частицами разного размера и формы, или все с точностью наоборот [11]. Современное состояние теории перколяции позволяет решать три основных типа задач: задача связей, задача узлов и смешанная задача [17].

Детально теоретические основы и практические возможности теории перколяции рассмотрены в [13, 17].

Фрактальные поверхности. Фракталы (лат. *Fractus* – дробный, ломаный, т. е. часть (фракция) целого, доля) – геометрические объекты (линии, поверхности, пространственные тела), имеющие сильно изрезанную форму и обладающие свойством самоподобия. Впервые понятие фрактальной (дробной) размерности D_f в отличие от d – привычной нам евклидовой размерности ($d = 0$ – математическая точка, $d = 1$ – линия, $d = 2$ – плоскость, $d = 3$ – объемное пространство) появилось в 1919 г. в работе Феликса Хаусдорфа, но систематическое изучение фракталов начато именно Бенуа Мандельбротом в 1975 г. [18].

Самоподобие как *основная характеристика фрактала* означает, что он более или менее единообразно устроен в широком диапазоне масштабов. Так, при увеличении маленькие фрагменты фрактала получаются очень похожими на большие. В идеальном случае такое самоподобие приводит к тому, что фрактальный объект оказывается инвариантным относительно реального, т. е. предполагает неизменность основных геометрических особенностей фрактала при изменении масштаба. Для реального природного фрактала существует некоторый минимальный масштаб длины l_{min} , такой, что на расстояниях $l \gg l_{min}$ его основное свойство – *самоподобие* – пропадает. Поэтому реальные объекты имеют конечный размер, например: крона

дерева, снежинка, узоры на окнах в морозную пору, облака, пористые структуры твердых тел и т. д.

Прозондируем фрактальный объект целиком (d -мерными «шарами» радиуса l). Предположим, что нам потребовалось для этого не менее $N(l)$ шаров, и при достаточно малых l величина $D(l)$ меняется по степенному закону $N(l) \sim l^D$, то D – называется *хаусдорфной* [19] или *фрактальной размерностью* этого объекта. Формула будет эквивалентна соотношению $N = \left(\frac{R}{l}\right)^D$, используемому, например, для определения длины береговой линии изрезанного морского побережья. В логарифмическом виде формула выглядит так:

$$D = - \lim_{l \rightarrow 0} \frac{\ln N(l)}{\ln l}. \quad (1.17)$$

Это и есть общее определение фрактальной размерности D . Величина D является локальной характеристикой данного объекта.

Фрактальные характеристики имеют степенную зависимость, в которой показатель степени – дробное число. Для таких объектов ряд соотношений, установленных для привычных одно-, двух- или трехмерных систем, сохраняется в предположении, что их геометрическая размерность является дробным числом.

Анализ фрактальных систем показывает, что фрактальная размерность любых *линейных*, *поверхностных* и *объемных* форм может быть рассчитана по соответствующим уравнениям.

Для *периметра* L в довольно широком диапазоне изменений масштаба результаты измерений определяются уравнением

$$L(r) = L_0 r^{1-D}, \quad (1.18)$$

где L_0 и D – константы (здесь и далее мы заменили обозначение радиуса зонда (щупа), наиболее привычное – r).

Простые уравнения (1.17), (1.18) описывают периметр многих изъязвленных профилей, включая профили галактик, облаков, электронно-микроскопические изображения пористых тел или кластеров, образующихся в перколяционных исследованиях решеток. Причем значения параметра D изменяются в диапазоне $1 \leq D \leq 2$.

Для площади $s(r)$ аналогичные измерения изъязвленной поверхности с помощью щупов (зондов) разного размера r приводят к уравнению

$$s(r) = s_0 r^{2-D}, \quad (1.19)$$

согласно которому величина доступной поверхности $s(r)$ пропорциональна константе s_0 и радиусу зонда r в степени $(2 - D)$, причем значения D

могут изменяться от 2 (гладкие поверхности) до 3 (предельно изъязвленные поверхности). По аналогии получено выражение для доступных объемов $V(r)$:

$$V(r) = V_0 r^{3-D}, \quad (1.20)$$

где значения параметра D изменяются от 3 до 4.

В уравнениях (1.18)–(1.20) целое число в показателе степени соответствует обычной размерности объекта в рамках евклидовой геометрии: единица при измерении длины, 2 – при измерении поверхности и 3 – при измерении объема. Обозначая это число как евклидову размерность d_E , можно заметить, что в каждом случае пределы изменений фрактального параметра D_f связаны с обычной размерностью объекта d_E как

$$d_E < D_f < (d_E + 1) \quad (1.21)$$

или в общем виде

$$X_E(r) = X_0 r^{d_E - D_f}, \quad (1.22)$$

где X_E – соответствующий геометрический параметр; $X_0 > d_E$ – константа; D_f – фрактальная размерность объекта.

В результате периметр, поверхность и объем пористых тел связаны с размером щупа (зонда) дробным показателем D_f .

В ряде случаев фрактальные свойства проявляются и при измерении удельной поверхности адсорбентов. При этом выполняются соотношения, связывающие количество молекул в заполненном монослое n_m адсорбента или величину доступной поверхности s с величиной молекулярной площади адсорбата в монослое ω , м²/моль [11]:

$$n_m(\omega) = n_0 \omega^{\frac{2-D_f}{2}} \quad \text{или} \quad s(\omega) = s_0 \omega^{\frac{2-D_f}{2}}, \quad (1.23)$$

которые легко проверяются построением соответствующих графиков в логарифмических координатах. Один из них основан на исследовании адсорбции молекул разного размера на фрактальной поверхности адсорбента.

Адсорбционные методы позволяют выявить условия, при которых поверхность покрывается монослоем молекул, и измерить максимальное число адсорбированных молекул n_m . Тогда использование экспериментально измеренных значений $s_1(\omega)$ для молекул разного размера ω позволяет найти D_s . Для этого строится график зависимости $s(\omega)$ в координатах $\ln s(\omega) - \ln \omega$, тангенс угла наклона которого равен $\frac{2-D_f}{2}$, что и позволяет найти фрактальную размерность поверхности D_f .

Экспериментальные исследования показывают, что значения D_f для реально существующих поверхностей могут изменяться в широких пределах, вплоть до $d = 3$. То есть реально существуют поверхности (в основном у адсорбентов), размерность которых приближается к евклидовой размерности трехмерных объектов. Такие поверхности практически полностью заполняют пространство. Поверхности сколов или поверхности травления обладают меньшей фрактальной размерностью, которая обычно не превышает 2,5.

Ширина фрактальной поверхности $w(L)$ на некотором латеральном участке зависит от его размера L . Ширина поверхности $w(L)$ при этом определяется как среднеквадратичное отклонение профиля на длине [20]:

$$L: w(L) \propto \left\{ \left(\frac{1}{N_L} \right) \sum [h_{fj} - (h_f(L))]^2 \right\}^{1/2}, \quad (1.24)$$

где N_L – число точек на профиле длиной L ; h_{fj} – высота в точке j ; $h_f(L)$ – средняя высота профиля длиной L .

Для фрактальной поверхности $w(L)$ изменяется с ростом L по степенному закону $w(L) \propto L^\delta$. Показатель шероховатости δ в литературе [20] связывают с фрактальной размерностью соотношением $D_s = 3 - \delta$, что противоречит определению шероховатости δ , данному в (1.26), и размерности $d_E = 3$ (разность $d_E = 3$ и δ представляет собой разные по физическому смыслу характеристики).

В настоящее время фрактальная размерность используется исследователями в приложении ко многим системам, включая адсорбцию. Применение этого метода показало, что многие реальные объекты мультифрактальны, т. е. имеют разную фрактальную размерность для разных масштабных диапазонов. Метод фракталов используют для ограниченных диапазонов размеров, например для описания формы рыхлых кластеров. Размер кластера r , определяемый как радиус наименьшей сферы, в которую вписывается этот кластер, связан с числом частиц в кластере N и размером этих частиц r_0 соотношением [11]:

$$N = (1 - \varepsilon) \left(\frac{r}{r_{0,f}} \right), \quad (1.25)$$

где ε – пористость агрегата.

Фрактальный подход используется также для описания ряда геометрических свойств кластеров, образующихся при решении задач методами теории перколяции.

1.2.2. Неидеальность и неоднородность поверхности твердого тела

Известно, что получить идеальный объемный кристалл практически невозможно, как недостижима и идеальная поверхность.

Дефекты кристаллических структур. Поверхность кристаллической ионной решетки может иметь те же типы дефектов структуры, что и объем кристалла. Сохраняются аналоги дефектов Френкеля и Шоттки. *Дефекты Шоттки* получаются на идеальной кристаллической поверхности с вакансиями в узлах решетки, тогда как *дефекты Френкеля* возникают в результате смещения некоторых ионов (обычно катионов из-за их малого размера) в междоузлия рядом с вакансиями решетки. Если размеры анионов и катионов одинаковы, то в объеме кристалла преобладают дефекты Шоттки; если же катионы намного меньше, чем анионы, то образуются дефекты Френкеля, потому что малые ионы могут размещаться в междоузлиях [3]. Среди оксидов металлов распространенное явление – нестехиометричность. Обычно она присутствует в большинстве используемых материалов и даже может определять их свойства, полезные для одних процессов и вредные для других. Например, оксид титана (IV) часто находится в формах, обедненных кислородом; при этом установлено, что формула для обеих форм – рутила и анатаза – может быть $\text{TiO}_{1,9-2,0}$. Этого достаточно, чтобы дефекты Шоттки, находящиеся в объеме кристалла и, вероятно, на поверхности или достаточно близко от нее, локально изменили поверхностную энергию кристалла.

Причиной беспорядка в кристаллах является так же примесь постороннего иона в узлах решетки кристалла, даже если ион имеет тот же заряд, что и ион решетки, так как одинаково заряженные, но разные ионы отличаются друг от друга, как правило, размерами, поляризуемостью, т. е. имеют разную энергию взаимодействия в решетке. Например, замена Al^{3+} на Fe^{3+} в кристалле Al_2O_3 будет приводить к релаксации кристалла. Так же происходит и при замещении иона на поверхности. Если валентность постороннего иона отличается от валентности иона решетки, то эта ситуация напоминает нестехиометрические кристаллы.

Говоря о несовершенствах кристаллов, следует отметить явление, называемое дислокацией. *Дислокации (краевая и винтовая)* – концентрации точечных дефектов в кристаллической решетке [12, 25]. Они появляются в результате процессов зародышеобразования, роста кристалла, осаждения из раствора.

Поверхностная шероховатость. Поверхности твердых тел можно получить различными способами, например распиливанием, резанием,

скручиванием, полировкой или химической обработкой. Все эти методы делают поверхность в разной степени шероховатой. Количественная оценка шероховатости может быть дана с использованием двух параметров: один из них связан с амплитудой отклонений от среднего профиля поверхности, а второй – с увеличением площади из-за шероховатости [26]. На рис. 1.2 изображен XY – профиль реальной поверхности, а АВ представляет идеальную (молекулярно-гладкую) поверхность твердого тела равного объема. Поверхность АВ расположена так, чтобы «холмы» на XY (выше плоскости АВ) были бы равными по объему «долинам» на XY (ниже плоскости АВ). Отклонения точек поверхности от плоскости АВ могут быть выражены как среднееарифметическое (h_{cp}) или среднеквадратичное ($h_{с.к.о}$), многократно измеренные под микроскопом расстояния h_{max} .

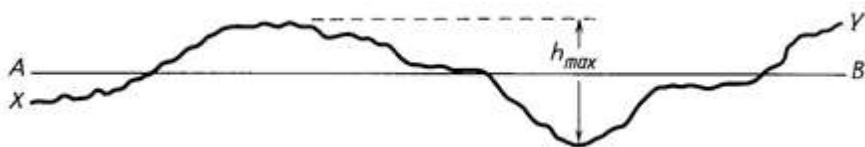


Рис. 1.2. Схема, выражающая шероховатость твердой поверхности. Линия XY – профиль поверхности, АВ – гипотетическая (идеальная) поверхность, h_{max} – наибольшее расстояние между «холмом» и «долиной» [26]

Для оценки шероховатости вводят так называемый *фактор шероховатости* δ , выражаемый отношением площадей, взятых по абсолютной величине, и идеальной s_{ideal} поверхности [26]:

$$\delta = \frac{|s_{real}|}{s_{ideal}} . \quad (1.26)$$

Точность определения δ зависит от числа и точности измерений.

Пористость. Пористость $\varepsilon = \frac{|V_{bulk}|}{V_{particle}}$ – характеристика материала как совокупная мера размеров и количества пор в твёрдом теле [13], где V_{bulk} – объем пор, $V_{particle}$ – объем гранул, зерен. Величина безразмерная – изменяется от 0 до 1; в % – от 0 до 100 %. Пористость определяется через плотность твердой фазы ρ по формуле

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{real}}{\rho_{ideal}} , \quad (1.27)$$

через число частиц n в единице объема (молярная концентрация)

$$\varepsilon = 1 - \frac{n_{real}}{n_{ideal}} \quad (1.27a)$$

или

$$\varepsilon = 1 - g \quad \text{или} \quad g = 1 - \varepsilon, \quad (1.276)$$

где ε – доля объема, занимаемая флюидом; $(1 - \varepsilon)$ – доля объема, занимаемая каркасом пористого тела; ρ_{real} – реальная (экспериментально измеренная, кажущаяся) плотность; ρ_{ideal} – истинная (идеальная, в отсутствие пор и дефектов) плотность материала, кг/м³; $n_{real} = \frac{m}{V}$ (m – масса образца с порами, кг; V – объем образца с порами, м³) – число частиц в образце с порами; n_{ideal} – число частиц в образце в отсутствие пор и дефектов (идеальная упаковка частиц).

Обратим внимание на $g = \frac{\rho_{real}}{\rho_{ideal}}$ в (1.27a). Это не что иное, как *фактор неидеальности* материала в реальном пористом теле, выраженный через массу частиц. Аналогично $g = \frac{n_{real}}{n_{ideal}}$ – фактор неидеальности материала в реальном пористом теле, выраженный через число частиц (1.27a). В формулах (1.276) g – обобщенный фактор неидеальности (GNF), введенный автором [14]: $g = (1 - \beta + \alpha)$, характеристика будет дана ниже.

Шероховатость поверхностей δ (при условии учета долей поверхностей, приходящихся на «холмы» и «долины»), связанная с отклонением от идеальности поверхности, будет давать свой вклад в величину пористости ε .

Пористость, включающая все виды дефектности твердого тела, – фактор неидеальности g твердого тела. Именно неидеальность структуры твердого тела, включая топологическую, важна для адсорбции: чем больше отклонение от идеальности, т. е. больше пористость, тем выше удельная поверхность твердого тела, о которой поговорим ниже.

Формальное различие шероховатости твердого тела с его пористостью в литературе [27] изображают в виде схемы, приведенной на рис. 1.3.



Шероховатость:

- глубина впадин меньше их ширины;
- имеется только внешняя поверхность



Пористость:

- глубина впадин больше их ширины;
- имеются внутренняя и внешняя поверхности

Рис. 1.3. Схема, иллюстрирующая различие между шероховатостью и пористостью [27]

Из схемы видно, что если глубина впадин меньше их ширины, то такую поверхность называют *шероховатой*. Если глубина впадин больше их ширины, то такую поверхность называют *пористой*. Поры удобно представлять в виде полых цилиндров, хотя на практике, как увидим позднее, все далеко не так: формы пор могут быть самыми разнообразными.

Твердые материалы типа кремнезема, оксида алюминия, активных углей и многие другие являются пористыми и обладают большой внутренней поверхностью. Система пор в таких материалах считается нерегулярной. Она состоит из крупных пор, связанных с межкристаллитным пространством и имеющих диаметр около 100 нм, мезопор с размером $2\div 50$ нм и микропор с размером частиц около и менее 2 нм (современную классификацию пор см. ниже).

1.2.3. Пористая структура адсорбентов

Избирательность и эффективность адсорбции во многом определяются структурой и природой пористых веществ, применяемых в качестве адсорбентов. Известно, что чем больше величина удельной поверхности пористого тела и ее доступность для адсорбирующихся или реагирующих молекул, тем выше степень и селективность сорбционного процесса или, например, каталитического превращения веществ в целевые продукты. В идеале активность пористых тел при адсорбции должна быть пропорциональна величине их удельной поверхности. Такое утверждение справедливо при допущении энергетической однородности поверхности пористого тела, равномерном распределении его активных центров по площади и равной силе их взаимодействия с молекулами адсорбата. Поскольку химическая природа поверхности реальных адсорбентов и катализаторов, приготовленных на их основе, характеризуется неоднородностью, то избирательность и эффективность работы этих адсорбентов и особенно катализаторов будут зависеть от распределения активных центров по их доступной поверхности. Зная величину удельной поверхности, ее природу и геометрическую характеристику, можно с некоторой вероятностью (не всегда с высокой) предвидеть адсорбционную и каталитическую активность поверхности. Предвидение адсорбционной и каталитической активности — одна из важнейших задач, стоящих перед исследователями.

Величина поверхности функционально связана с ее пористостью и является одной из основных, но не единственной характеристикой сорбционных и каталитических свойств твердого тела. Для оптимизации адсорбционного или каталитического процесса подбирают такую твердую пори-

стую структуру, чтобы в условиях эксперимента не возникало стерических затруднений для подвода реагентов внутрь пор и отвода продуктов реакции в объемную газовую фазу. Чтобы предсказать размер пор, необходимый для достижения ожидаемой активности твердого тела, следует создать модель его пористой структуры. Это уже проблемы синтеза адсорбентов или удачного выбора природных адсорбентов заданной структуры и пористости. Пористость ε как характеристика, связанная с неидеальностью структуры и морфологии материала, т.е. определяемая через фактор неидеальности твердого тела g [14, 23], характеризует не только геометрическую неоднородность поверхности твердого тела, но и определяет величину адсорбционного потенциала в тонких порах, от размеров которых, в свою очередь, зависит возможность проникновения внутрь не любых молекул адсорбата, а только тех, размер, форма и полярность которых допустимы. Решение научных и технологических проблем межфазовых процессов в значительной степени облегчается правильным выбором модели пористой структуры, определяемой, например, для глобулярных веществ в основном различием в упаковке первичных частиц (элементов). Поры в таких системах представляют зазоры между частицами скелета и зависят от формы, размера частиц и числа взаимных касаний [28].

Независимо от строения пористых систем большое значение имеет размер пор. Пористая структура твердого тела фактически определяет адсорбцию газов, паров и жидкостей. Реальные адсорбенты обычно обладают достаточно широким распределением пор по размерам.

Классификация по размерам пор (микро – менее 2 нм, мезо – 2÷50 нм и макропоры – 50÷200 нм) впервые предложена М.И. Дубининым [29], а затем им же уточнена в отношении микропористых систем: микропоры были подразделены на более тонкие *ультрамикропоры*, в которых адсорбционный потенциал повышен из-за близости стенок пор, и *супермикропоры*, имеющие промежуточный размер между ультрамикропорами и мезопорами. По классификации Дубинина [29], эффективные размеры микропор $r_{эф}$ соизмеримы с эффективными размерами сорбирующихся молекул. Область размеров (диаметров или ширины) микропор распределена на *ультрамикропоры* (собственно микропоры) до 1,2–1,4 нм и *супермикропоры* от 1,2–1,4 до 3,0–3,2 нм. Поры с эффективными размерами в интервале ($3,0-3,2 < r_{эф} < 100-200$ нм) выделены в класс *мезопор*. Классификация Дубинина была принята в форме рекомендации Международным союзом по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) [30].

Нижним пределом радиуса микропор считается значение 0,13 нм, отвечающее критическому диаметру молекулы He (0,26 нм), проникающей

практически во все пустоты твердого тела. Максимальный размер микропор по энергетическим расчетам дисперсионного взаимодействия зависит также от критического диаметра молекулы адсорбтива $d_{кр}$ и отвечает эквивалентному радиусу $r_{экв}$, равному $2,5 d_{кр}$ [31].

Уточненные границы линейных размеров мезопор, включающих переходные области, находятся в интервале от 1,5–1,6 до 100–200 нм [31], что соответствует пределу применимости уравнения капиллярной конденсации Томсона – Кельвина. Мезопоры обладают развитой удельной поверхностью, на которой последовательно протекают вначале мономолекулярная, а затем полимолекулярная адсорбция, завершаемая заполнением пор по механизму капиллярной конденсации. То же самое и для макропор, но для них вклад от всей полимолекулярной адсорбции мал по сравнению с величиной заполнения в центральной части вне действия поверхностных сил. Заметим, что макропоры выполняют важную функцию в транспорте молекул адсорбтива при их адсорбции в мезо- и микропорах адсорбента.

Предложенная классификация построена на основании адсорбционных измерений и различии механизмов сорбционных явлений, протекающих в отличающихся по размерам порах, в которых реализуется процесс капиллярной конденсации. При малых размерах преобладает поверхностный потенциал стенок, и заполнение микропор не зависит от величины межмолекулярного взаимодействия. Для широких пор поверхностным потенциалом можно пренебречь, и капиллярная конденсация в них практически ничем не отличается от конденсации в объемной фазе.

А.А. Фомкин [32], давая характеристику микропористым адсорбентам, делает следующие акценты:

- потенциальные барьеры на входах в микропоры в значительной степени экранируют влияние равновесной фазы и молекул в соседних полостях на адсорбированные молекулы в порах. Адсорбционное поле микропористого адсорбента навязывает адсорбированному веществу свою структуру и сильно его диспергирует. Например, в каждой полости активного угля или цеолита в среднем находится от нескольких молекул до десятков молекул. Эти особенности микропористой системы адсорбентов резко меняют свойства вещества, находящегося в адсорбированном состоянии;

- в процессе адсорбции микропористые адсорбенты являются не просто инертными носителями адсорбционного поля, они также активно участвуют в адсорбционном взаимодействии [33]. Внешне это проявляется в деформации адсорбента и изменении его упругоэластических свойств в зависимости от a -, p -, T -параметров состояния адсорбционной системы;

– распространение адсорбционных процессов в область высоких давлений привело к развитию термодинамики адсорбции, учитывающей не только неидеальность равновесной фазы, но и неинертность адсорбента. Анализ поведения термодинамических функций адсорбции в зависимости от a -, p -, T -параметров системы позволяет сделать выводы о состоянии и структуре адсорбированного вещества в микропорах;

– особенности свойств адсорбционных систем «микропористый адсорбент – адсорбат» особенно ярко проявляются в поведении изотерм и изостер адсорбции, адсорбционной деформации адсорбента, а также в поведении термодинамических функций адсорбционных систем, их зависимости от a -, p -, T -параметров состояния.

При изучении пористых тел вводят понятие «морфология» [11, 13]. Морфология (греч.) – наука (учение) о формах. Применительно к твердым телам четкого понятия морфологии не существует. Однако, исходя из приложения этого понятия к различным сферам науки (геологии, биологии и т. д.) и языка (в лингвистическом смысле), формируется следующее определение: *морфология – учение о формах и структуре значимых единиц, из которых состоит система*. Если под системой понимать пористое тело, то *морфология пористых тел изучает как внешнее строение пористой системы (форму, структуру в целом или его частей), так и внутреннее*.

Классификации, основанные на формах, предлагались в работах многих авторов. По геометрическому строению широко применяется классификация А.В. Киселева [13], предложившего в 1958 г. разделить все пористые тела на два основных класса: системы с корпускулярной и губчатой структурами. Пример простейшей корпускулярной системы – структура силикагеля, губчатой структуры – пемза, губка, пористые стекла и другие системы из пересекающихся полостей или капилляров простой или достаточно сложной формы. В пористом пространстве проще характеризовать размеры и морфологию каналов или полостей, чем выделять отдельные «частицы». Разделение пористых тел на корпускулярные и губчатые, по сути, базируется на простоте выделения характерных первичных элементов – частиц или пор, описания их морфологии и размеров.

Корпускулярные пористые тела – тела со слившимися или сросшимися частицами разной формы и размера с порами между этими частицами. В таких телах можно выделить первичные и, по возможности, вторичные частицы. *Губчатые пористые тела* – тела, представляющие собой сеть каналов и полостей различной формы и переменного сечения. В губчатых телах невозможно выделить первичные структуры.

Большинство пористых систем являются корпускулярными: адсорбенты и катализаторы, получаемые методами коллоидно-химического

осаждения и, практически, все кристаллические системы. Губчатые системы образуются, например, при удалении какого-либо компонента из многофазной системы. Если при таком удалении остающаяся фаза является кристаллической, то образуется корпускулярная структура или еще один тип смешанной корпускулярно-губчатой системы. В таких системах гранулы корпускулярного пористого тела пронизывают крупные поры – каналы губчатого строения. Исследования морфологии пористых тел позволяют понять природу пористости.

Твердый каркас и пористое пространство взаимосвязаны и образуют единую пористую систему. Поэтому корпускулярные модели могут быть обращены в губчатые и наоборот. Все зависит от доли корпускул β и доли пор ε в пористом теле, в сумме $\beta + \varepsilon = 1$. Это простое правило позволяет моделировать пористое тело либо как систему пор, либо как систему частиц. Выбор «точки отсчета» определяется условиями задачи или более простым способом описания системы. Часто пористое тело можно представить двумя взаимопроникающими лабиринтами, где лабиринт пор образует пористое пространство и занимает долю объема, равную ε , а лабиринт частиц образует каркас, который занимает долю объема

$$g = (1 - \varepsilon), \quad (1.28)$$

причем оба лабиринта имеют общую межфазную поверхность.

Глобулярная модель позволяет описать текстуру многих реальных пористых материалов, состоящих из аморфных первичных частиц. Это в первую очередь системы, получаемые методами коллоидно-химического осаждения. Наибольшее распространение имеют силикагель, аэросилы, аэрогели, алюмосиликатные катализаторы, из несиликатных систем – сажи. Можно указать грубодисперсные глобулярные системы – строительные материалы: песок, грунты, кирпич и пр.

Морфологическую систематизацию типичных пористых материалов по форме их первичных текстурных элементов развивал А.П. Карнаухов [13]. Им дополнительно выделены классы смешанных структур: *корпускулярно-губчатые*, когда в первичных частицах имеются тонкие поры губчатого строения; *губчато-корпускулярные* с отложением мелких частиц в крупных полостях губчатых систем. Также выделено шесть наиболее типичных форм частиц в корпускулярных системах: сферы или овалы, пластины, иглы или волокна, веретена, сплошные трубки и многогранники.

Несмотря на достоинства, классификация Киселева – Карнаухова требует расширения из-за невероятно обширного разнообразия морфологии пористых материалов.

Л.В. Радушкевич [34] для более общего статистического описания предложил классифицировать пористые среды по двум признакам: *механизму образования* или происхождения и *общему характеру текстуры*. По *механизму образования* выделены две основные группы: системы сложения и системы роста. *Системы сложения* образуются при случайном соединении (суммировании) первичных частиц или их агрегатов. Для непористых частиц это аналог корпускулярных систем А.В. Киселева. *Системы роста* – результат роста системы пор. Например, в процессах выгорания, растворения или ориентированного роста каркаса твердой фазы, происходящего, в частности, при образовании цеолитов, кораллов. Для систем роста часто характерна индивидуальная, почти неповторимая морфология. Детальное описание их текстуры связывают с механизмами образования, а системы сложения могут описываться общими статистическими закономерностями. Комбинации систем роста и сложения приводят к сложным системам.

Классификация по *системе сложения* связана с четко упорядоченной и разупорядоченной структурами и требует особых подходов. В.Б. Фенелонов в фундаментальной монографии [11], посвященной стремительно развивающейся области современной синергетики – физической химии формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов – предлагает дополнить классификацию Радушкевича [35] классификацией А.И. Китайгородского [36] по *степени упорядоченности систем* выделением двух классов моделей разупорядоченных сред: а) модели полного хаоса без какой-либо корреляции между положениями частиц; б) модели с наличием таких корреляций (табл. 1.1) [11].

Таблица 1.1

Классификация степени упорядоченности по Китайгородскому [36]

Тип порядка	Реализация
Порядок	Регулярная упаковка первичных элементов
Хаос	Отсутствие ближнего и дальнего порядков
Беспорядок в порядке	Дефекты в регулярной упаковке
Порядок в беспорядке	Наличие только ближнего порядка в упаковке

В моделях первого типа допускаются изолированные частицы и их произвольное взаимное внедрение (наложение) – класс типа хаотично расположенных сфер.

В моделях второго типа (модели аморфных тел и жидкостей), в которых наложение частиц не допускается, они соприкасаются или разделены зазором. Взаимное расположение атомов или частиц определяется корре-

ляционной функцией $W(R)$, которая устанавливает вероятность обнаружения частицы на заданном расстоянии R от центра какой-либо произвольно выбранной частицы. Схема определения функции $W(R)$ для случайной плотноупакованной системы из жестких монодисперсных сфер радиуса R_0 показана на рис. 1.4. Здесь произвольно выбранная частица выделена черным цветом, ее центр совмещен с началом координат. Вокруг этого центра описывают сферы возрастающего радиуса R .

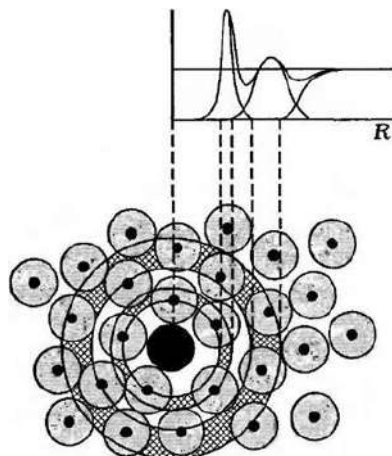


Рис. 1.4. Радиальная функция распределения случайной плотноупакованной системы одинаковых сфер $W(R)$ (вверху) и схема ее построения (внизу) [11]

Число частиц dN в сферическом слое толщиной dR , находящихся на расстоянии R от произвольно выбранной частицы,

$$dN = 4\pi R^2 \left(\frac{N}{V} \right) W(R) dR, \quad (1.29)$$

где N – суммарное число частиц в объеме V ; N/V – среднее число частиц в единице объема.

При $R < R_0$ $W(R) = 0$, но при $R > R_0$ растущая координационная сфера начинает пересекать соседние частицы, значения $W(R)$ увеличиваются, достигают некоторого максимума и начинают снижаться. С увеличением R эта ситуация повторяется с быстрым размытием максимумов функции $W(R)$. В пределе значения $W(R)$ пропорциональны средней плотности упаковки. Число достаточно резко выраженных максимумов обычно не больше трех, положения этих максимумов соответствуют средним расстояниям от центра выбранной частицы до первых, вторых и т. д. соседей. Зону первого максимума называют первой координационной сферой; площадь под этим максимумом пропорциональна координационному числу данной структуры, т. е. среднему числу ближайших соседей. Зону второго максимума называют второй координационной сферой; площадь под ним соответствует числу соседей второго уровня и т. д.

Общая характеристика газообразного и конденсированного состояния веществ (газ, растворы, полимеры, расплавы, кристаллические и аморфные структуры твердых тел, высокодисперсные системы с элементами моделирования поверхности этих веществ) требует краткого рассмотрения термодинамики межфазных процессов, в основе которых заложены *уравнения состояния веществ*. Краткое обращение к уравнениям состояния для разных агрегатных состояний вещества и рассмотрения их с позиций теории идеального газа проводится с целью получения *общего уравнения состояния для реальных газов и конденсированных систем*, включая плазменное состояние вещества.

1.3. Уравнения состояния газа, жидкости, твердого вещества и плазмы

Уравнение состояния – уравнение, связывающее между собой термодинамические (макроскопические) параметры системы: температуру T , давление p , объем V , химический потенциал μ и др. В рамках термодинамики невозможно получить уравнение для вычисления термодинамических параметров вещества, даже в случае простейшей термодинамической системы – идеального газа с постоянной теплоемкостью, т. е. совершенного газа, так как термодинамика дает лишь термодинамические тождества, связывающие одни термодинамические параметры рассматриваемой системы с другими. Так, тождество

$$dU(V, T = 0) = -p(V, T = 0)dV,$$

справедливое для любой системы, позволяет вычислить, например, ее внутреннюю энергию $dU(V)$ или давление $p(V)$ в случае, когда из нетермодинамических источников будет известна функция ее давления $p(V)$ или, наоборот, $dU(V)$ [1]. Поэтому для получения необходимой информации часто обращаются к статистической физике. В итоге термодинамические функции вещества оказываются выраженными через статистические понятия [1, 2, 20, 34].

1.3.1. Уравнения состояния идеального газа

В термодинамике идеальным газом назван газ, для которого точно выполняется эмпирическое уравнение Клапейрона – Менделеева. Уравнение многократно выводилось феминологическим и статистическим методами, исходя из основного уравнения кинетической теории идеального газа

$$p = \frac{1}{3} n m v^2, \quad (1.30)$$

в котором p – давление как макроскопический параметр, характеризующий газ в целом, выражено через среднее значение микроскопического параметра – квадрата скорости (v^2) отдельной молекулы, $\rho_g = N/V$ – среднее число молекул газа в единице объема (молярная концентрация или плотность частиц). Поскольку внутренняя энергия U идеального газа включает только кинетическую энергию хаотического теплового движения его молекул в состоянии термодинамического равновесия, то произведение pV представляет собой внутреннюю энергию U идеального газа из молекул с плотностью ρ_g :

$$pV = \frac{2}{3} U. \quad (1.31)$$

В статистической модели идеального газа произведение давления на объем равно (с точностью до множителя $2/3$) внутренней энергии. Поэтому основным уравнением состояния вещества считается *уравнение состояния идеального газа* (уравнения Менделеева – Клапейрона) – воображаемое состояние вещества, в котором $p \rightarrow 0$, а $V \rightarrow \infty$, межчастичные взаимодействия отсутствуют, а сами частицы рассматриваются как материальные точки, размеры которых бесконечно малы по сравнению с расстояниями между ними

$$pV = nRT, \quad (1.32)$$

где, как и ранее, p – давление, V – объем газа, $n = m/M$ – количество молей газа с массой m и молярной массой M , R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Уравнение содержит лишь одну константу $R = kN_A$ (k – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро), отнесенную к 1 моль газа и не зависящую от природы вещества. Заметим, что средняя энергия теплового движения моль вещества (RT) зависит только от температуры газа. При данной температуре средняя кинетическая энергия поступательного хаотического движения молекул не зависит от химического состава газа, массы молекул, давления, объема, занимаемого газом.

Уравнение состояния идеального газа может быть представлено и в форме

$$p = (\gamma - 1)\rho\varepsilon, \quad (1.33)$$

где $\gamma = c_p/c_v$ – коэффициент Пуассона; $c_p = \frac{5}{2}R$ – теплоемкость одноатомных газов при постоянном давлении; $c_v = \frac{3}{2}R$ – теплоёмкость при постоянном объёме; ρ – плотность газа; ε – внутренняя энергия единицы массы вещества.

Известно, что молекула одноатомного идеального газа, рассматриваемая как материальная точка, имеет три степени свободы. На каждую степень свободы в состоянии термодинамического равновесия в среднем приходится одна и та же энергия, равная $\frac{1}{2}kT$. Это важнейшее утверждение справедливо не только для газов, но и для теплового движения молекул жидкостей, твердых тел, ионов и электронов в плазме и даже для макроскопических тел, совершающих броуновское движение. Поэтому основные уравнения состояния для этих веществ выведены именно из уравнения состояния идеального газа.

Уравнение идеального газа дает безупречные результаты для газов при высоких разрежениях. При обычных температурах и атмосферном давлении наблюдаются отклонения на 1–4 %, а при высоких давлениях эти отклонения могут составлять несколько сотен процентов. Отличия в свойствах реального и идеального газов обусловлены силами притяжения между молекулами реальных газов и наличием определенного объема у каждой молекулы в отличие от бесконечно малых частиц идеального газа.

1.3.2. Уравнения состояния реальных газов

Ван-дер-Ваальс в 1873 г. ввел в уравнение состояния идеального газа поправки, учитывающие объем частиц и их взаимное притягивание. Уравнение Ван-дер-Ваальса (для одного моля газа) имеет вид

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT, \quad (1.34)$$

где a – поправка, учитывающая межмолекулярные взаимодействия; b – поправка, учитывающая собственный объем молекул в общем объеме газа. Величины a и b зависят от природы газа и приводятся в справочной литературе.

К настоящему времени для реальных газов предложено более сотни уравнений состояния: уравнения Дитеричи, Редриха – Квонга, Пенга – Робинсона и др. [37]. Точное описание поведения реального газа получают по уравнению состояния с вириальными коэффициентами Каммерлинг-Оннеса и Кизомы (1901 г.):

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B_2(T)}{V} + \frac{B_3(T)}{V^2} + \dots, \quad (1.35)$$

которое записывается как разложение фактора сжимаемости $Z = pV/RT$ по степеням обратного объема. Вириальные коэффициенты второй $B_2(T)$,

третий $B_3(T)$ и т. д. зависят только от температуры и описывают отклонения свойств реального газа от идеального при заданной температуре. Их вычисляют из опытных данных по зависимости $p-V$ для данной температуры. Кроме того, статистическая термодинамика позволяет теоретически рассчитывать вириальные коэффициенты, исходя из потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Второй вириальный коэффициент определяет парные взаимодействия двух близко расположенных молекул в газе, третий вириальный коэффициент определяется взаимодействием групп из трех молекул и т. д. Область применимости вириального разложения определяется *сходимостью ряда*. Обычно для газов малой и умеренной плотности ограничиваются определением второго и третьего вириальных коэффициентов.

1.3.3. Уравнения состояния жидкости

Исследование структуры и термодинамических свойств жидкостей наиболее успешно проводят с помощью *уравнения состояния Перкуса – Йевики* [38, 39], в котором молекулы жидкости представлены в виде твердых не взаимодействующих между собой шаров с диаметром d :

$$\frac{p}{nkT} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}, \quad (1.36)$$

где $\eta = (1/6)\pi n d^3$ – безразмерная плотность; n – число частиц в единице объёма.

При малых плотностях η уравнение переходит в уравнение состояния идеального газа $\frac{p}{nkT} = 1$, при больших плотностях $\eta \rightarrow \infty$ – в *уравнение состояния несжимаемой жидкости* ($V = \text{const}$) [38, 39].

Для твёрдых тел термическое уравнение состояния определяет зависимость модулей упругости от температуры и давления. Уравнение может быть получено на основании теории теплового движения в кристаллах, рассматривающей фононы (квант колебательного движения атомов кристалла) и их взаимодействие. Равновесное состояние твердого тела при абсолютном нуле температуры и нулевом давлении характеризуется взаимной компенсацией между атомными силами притяжения и отталкивания, а также минимумом потенциальной упругой энергии. При этих условиях атомы совершают так называемые нулевые колебания, с которыми связана энергия $\hbar \nu/2$, приходящаяся на одно нормальное колебание частоты ν . Если температура не слишком велика, то атомы твердого тела в основном совершают колебания вокруг своих положений равновесия. Хо-

лодные составляющие энергии не зависят от температуры и характеризуют только упругое взаимодействие атомов материала. Перемещение атомов в вакантные узлы или междуузлия связано с преодолением потенциальных барьеров. При сжатии вследствие возрастания сил отталкивания высоты потенциальных барьеров также резко возрастают. Свободные перемещения частиц при этом еще больше затрудняются, и их движение остается ограниченным пространством своих ячеек. В этих условиях оно сохраняет свойство гармонических колебаний в широком температурном интервале, включающем и состояния, возникающие при ударном сжатии «сплошных» образцов.

1.3.4. Уравнения состояния твердого тела

Общее уравнение состояния для твёрдых тел не получено. Поэтому изучение структуры и термодинамических свойств твердых тел часто проводят по *уравнениям состояния для твердых веществ* в приближениях Эйнштейна, Дебая, Грюнайзена.

Полуэмпирическое уравнение состояния твердого тела Мелвин Хьюза – Эйнштейна [40] представляют в виде функциональной зависимости сжимаемости pV/RT от табличных и экспериментально найденных характеристик исследуемого твердого тела, таких как $u_0 = -q$ – теплота возгонки, a_0 – межатомное расстояние при $T = 0$, m, n – опытные параметры (например, для ксенона $m = 6, n = 11$):

$$\frac{pV}{RT} = f(u_0, a_0, n, m).$$

В развернутом виде

$$\begin{aligned} \frac{pV}{kT} = & \frac{1}{2} \frac{(n+2)(n-1) \left(\frac{a_0}{a}\right)^{n+3} - (m+2)(m-1) \left(\frac{a_0}{a}\right)^{m+3}}{\left[(n-1) \left(\frac{a_0}{a}\right)^n - (m-n) \left(\frac{a_0}{a}\right)^m\right]} + \\ & + \frac{mnu_0}{3(m-n)kT} \left[\left(\frac{a_0}{a}\right)^{n+3} - \left(\frac{a_0}{a}\right)^{m+3} \right], \\ u = & \frac{u_0}{m-n} \left[m \left(\frac{a_0}{a}\right)^n - n \left(\frac{a_0}{a}\right)^m \right]. \end{aligned} \quad (1.37)$$

Уравнение достаточно верно предсказывает поведение зависимости $pV/RT = f(u_0, a_0, n, m)$ в кристаллических структурах. Но исследователи чаще обращаются к достаточно универсальному уравнению состояния Ми – Грюнайзена [41].

Уравнения состояния Ми – Грюнайзена [41] – уравнения состояния конденсированных сред для давления p и внутренней энергии U , выраженные как сумма потенциальной (p_p , U_p) и тепловой (p_T , U_T) составляющих в зависимости от удельного объема V (или плотности ρ) и температуры T : $p(V, T) = p_p(V) + p_T(V, T)$, $U(V, T) = U_p(V) + U_T(V, T)$. При больших давлениях и температурах давление p принято представлять в конденсированном веществе в виде суммы «холодной» и «тепловой» компонент:

$$p = p_0 + p_T. \quad (1.38)$$

Холодная компонента, часто называемая «холодной кривой», обусловлена деформированием кристаллической решетки, а вторая – тепловыми колебаниями атомов, т. е. холодное давление зависит только от объема, а тепловое – от объема и тепловой энергии E_T :

$$p = p_0(V) + p_T(V, E_T) = \frac{\Gamma(V)}{V} E_T. \quad (1.39)$$

Тепловая энергия – часть внутренней энергии твердого тела, обусловленная тепловым движением атомов. В первом приближении тепловая энергия равна cVT . На практике часто предполагается линейная связь теплового давления и тепловой энергии:

$$p = p_0(V) + \frac{\Gamma(V)E_T}{V}. \quad (1.40)$$

Уравнение называют уравнением состояния Ми – Грюнайзена, а функцию $\Gamma(V)$ – функцией Грюнайзена. Значение Γ_0 функции Грюнайзена в недеформированном состоянии тела называют коэффициентом Грюнайзена:

$$\Gamma_0 = \Gamma(V_0). \quad (1.41)$$

Уравнение состояния для кристаллов простой структуры

$$p_0 = \frac{1}{2} V_0 d\theta^d \sum_{k=1}^n N_k \Phi k A_k^2; \\ \Gamma = \sum N_k \frac{(d+2)\Phi'_k A_k^2 + 2\Phi''_k A_k^4}{d \sum_{k=1}^n N_k (d\Phi_k + 2\Phi'_k A_k^2)}, \quad (1.42)$$

где k – номер координационной сферы; n – их число; N_k – число атомов на k -й координационной сфере; $A_k = \rho k R \theta$ – радиус координационной сферы; $\rho k = A_k/A_1$ – безразмерные константы решетки; R – радиус первой координационной сферы в отсчетном положении; $\theta = h\nu/k$ – температура Дебая; h – постоянная Планка; ν – максимальная частота колебаний атомов твердого тела; k – постоянная Больцмана; $\Phi(n)k = \Phi(n)(A_2 k)$.

Холодная кривая может быть рассчитана в различных приближениях.

- Холодная кривая для потенциала Леннард-Джонса:

$$\Pi(r) = D \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right], \quad p_0 = \frac{6MD}{dV_0 \theta^d (\theta^{-12} - \theta^{-6})}; \quad (1.43)$$

- Холодная кривая для потенциала Ми:

$$\Pi(r) = \frac{D}{(n-m) \left[m \left(\frac{a}{r} \right)^n - n \left(\frac{a}{r} \right)^m \right]},$$

$$p_0 = \frac{mnMD}{2d(n-m)V_0 \theta^d (\theta^{-n} - \theta^{-m})}; \quad (1.44)$$

- Холодная кривая для потенциала Морзе:

$$\Pi(r) = D [e^{2\alpha(a-r)} - 2e^{\alpha(a-r)}],$$

$$p_0 = \frac{\alpha a MD}{dV_0 \theta^{d-1} (e^{2\alpha a(1-\theta)} - e^{\alpha a(1-\theta)})}. \quad (1.45)$$

Здесь D – энергия связи; a – длина связи; α – параметр, характеризующий ширину потенциальной ямы; m, n – параметры потенциала Ми.

Коэффициент Грюнайзена для потенциалов Леннард-Джонса, Ми, Морзе. Выражение параметра Грюнайзена для идеальных кристаллов с парными взаимодействиями в пространстве размерности d имеет вид

$$\Gamma_0 = -\frac{1}{2} d (\Pi'''(a) a^2) + \frac{(d-1) [\Pi''(a) a - \Pi'(a)]}{\Pi''(a) a + (d-1) \Pi'(a)}, \quad (1.46)$$

где Π – потенциал межатомного взаимодействия; a – равновесное расстояние; d – размерность пространства.

Связь параметра Грюнайзена с параметрами потенциалов Леннард-Джонса, Ми и Морзе представлена в табл.1.2.

Таблица 1.2

Потенциалы Леннард-Джонса, Ми, Морзе для различных кристаллических решеток

Решетка	Размерность пространства	Потенциал Леннард-Джонса	Потенциал Ми	Потенциал Морзе
Цепочка	$d = 1$	$10^{1/2}$	$(m + n + 3)/2$	$3\alpha a/2$
Треугольная решетка	$d = 2$	5	$(m + n + 2)/4$	$(3\alpha a - 1)/4$
ГЦК, ОЦК	$d = 3$	$19/6$	$n + m + 16$	$3\alpha a - 26$
«Гиперрешетка»	$d = \infty$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2$
Общая формула	d	$11/d - 1/2$	$(m+n+4)/2d - 1/2$	$3\alpha a + 1/2d - 1/2$

В случае учета только взаимодействий между ближайшими соседями функция Грюнайзена в различных приближениях приобретает следующий вид:

- функция Грюнайзена для потенциала Леннард-Джонса

$$\Gamma = 1d^4(8 - d)\theta^6 - 7(14 - d)(8 - d)\theta^6 - (14 - d); \quad (1.47)$$

- функция Грюнайзена для потенциала Ми

$$\Gamma = 12d(n + 2)(n - d + 2)\theta m - n - (m + 2)(m - d + 2)(n - d + 2)\theta m - n - (m - d + 2); \quad (1.48)$$

- функция Грюнайзена для потенциала Морзе

$$\Gamma = 12de\alpha\alpha(1 - \theta)(4\alpha_2\alpha_2\theta^2 - 2d_1\alpha\alpha\theta - d_1) - (\alpha_2\alpha_2\theta_2 - d_1\alpha\alpha\theta - d_1)e\alpha\alpha(1 - \theta)(2\alpha\alpha\theta - d_1) - (\alpha\alpha\theta - d_1);$$

$$d_1 = d - 1, \quad \theta = \frac{(V/V_0)_1}{d}. \quad (1.49)$$

Уравнение Ми – Грюнайзена используется для решения термомеханических задач: при определении эффектов ударной волны, при термическом расширении твёрдых тел, быстром нагревании материалов при поглощении ядерного излучения и др.

1.3.5. Уравнение состояния в космологической модели (плазма) – ультрарелятивистское уравнение состояния

Плазма – частично или полностью ионизированный газ с одинаковыми плотностями положительных и отрицательных зарядов. Подавляющая часть вещества Вселенной находится в состоянии плазмы, поэтому это состояние астрофизики выразили в виде *уравнения состояния вещества Вселенной* (подобно уравнению состояния идеального газа) – космологической модели. В этой модели рассматривается зависимость $p(\varepsilon)$ – давления от массовой плотности энергии среды: $\rho = \frac{m}{V}$. Во фридмановской теории тяготение создается не только плотностью вещества, но и давлением среды p [42,43]. Плотность эффективной гравитирующей энергии $\varepsilon_G = \varepsilon + 3p$, где $\varepsilon = \rho c^2$ – плотность энергии среды, c – скорость света, а уравнение состояния выражено через давление:

$$p = -\omega\varepsilon \quad \text{или} \quad p = -\omega\rho c^2. \quad (1.50)$$

Подставляя $\rho = \frac{m}{V}$, приходим к уравнению состояния реального «газа» Вселенной*

$$pV_U = -\omega mc^2, \quad (1.51)$$

где ω – безразмерный параметр в виде отношения давления к плотности энергии, который аналогичен фактору сжимаемости Z в уравнении состояния идеального газа (см. (1.68а,б), где тепловая энергия RT заменена на эйнштейновскую энергию mc^2). Знак «–» в уравнении выбран условно (логичнее общепринятый в классической физике для расширяющейся системы знак «+») и, по мнению астрофизиков, означает, что Вселенная (*Universe*) в объеме V_U расширяется, и темп ее расширения определяется *темной материей*, создающей отрицательное давление.

Поскольку Вселенная это система разных сред, то параметру ω в космологии в зависимости от среды приписывают различные значения [42, 43]. Если считать плотность среды величиной положительной, то рассматриваются возможные типы сред для различных значений ω :

$\omega < -1$ – среда с отрицательной гравитацией, большей (по модулю), чем у вакуума (*фантомная энергия*, призрачная энергия). Плотность такой среды со временем увеличивается, отрицательная гравитация возрастает, скорость звука выше скорости света c и через конечное время станет бесконечной, во Вселенной произойдет *Большой разрыв*;

$\omega = -1$ – среда с отрицательной гравитацией (*вакуум*). Вакуум рассматривается как формы энергии ε_A с постоянной плотностью, независимо от системы отсчёта, т. е. $\varepsilon_G = \varepsilon_A$; ε_A входит в космологическую постоянную $\Lambda = \frac{8\pi G}{c^4} \varepsilon_A$. В уравнении Эйнштейна энергия вакуума описывается космологической постоянной. Плотность энергии вакуума во Вселенной $\Omega_A = 0,728 \pm 0,015 \cdot \rho_c$, где ρ_c – критическая плотность Вселенной;

Средняя плотность Вселенной $\rho = \rho_c$. Барионная (доступная прямым наблюдениям) материя делает в эту плотность вклад $4,54 \pm 0,01$ %, темная материя – 22,6 % и темная энергия – 73 %. Значение критической плотности $\rho_c = 3H^2/8\pi G$ зависит от значения постоянной Хаббла $H = 70,4 \pm 2,5$ (км/с)/Мпк = $2,282 \cdot 10^{-18} \text{ с}^{-1}$, $\rho_c = 9,31 \cdot 10^{-27} \text{ кг/м}^3$, или $5,20 \cdot 10^{-6} \text{ ГэВ/см}^3$, и гравитационной постоянной $G = 6,67408(31) \cdot 10^{-11} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{кг}^{-1}$, или $\text{Н} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-2}$.

$-1 < \omega < -\frac{1}{3}$ – среда с отрицательной гравитацией ниже, чем у вакуума (*квинтэссенция*). Только при $\omega < -\frac{1}{3}$ существует отрицательная гравитация, поэтому только при таком условии происходит ускорение расширения Вселенной, то есть природа темной энергии – либо вакуум, либо фантомная энергия, либо квинтэссенция;

$\omega < -\frac{1}{3}$ – среда в отсутствие гравитации;

$-\frac{1}{3} < \omega < -1$ – среда, в которой гравитация ниже, чем у пыли;

$\omega = 0$ – пыль – обычная барионная материя, которую мы всегда наблюдаем, и холодная темная материя (давление среды отсутствует, $p = 0$, а $\varepsilon_G = \varepsilon_m$);

$0 < \omega < \frac{1}{3}$ – среда, в которой гравитация выше, чем у пыли, но ниже, чем у излучения;

$\omega = \frac{1}{3}$ – ультрарелятивистская среда (излучение, фотоны и др. ультрарелятивистские частицы), когда температура (выраженная в энергетических единицах) значительно превосходит массы частиц. Вселенная в состоянии, близком к временному промежутку от планковской эпохи до эпохи рекомбинации;

$\frac{1}{3} < \omega$ – среда, в которой гравитация выше, чем у излучения;

$\omega = < 1$ – среда, в которой скорость звука выше скорости света.

1.3.6. Уравнения состояния адсорбционного слоя

Поверхностные процессы, связанные с взаимодействием контактирующих фаз, называют *поверхностными явлениями*. Поверхностные явления вызваны тем, что на *межфазных границах* в тонких поверхностных слоях атомы и молекулы образуют из-за различия связей в сопряженных фазах особую структуру, отличающуюся от структур в объемах фаз. *Поверхностный слой* – неоднородный тонкий слой, разделяющий объемные фазы и обладающий конечной толщиной и объемом. Условием существования межфазной поверхности является наличие твердой или жидкой фазы, причем их объемная структура существенно влияет на свойства поверхностного слоя. В дисперсных системах более инертная фаза определяет форму и строение поверхностного слоя. Для систем ж-г и г-ж структурообразующей является жидкая фаза, для других типов систем – твердая фаза.

Основное условие стабильности существования поверхности раздела между фазами является положительное значение свободной энергии образования поверхности ($\Delta G_s > 0$). Для $\Delta G_s \leq 0$ случайные флуктуации приводят к разрушению межфазового слоя в результате естественного диспергирования одной из фаз внутри другой. Примеры тому – отсутствие границы раздела между разреженными газами (воздух), смешивающимися жидкостями (этанол – вода), расплавы различных металлов. Несмешивающиеся жидкости так же можно диспергировать и превратить в устойчи-

вую эмульсию, если между ними окажется дифильное вещество – поверхностно активное вещество (ПАВ), способное уменьшить ΔG_s до значений, близких к нулю.

Изменение свободной энергии, отнесенное к изменению площади поверхности раздела фаз Δs , будет эквивалентно коэффициенту поверхностного натяжения

$$\sigma = \frac{\Delta G_s}{\Delta s}, \quad (1.52)$$

измеряемому в системе СИ в Дж/м².

В записи

$$\Delta G_s = \sigma \Delta s \quad (1.53)$$

видно, что σ выступает в роли коэффициента пропорциональности между ΔG_s и Δs . Это означает, что, увеличивая поверхность Δs жидкости или твердого тела, молекулы поверхностного слоя будут совершать работу против сил, действующих внутри жидкости или твердого тела. Работа, совершаемая над жидкостью или твердым телом при постоянной температуре, полностью совпадает с изменением их свободной поверхностной энергии. Из (1.52) следует, что коэффициент поверхностного натяжения представляет собой свободную энергию единицы площади поверхности. На классическом примере мыльной пленки (водный раствор ПАВ), помещенной в кольцо и выдуваемой из кольца в виде пузырей, легко доказывается, что σ мыльного раствора, находящегося в кольце, определяется силой ΔF , действующей на единицу длины Δl , т. е. размерность σ – Н/м. Для каждой жидкости или твердого тела σ является основной характеристикой их поверхности. При исследовании растворов на поверхности жидкой фазы за нулевой уровень принимают избыточное содержание растворителя, и тогда поверхностный избыток Γ_i i -го компонента по отношению к растворителю, т. е. к нулевому уровню, определяют, используя уравнение Гиббса

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.54)$$

где μ – химический потенциал (определение μ будет дано ниже).

Для двухкомпонентной системы, подставляя в (1.54) выражение химического потенциала через активность компонента ($a = \gamma c$): $\mu = RT \ln a$, получают уравнение, широко используемое при исследовании адсорбции в изобарно-изотермических условиях из растворов ПАВ [2]:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \left(\frac{d\sigma}{da} \right)_{p,T} \text{ или } \Gamma \cong -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c,T}. \quad (1.55)$$

Величину Γ рассчитывают по уравнению (1.55) из экспериментальной изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(a)$ или в менее строгой форме $\sigma = f(c)$, предварительно определяя величины поверхностной активности $d\sigma/da$ или $d\sigma/dc$ (например, графически), где $a = \gamma c$ – активность, γ – коэффициент активности, c – молярная концентрация.

При исследовании адсорбции Γ на жидких поверхностях удобно измеряемым параметром является величина поверхностного натяжения σ , и, следовательно, величина двумерного давления π , определяемая как

$$\pi = \sigma - \sigma_0 = \int \Gamma_i d\mu_i = RT \int \Gamma_i d(\ln c) \quad (1.56)$$

при условии, что начальная концентрация $c_0 = 0$ (σ_0 – поверхностное натяжение чистого растворителя). Для твердых и для жидких поверхностей при адсорбции газов концентрацию c заменяют на давление p . Из уравнения (1.56) следует, что при положительной адсорбции величина π отрицательна, что создает условия для самопроизвольного распределения адсорбированных молекул по поверхности, достигающего со временем состояния термодинамического равновесия.

При исследовании адсорбции на твердых поверхностях также можно измерять избыточные и полные величины адсорбции, а двумерное давление рассчитывать по уравнению Гиббса:

$$\pi = RT \int_0^p \Gamma d(\ln p) \quad (1.56a)$$

В гомогенных системах (разбавленные растворы неэлектролитов) взаимодействие между молекулами растворенного вещества несущественно. В таких растворах выполняется закон Генри, и зависимость поверхностного натяжения от концентрации линейная:

$$\sigma = \sigma_0 - bc \text{ или } \pi = bc. \quad (1.57)$$

Согласно уравнению Гиббса (1.55),

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\Gamma RT}{c}. \quad (1.58)$$

Как следует из уравнений (1.55)–(1.57), $\partial\sigma/\partial c$ равно b , и уравнение (1.58) принимает вид

$$\pi = \Gamma RT \text{ или } \pi\omega = RT, \quad (1.59)$$

где ω – площадь, приходящаяся на моль растворенного вещества; ω_0 – площадь, приходящаяся на одну молекулу,

и тогда

$$\pi\omega_0 = kT. \quad (1.59a)$$

Уравнение (1.59), (1.59a) – полный аналог *уравнения состояния идеального газа* $pV = nRT$, и, очевидно, в разбавленных растворах пленка адсорбированного вещества подчиняется уравнению состояния двумерного идеального газа.

Если использовать уравнения (1.59), (1.59a) для концентрированных растворов, то можно сделать поправку на размер самих молекул [1]. Тогда это двумерное уравнение примет вид

$$\pi(\omega - \omega_0) = nRT, \quad (1.60)$$

где ω_0 – исключенная площадь в расчете на один моль растворенного вещества; n – количество молей адсорбата.

Одной из форм уравнения Менделеева – Клапейрона является уравнение для осмотического давления π_{os} :

$$\pi_{os}V = nRT. \quad (1.61)$$

Напомним, что осмотическое давление обычного раствора – это давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы давление паров растворителя увеличилось до давления паров чистого растворителя. Тогда для двумерного аналога

$$\pi_{os,s}V_s = nRT \text{ или } \pi_{os,s} = c_{m,s}RT, \quad (1.62)$$

где $\pi_{os,s}$ – осмотическое давление в поверхностном слое; V_s – объем самого адсорбционного слоя; $c_{m,s}$ – молярная концентрация вещества в поверхностном слое.

Если толщина этого слоя h_s известна, то давление π в пленке равно произведению осмотического давления $\pi_{os,s}$, приложенного к полупроницаемому барьеру (мембране) на h_s . Если вести эксперимент с разбавленными растворами (например, методом Вильгельми по σ или на весах Ленгмюра по π [12]), то, получая изотерму $\pi_{os} = f(c_m)$, можно приближенно оценивать молярную массу вещества, распределяемого в поверхностном слое.

Естественно, применяя уравнение Ван-дер-Ваальса для гомогенных систем и заменяя в нем объемное давление p на поверхностное π , а объем V – на величину поверхности ω , то получим полный двумерный аналог

уравнения Ван-дер-Ваальса, в котором учитывается собственная площадка молекул (исключенная площадь), и

$$\left(\pi + \frac{a}{\omega^2}\right)(\omega - \omega_0) = RT \quad (1.63a)$$

или

$$\pi = \frac{RT}{b\theta(1 - \theta)} - \frac{a\theta^2}{b^2}, \quad (1.63б)$$

где a – константа дальнего действующего двумерного притяжения адсорбат – адсорбат; $\omega = 1/\Gamma$ – средняя площадь поверхности, занимаемая одной адсорбированной молекулой; $b = 1/\Gamma_m$ – константа отталкивания, равная площади ω_0 , занимаемой молекулой в предельно заполненном монослое $\omega \rightarrow \omega_0$, $(\omega - \omega_0)$ – площадь поверхности, не занятой молекулами адсорбата; $\theta = \Gamma/\Gamma_m = b/\omega$ (Γ и Γ_m – соответственно поверхностная концентрация молекул адсорбата и «емкость» монослоя).

Из краткого рассмотрения уравнений состояния для газов, конденсированных систем (жидкость, твердое тело, плазма) и адсорбционного слоя следует, что все они могут быть получены в сочетании *методов* феноменологической *термодинамики и статистической физики*, описывающих процессы в макроскопических системах. Общим для газовых и конденсированных систем является выведение уравнений состояния для них из единственного строго теоретически и экспериментально обоснованного *уравнения состояния идеального газа*, пригодного только при исследовании идеальных систем. Для реальных газов и конденсированных систем в каждом конкретном случае требуется вводить соответствующие поправки, связанные с межчастичными взаимодействиями, размерами частиц, структурами, фазовым состоянием веществ и т. д. Поэтому с каждым годом количество публикаций, посвященных модифицированным и новым уравнениям состояния, растет, и их общее количество исчисляется несколькими сотнями.

Автор настоящей книги предлагает на рассмотрение читателей общее уравнение состояния для реальных газов и конденсированных систем, включая дисперсные системы на основе уравнения состояния идеального газа с обобщенным множителем (фактором), отслеживающим любые отклонения от идеальности в поведении исследуемых систем [23]. Включение обобщенного фактора неидеальности систем (GNFS) в уравнение состояния коснется не только уравнения состояния, но и многих классических уравнений естествознания, в том числе уравнения адсорбции.

1.4. Фактор неидеальности в классических уравнениях для реальных газов и конденсированных систем

Понятие «идеальность» в естественных науках связано с построением модельных конструкций, в основе которых заложены так называемые *идеальные объекты* – гипотетические объекты научного познания, не наблюдаемые эмпирически. На современном этапе развития науки идет процесс непрерывного обобщения физических законов и создания общих математических, физических и логических моделей с их взаимным проникновением и адаптацией в смежных областях знаний. Яркий пример тому – молодая наука синергетика [44], стремительно вторгшаяся во все сферы знания.

Из идеальных объектов могут быть выбраны идеальный объект математики – «математическая точка», идеальные объекты физики – «материальная точка», «идеально черное тело», «идеальная оптическая система», «плоская волна», «абсолютно упругий удар», «идеальный цикл», «замкнутая система», «адиабатическая оболочка» и т. д. Благодаря таким абстракциям многие реальные физические процессы математически объяснимы. К примеру, моделирование тел точкой, обладающей массой тела, с успехом используется как для описания гигантских объектов – планет, так и для описания молекул газа при условии, что расстояние между телами намного превышает их размеры. Часто идеализированные объекты носят те же имена, что и их экспериментальные прототипы. Так, для характеристики агрегатного состояния вещества (газ, плазма, жидкость, твердое тело) в качестве *идеального объекта* приняты *идеальный газ, идеальная плазма, идеальная жидкость, идеально твердое тело* (абсолютно твердое тело) как некий предельный случай по какому-либо характерному свойству, например деформации. Наиболее общей моделью любого тела, видимо, служит «*модель материального тела – совокупность частиц, свойства, законы движения и взаимодействия которых известны*» [45].

1.4.1. Ассоциативно-ионизационный множитель как фактор неидеальности газообразного и жидкого состояния веществ (растворов неэлектролитов и электролитов)

В понятиях «*идеальный объект*» и «*реальный объект*» изначально содержится противоречие [44–47], для устранения которого на каждом этапе исследования реального объекта усложняется сама идеальная модель. Например, для реальных газов предложено около 200 уравнений состоя-

ния [37], полученных на основе модели идеального газа – уравнения Менделеева – Клапейрона. Более совершенные из них широко используются в компьютерном моделировании не только для газообразных, но и для конденсированных сред.

В реальных системах и протекающих в них процессах отклонение от идеальности может быть очень существенным. Поэтому при моделировании реальных объектов и процессов делаются многочисленные попытки ввести в соответствующие классические уравнения, пригодные для идеальных систем и процессов, различные теоретически обоснованные поправки с теми или иными ограничениями [46–48].

Исторически один из путей решения проблемы соотношения *идеального* и *реального* объектов состоял в учете отклонений реальных систем от идеальности посредством так называемых факторов (коэффициентов), вводимых в классические модели (уравнения) физики, физической и коллоидной химии, но по своей сути пригодных для изучения исключительно идеальных систем. Например, в физической химии для учета межчастичного взаимодействия в газовых и жидких средах; термодинамические расчеты для неидеальных систем, как правило, проводимые по эмпирическим данным с использованием метода летучести, применительно к газовым системам и метода активностей применительно к растворам [44, 46–48]. Введение понятия «активности» a («летучести» f) как функции концентрации c (давления p), отличающейся от последней множителем, названным американским физиком-химиком Г. Льюисом [49] коэффициентом активности γ (*фугитивности* γ^*)

$$f = \gamma^* p; \quad (1.64a)$$

$$a = \gamma c \quad (1.64b)$$

позволило применять уравнения и законы идеальных систем (Ф. Рауля, У. Генри и Я. Вант-Гоффа) к неидеальным системам.

Для реальных газов и конденсированных систем в изобарно-изотермическом либо изохорно-изотермическом процессах неидеальное поведение i -го компонента описывается при помощи коэффициентов активности γ_i , входящих в выражения химического потенциала μ_i , изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) G_i , изохорно-изотермического (свободной энергии Гельмгольца) F_i . Разность химических потенциалов $\mu_{i,real} - \mu_i^0$ соответствует работе A_{i0} , необходимой для перевода реальной системы в стандартное состояние и эквивалентной изменению свободной энергии Гиббса или Гельмгольца (в зависимости от того, какая из переменных p или V являются независимыми).

В качестве альтернативы коэффициенту активности Бьеррумом и Е. Гуггенгеймом [50, 51] предложен осмотический коэффициент ϕ_i

$$\mu_i(p, T, N_i) = \mu_i^0(p, T) + \phi_i RT \ln N_i \quad (1.65a)$$

в записи через изобарно-изотермический потенциал

$$\Delta G_{0i} = -\phi_i RT \ln N_i, \quad (1.65b)$$

где $\Delta G_{0i} = \mu_i^0(p, T) - \mu_i(p, T, N_i)$ – изменение изобарного потенциала перехода i -го компонента из стандартного (начального) состояния в реальный раствор, а $RT \ln N_i = -\Delta G_i$ – изменение изобарного потенциала при переходе i -го компонента из стандартного состояния в идеальный раствор [2, 6] .

Осмотический коэффициент определяют через соотношения

$$\phi_i = \frac{\ln a_i}{\ln N_i}; \quad (1.66a)$$

$$\phi_i = 1 + \frac{\ln a_i}{\ln N_i}. \quad (1.66b)$$

Соотношения устанавливают функциональную связь между осмотическим коэффициентом, активностью и коэффициентом активности. Нетрудно видеть, что ϕ значительно более чувствителен к изменению концентрации частиц N_i в системе, чем γ , поскольку ϕ не стоит под знаком логарифма.

Оба множителя – коэффициент активности γ и осмотический коэффициент ϕ – служат для описания неидеальности растворов неэлектролитов и трактуются в литературе как мера отклонения системы от идеальности [49, 50], однако несут различную смысловую нагрузку. Осмотический коэффициент может быть определен как отношение изобарных потенциалов реального и идеального процессов $\phi_i = \Delta G_{0,real}/\Delta G_{0,id}$ либо в трактовке авторов [51] как отношение осмотического давления реального раствора π_{real} к осмотическому давлению идеального раствора π_{id} при данной молярной доле компонента (отсюда и название коэффициента):

$$\phi_i = \frac{\pi_{real}}{\pi_{id}} \quad (1.67a)$$

или

$$\pi_{real} = \phi_i \pi_{id}. \quad (1.67b)$$

Кроме того, поведение реальных газов описывают с помощью коэффициента сжимаемости Z , введенного как множитель в уравнение состояния идеального газа:

$$pV = ZnRT; \quad (1.68a)$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT}. \quad (1.68б)$$

Кажущуюся сжимаемость объясняют изменением количества молекул в объеме, вызванным образованием агрегатов,

$$Z = \frac{n^*}{n},$$

где n – число молекул в идеальном газе (отсутствие взаимодействий – исходное состояние вещества), n^* – число молекул в реальном газе (межмолекулярное взаимодействие с образованием димеров, тримеров и т. д. – реальное состояние вещества), или из (1.68а, б) как отношение объемов реального и идеального газов при одинаковых условиях, т. е. при одних и тех же давлении и температуре:

$$Z = \frac{V_m^{real}}{V_m^{ideal}} = \frac{n^*}{n}. \quad (1.69)$$

И наконец, для растворов электролитов неидеальность в системе, вызванная диссоциацией молекул электролита, учитывается с помощью множителя, называемого изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа i [47, 48]:

$$i = l + \alpha_i(v - l), \quad (1.70)$$

где α_i – степень диссоциации; v – число ионизированных частиц, на которое распадается молекула электролита.

Тогда уравнение Вант-Гоффа для электролитов с учетом только их диссоциации приобретает вид

$$\pi = iRTc, \quad (1.71)$$

где c – молярная концентрация.

К сожалению, попытка применить множители ϕ и i для описания поведения реальных растворов электролитов в виде их произведения [48, с. 416]

$$\pi^{real} = i\phi RTc \quad (1.72)$$

привела к неопределенности, для устранения которой и был предложен автором книги универсальный термодинамический коэффициент – *ассоциативно-ионизационный множитель* (АИМ) i_{as} [52–54]:

$$i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1), \quad (1.73)$$

где α_{as} – усредненная степень ассоциации; α_i – степень диссоциации; v – число частиц, на которое распадается исходная молекула, например электролита.

С помощью АИМ стало возможным описание поведения неидеальных систем, в частности растворов неэлектролитов и электролитов. Ниже показано, что i_{as} может быть выражен через широко применяемые в термодинамических расчетах коэффициенты активности γ и фугитивности γ^* Льюиса, осмотический коэффициент Бьеррума – Гуггенгейма ϕ , изотонический коэффициент Вант-Гоффа i и фактор сжимаемости Z , которые являются частным случаем АИМ. В отличие от формул для γ , ϕ , i и Z в формулу для АИМ входит характеристика, от которой напрямую зависит отклонение системы от идеальности – степень ассоциации (кластеризации) α_{as} [8–10]. В реакции $nM \leftrightarrow M_n$ α_{as} выступает как усредненная степень превращения мономерных компонентов вещества в ди-, три-, тетрамеры и т. д.

К ассоциированным системам не применимы классические законы для идеальных газов и жидкостей [48]. Для ассоциированного раствора возможно рассмотрение двух случаев: когда агрегаты частиц выделяются как отдельный компонент раствора [55] и когда не выделяются [54].

В первом случае отдельно вводятся концентрации мономерных частиц и агрегатов (димеров, тримеров и т. д.). Тогда отклонение системы от идеальности, изучаемое с помощью метода, чувствительного к свойствам (например, к размеру) агрегата, определяется взаимодействием растворенных частиц друг с другом под действием потенциальных сил, т. е. через дальнедействующие силы [55].

Во втором случае отклонение системы от идеальности определяется только числом растворенных частиц (мономеров, димеров, тримеров и т. д.). Все частицы (включая мономеры) независимо от их природы и размера будут называться ассоциатами [53, 54].

Вывод уравнения. Рассмотрим ассоциированный раствор неэлектролита (первый случай), известный в коллоидной химии [55]. Для этого случая допускается, что числа агрегации n_ω постоянны, а сами агрегаты N_n состоят из мономерных частиц одного сорта N_1 , общее количество которых в процессе ассоциации не меняется. Тогда по закону сохранения масс

$$N_1 = N_1^0 + n_\omega N_n \quad (1.74a)$$

или через концентрации

$$m_1 = m_1^0 + n_\omega m_n, \quad (1.74б)$$

где N_1^0 или m_1^0 – число или концентрация свободных мономеров, не вошедших в агрегаты.

Из (1.74б) вытекает определение числа агрегации

$$n_\omega = \frac{m_1 - m_1^0}{m_n} \quad (1.75)$$

и степени агрегации [55]

$$a_{as,\omega} = \frac{n_{\omega} m_n}{m_1}. \quad (1.75a)$$

В дополнение к предлагаемым определениям добавим, что степень агрегации можно представить и в таком виде:

$$a_{as,\omega} = \frac{1 - m_1^0}{m_1}. \quad (1.75b)$$

Из (1.74)–(1.75) и далее следует, что характеристики, которым приписан индекс ω , являются среднemasсовыми величинами, т. е. их экспериментальное определение возможно только методами, чувствительными к размеру частиц, например, с помощью светорассеяния.

В теории ассоциированных растворов *второй случай*, когда все частицы растворенного вещества, включая единичные частицы и агрегаты частиц, являются ассоциатами (коллигативные свойства), не рассматривается. Поэтому для второго случая автором [53, 54] даны нетривиальные определения степени ассоциации α_{as} и числа ассоциации n , а именно, сохраняя все принятые приближения и допущения [55] о том, что числа ассоциации n постоянны, а сами агрегаты N_n состоят из мономерных частиц одного сорта, общее количество которых в процессе ассоциации не меняется, по закону сохранения масс:

$$m_1 = (m_1^0 + m_n)n = m_{as}n, \quad (1.76)$$

где m_1^0 – концентрация свободных мономеров, не вошедших в агрегаты; m_n , m_{as} – общая концентрация ассоциатов, включающая, кроме концентрации агрегатов m_n , концентрацию всех свободных единичных частиц m_1^0 .

При использовании методов осмометрии, крио- и эбулиоскопии, изотермической дистилляции, изопиестического метода и др., чувствительных только к числу частиц, *все частицы в растворе следует рассматривать в виде ассоциатов*. Число ассоциации для этого случая определено как

$$n = \frac{m_1}{m_{as}} = \frac{m_1}{m_1^0 + m_n}. \quad (1.77)$$

Особое внимание уделим определению степени ассоциации α_{as} при условии, что при $m_1 = m_{as}$ $\alpha_{as} = 0$, а при $m_1 \gg m_{as}$ $\alpha_{as} = 1$. Таким образом, *степень ассоциации системы (газа, раствора), в которой все частицы независимо от их природы являются ассоциатами (коллигативные свойства), выражается отношением разности между числом (концентраций) исходных единичных частиц (идеальное состояние) N_1 и числом (концентраций) ассоциатов N_{as} (сумма мономеров и агрегатов) к числу исходных единичных (мономерных) частиц N_1 :*

$$\alpha_{as} = \frac{N_1 - N_{as}}{N_1} = 1 - \frac{N_{as}}{N_1} \quad (1.78a)$$

или через концентрации

$$a_{as} = \frac{m_1 - m_{as}}{m_1} = 1 - \frac{m_{as}}{m_1}. \quad (1.78б)$$

Во втором случае индекс « ω » опущен, и в дальнейшем все характеристики ассоциированного раствора согласно этому подходу будем называть «численными». Сравнивая, например, (1.75а, б) и (1.78а, б), видим, что определения степеней ассоциации принципиально отличаются:

– по (1.75а, б) для *среднемассовых величин* $\alpha_{as,\omega}$ – степень ассоциации раствора равна доле агрегатов, образованных мономерными частицами, или же отношению разности между исходным числом мономерных частиц неэлектролита N и числом свободных мономеров N_1^0 (не вошедших в агрегаты) к общему числу исходных молекул неэлектролита N ;

– по (1.78а, б) для *среднечисленных величин* α_{as} – степень ассоциации раствора, в котором все частицы, независимо от их природы, являются ассоциатами, равна отношению разности между исходным числом мономерных частиц неэлектролита N и числом ассоциатов N_{as} к общему числу исходных молекул неэлектролита N .

Из (1.77), (1.78) следуют простые, но информативные соотношения:

$$m_{as} = m_1(1 - a_{as}); \quad (1.79а)$$

$$n = \frac{1}{1 - a_{as}}; \quad (1.79б)$$

$$a_{as} = \frac{n - 1}{n}. \quad (1.79в)$$

При необходимости все численные характеристики ассоциированных растворов можно выразить через соответствующие массовые и наоборот:

$$a_{as} = \frac{a_{\omega}(n_{\omega} - 1)}{n_{\omega}}; \quad (1.80а)$$

$$a_w = \frac{a_{as}n_w}{(n_{\omega} - 1)}; \quad (1.80б)$$

$$n_{\omega} = \frac{a_{\omega}}{(a_{\omega} - a_{as})}. \quad (1.80в)$$

А теперь рассмотрим *раствор электролита*, в котором может одновременно протекать и ассоциация, и диссоциация (ионизация) частиц. Для таких систем и предложен АИМ [53, 54, 23] – *универсальный коэффициент (множитель)* i_{as} , одновременно отслеживающий в системе результат (общее число, концентрацию частиц) конкурентных процессов: ассоциацию и диссоциацию.

В общем случае под *множителем* i_{as} понимается величина, показывающая, во сколько раз изменится общее число (концентрация) частиц N_{Σ} , в реальной системе в результате их ассоциации и диссоциации (ионизации) по сравнению с

исходным числом (концентрацией) единичных частиц N_1 в идеальной системе, не вступивших в эти превращения:

$$i_{as} = \frac{N_{\Sigma}}{N_1} . \quad (1.81)$$

Для ассоциированной системы (газа, раствора) неэлектролита, исходя из коллигативных свойств растворов $N_{\Sigma} = N_{as}$, согласно (1.81) и (1.78a) следуют формулы для ассоциативного множителя (АМ):

$$i_{as} = \frac{N_{as}}{N_1} \text{ или } i_a = 1 - a_{as} . \quad (1.82a; 1.82б)$$

Используя выражение (1.80a), АМ также легко определяется и через степень агрегации α_{ω} :

$$i_{as} = \frac{1 - a_{\omega}(n_{\omega} - 1)}{n_{\omega}} . \quad (1.83)$$

Для ассоциированного раствора электролита необходимо записать, подобно изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа i [47, 48], свое выражение коэффициента i_{as} , учитывающего общее число частиц в растворе: свободных недиссоциированных частиц и свободных ионов, а также ассоциированных частиц и ионов. Выводы формул для i_{as} , включающих α_{as} или α_{ω} , могут быть проведены согласно закону сохранения массы частиц в ассоциированном растворе электролита для брутто молярной концентрации электролита [53] либо путем рассмотрения реального раствора слабого электролита с общих позиций теории электролитической диссоциации и теории ассоциации [47, 48].

Итак, по определению изотонического коэффициента Вант-Гоффа [48] суммарное число частиц после диссоциации

$$N_{\Sigma i} = iN , \quad (1.84)$$

где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

В результате ассоциации суммарное число частиц уменьшится и станет равным $N_{\Sigma, as}$:

$$N_{\Sigma as} = N_{\Sigma i} - Na_{as} = iN - Na_{as} = N(i - a_{as}). \quad (1.85)$$

Следуя определению (1.81), $i_{as} = N_{\Sigma, as} / N$, с учетом (1.70) и (1.85) получим

$$i_{as} = 1 + a_i(v - 1) - a_{as} . \quad (1.86)$$

Далее подстановкой (1.75a) в (1.81) приходим к выражению

$$i_{as} = 1 + a_i(v - 1) - \frac{a_{\omega}(n_{\omega} - 1)}{n_{\omega}} . \quad (1.87)$$

Здесь, как и в (1.70), α_i – степень диссоциации, ν – число ионизированных частиц, на которое распадается молекула электролита.

Из (1.80а), (1.82б) и (1.83), а также (1.86), (1.87) вытекает важное следствие, что расчетные значения i_a и i_{as} , получаемые методами, чувствительными к числу частиц через α_{as} , и значения i_a и i_{as} , получаемые методами, чувствительными к размеру (природе) частиц через α_ω и n_ω , совпадают.

АИМ является универсальным термодинамическим множителем. С его помощью можно отслеживать изменение концентрации частиц в растворе в результате действия конкурентных по своей природе процессов – ионизации (распада молекул на ионы) и ассоциации (увеличения размеров молекул и ионов в результате физического или химического взаимодействия между собой и другими частицами). Однако из (1.86) и (1.87) наглядно видно, что в реальных системах в результате действия конкурентных процессов – ассоциации и диссоциации – значение АИМ может оказаться равным единице. Подтверждением тому может быть множество примеров. В частности, поведение концентрированных коллоидных растворов электролитов становится идеальным при добавлении к ним простых электролитов (типа NaCl) за счет сжатия двойного электрического слоя, образованного мицеллами [55].

Ассоциативно-ионизационный множитель можно найти, сравнивая экспериментально найденные величины осмотического давления $P_{осм.экс}$, давления насыщенного пара $\Delta P_{экс}$, температур кристаллизации $\Delta T_{зам.экс}$ и кипения $\Delta T_{кип.экс}$ с теоретическими, вытекающими из законов Вант-Гоффа и Рауля [6, 7] и др.:

$$i_{as} = \frac{P_{осм.экс}}{P_{осм}} = \frac{\Delta P_{экс}}{\Delta P} = \frac{\Delta T_{зам.экс}}{\Delta T_{зам}} = \frac{\Delta T_{кип.экс}}{\Delta T_{кип}} = \dots, \quad (1.88)$$

где $P_{осм.}$, ΔP , $\Delta T_{зам.}$, $\Delta T_{кип.}$ – теоретические величины. Тогда для растворов электролитов основные законы выражаются следующим образом:

законы Рауля [47, 48]:

$$\text{топометрический} \quad i_{as} P_1^0 N_2; \quad (1.89)$$

$$\text{криоскопический} \quad T = i_{as} K m; \quad (1.90)$$

$$\text{эбуллиоскопический} \quad \Delta T = i_{as} i E m; \quad (1.91)$$

$$\text{закон Вант-Гоффа [47, 48] – осмотический} \quad P_{осм} = i_{as} c R T. \quad (1.92)$$

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа является частным случаем универсального ассоциативно-ионизационного множителя. Частным случаем будут коэффициент активности γ и осмотический коэффициент ϕ , связанные между собой приближенным выражением [48]

$$\phi = 1 + \frac{\ln \gamma_{\pm}}{\ln(1 - N^*)} \quad (1.93)$$

(N^* – молярная доля электролита).

Коэффициенты активности отражают природу межчастичных взаимодействий (обусловленных действием потенциальных сил). *Осмотический коэффициент* отслеживает число частиц в системе, связанное с межчастичными взаимодействиями, но не связанное с ионизацией частиц. *Изотонический коэффициент* – число частиц, связанное только с ионизацией. Универсальный *ассоциативно-ионизационный множитель* отслеживает общее число частиц в системе, связанное и с межчастичными взаимодействиями, и с ионизацией (диссоциацией) частиц.

Как видим, АИМ включает в себя все принципиальные особенности, присущие сравниваемым коэффициентам γ , ϕ , i , Z .

Пример гипотетического раствора сурфактанта (модельное анион-активное ПАВ – лаурил сульфат натрия): пусть в единице объема этого раствора находится условно 100 единичных молекул нашего растворенного поверхностно-активного электролита, условная молярная доля которого составляет 0,35.

В результате агрегации и диссоциации этих молекул образовался ассоциированный раствор, в котором стало, например, мономеров – 33, димеров – 15, тримеров – 5, тетрамеров – 3, пентамеров – 2, т. е. $N_1 = 100$, $N_1^0 = 33$, $N_n = 25$, $N_{as} = 58$, из них часть распалась на ионы, например: в мономерах – 10, димерах – 12, тримерах – 8, тетрамерах – 5, пентамерах – 5 (в сумме – 40). В соответствии с определениями для степеней агрегации α_ω и ассоциации α_{as} и для чисел агрегации n_ω и ассоциации n получим: $\alpha_\omega = 0,67$; $n_\omega = 2,68$; $\alpha_{as} = 0,42$; $n \cong 1,72$ – среднее значение; $\alpha_i = 0,40$; АИМ $i_{as} = 1 + \alpha_i - \alpha_{as} = 1 + 0,40 - 0,42 = 0,98$; $i = 1 + \alpha_i = 1,40$, осмотический коэффициент $\phi = 1 - \alpha_{as} = 0,58$, коэффициент активности $\gamma_{\pm} = e^{\alpha_a \ln(1 - N_2)} = 0,834$. Для сравнения, коэффициент активности по формуле (1.89) равен 0,761, т. е. для условно принятой молярной доли электролита $N_2 = 0,35$ погрешность определения γ_{\pm} по (1.89) составит 8,74 %. Если принять $N_2 = 0,2$, то погрешность определения γ_{\pm} по (1.89) уже составит 0,98 %, а для $N_2 = 0,1$ всего 0,21 %. Для рассматриваемого гипотетического ассоциированного раствора средняя степень полидисперсности растворенных частиц $\varepsilon = n_\omega / n = 1,56$.

Ассоциативные и ассоциативно-ионизационные множители (1.81, 1.82б, 1.86, 1.87) – важные термодинамические характеристики реальных систем неэлектролитов и электролитов и как мера отклонения в реальных системах от идеальности четко расставляют иерархию методов исследования при изучении этих систем. Однако принципиальная особенность АИМ (i_{as}), отличающая его от широко применяемых в физике, физической и коллоидной химии коэффициентов (факторов) – γ , ϕ , i , Z , состоит в том,

что формулы для i_{as} включают в себя действие противоположно протекающих процессов (ассоциацию и диссоциацию). Учитывая универсальность действия i_{as} , этот фактор может быть заменен на «обобщенный фактор неидеальности» реальных систем – GNF (The generalized factor of non-ideality of systems), сокращенно g . При этом i_{as} является частным случаем обобщенного GNF $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}$, связывающего идеальную и реальную модели системы ($\beta_{ord} \equiv \alpha_{as}$ – доля упорядоченных элементов системы; $\alpha_{nord} \equiv \alpha_i(\nu - 1)$ – доля неупорядоченных элементов системы).

Процедура замены, физический смысл и алгоритм введения g в классические уравнения с расчетами g и его характеристиками для реальных газовых и конденсированных систем рассмотрены ниже.

1.4.2. Обобщенный фактор неидеальности в классических уравнениях для реальных газов и конденсированных систем

Как указано выше, в большинстве случаев для описания реальных систем и процессов в естествознании применяют классические уравнения, которые не учитывают отклонения систем от идеальности, вызванные различными типами взаимодействия частиц (молекул, ионов, радикалов и т. д.). Один из путей решения проблемы соотношения *идеального* и *реального* объектов [44–47] состоял в учете отклонений реальных систем от идеальности посредством так называемых факторов (коэффициентов), вводимых в классические модели (уравнения) физики, химии. Так, в физической и коллоидной химии для учета межчастичного взаимодействия в газовых и жидких средах [47, 48] были введены понятия «активность» $a = \gamma c$, «летучесть» $f = \gamma^* p$ с коэффициентами активности γ , фугитивности γ^* [48] и альтернативный им осмотический коэффициент $\phi_i = \ln a_i / \ln N_i$ (здесь N_i – концентрация частиц в системе) [50, 51], для реальных газов – коэффициент сжимаемости $Z = pV_m / RT$, где V_m – молярный объем [44, 47]. Для растворов электролитов – изотонический коэффициент Вант-Гоффа $i = 1 + \alpha_i(\nu - 1)$, где α_i – степень диссоциации, ν – число ионизированных частиц, на которое распадается молекула электролита [46, 47]. В развитие идеи решения проблемы соотношения *идеального* и *реального* объектов автор предложил для ряда классических уравнений универсальный ассоциативно-ионизационный множитель АИМ $i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(\nu - 1)$ [23, 52–54], где α_{as} – усредненная степень ассоциации, α_i – степень диссоциации, ν – число частиц, на которое распадается исходная молекула, например, электролита. Универсальный ассоциативно-ионизационный множитель объединяет в себе все принципиальные особенности, присущие ко-

эффициентам γ , ϕ , ι , Z , но в дополнение i_{as} отслеживает *общее число частиц* в системе, связанное с межчастичными взаимодействиями – притяжением \leftrightarrow отталкиванием, вызывающими ассоциацию \leftrightarrow ионизацию (диссоциацию) частиц, т. е. с конкурентными процессами.

В [23] в авторском видении уточнен физический смысл коэффициентов γ , ϕ , ι , Z ; даны выражения и определения для среднемассовых и среднечисленных величин i_{as} , α_{as} и α_i ; показан способ определения i_{as} . Однако, как следует из физической сущности и универсальности АИМ, его действие может быть распространено не только на растворы неэлектролитов и электролитов. Название АИМ конкретизирует, для каких систем он может быть использован. Это название формально как бы ограничивает возможности его применения в уравнениях для изучения других реальных объектов. К тому же термин «множитель» для случая, когда i_{as} может входить в уравнение в степенной или другой формах, не совсем логичен. Поэтому автор предлагает ничего принципиально не изменять в рассмотренных выше обоснованных формулировках, а привести формулы со среднечисленными значениями характеристик (α_{as}) соответственно для растворов неэлектролитов и электролитов

$$i_a = 1 - \alpha_{as}, \quad (1.94a)$$

$$i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1) \quad (1.94б)$$

и аналогично формулы со среднемассовыми характеристиками n_ω – чисел агрегации и степеней агрегации α_ω [11]

$$i_a = 1 - \frac{\alpha_\omega(n_\omega - 1)}{n_\omega}, \quad (1.95a)$$

$$i_{as} = 1 - \frac{\alpha_\omega(n_\omega - 1)}{n_\omega} + \alpha_i(v - 1) \quad (1.95б)$$

к более общему виду; ввести в них новые обозначения, при этом название «ассоциативно-ионизационный множитель» заменить на «обобщенный фактор неидеальности» реальных систем – GNF (The generalized factor of non-ideality of systems). Учитывая универсальность действия i_{as} , заменяем его на GNF (g).

При рассмотрении любых противоположно протекающих процессов, например, из (1.94б), (1.95б) строится формула (1.96а). В ней i_{as} заменен на g , α_{as} – на β_{ord} и $\alpha_i(v - 1)$ – на α_{nord} :

$$g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord} \quad (1.96a)$$

или

$$g = 1 - \beta + \alpha(v - 1). \quad (1.96б)$$

Итак, g – обобщенный фактор неидеальности систем (GNF), β_{ord} – мера упорядоченности (доля упорядоченных элементов) системы, α_{nord} – мера неупорядоченности (доля разупорядоченных элементов) системы. В (1.96б) β – степень ассоциации, кластеризации; α – *степень диссоциации, разупорядоченности*; v – *число частиц, на которое распадается исходный элемент системы*. В (1.96а) два терма можно трактовать иначе: β_{ord} – усредненная суммарная доля (вероятность состояния) упорядоченных (связанных между собой) элементов системы, α_{nord} – усредненная суммарная доля (вероятность состояния) разупорядоченных (несвязанных между собой) элементов системы. В более строгой форме вместо средних величин β_{ord} и α_{nord} для учета полидисперсности состава системы с элементами i и j сорта корректно записывать $\beta_{ord} \equiv \sum \beta_i$, а $\alpha_{nord} \equiv \sum \alpha_j$:

$$g = 1 - \sum \beta_i + \sum \alpha_j. \quad (1.97)$$

Фактор g является важнейшей относительной термодинамической характеристикой, связывающей идеальную и реальную модели систем, в которых можно выделить два конкурентных (противоположных по знаку и действию) процесса: порядок (–) ↔ хаос (+); притяжение (–) ↔ отталкивание (+); уплотнение (–) ↔ разрежение (+); сжатие (–) ↔ расширение (+); сжижение (–) ↔ разжижение (+); поглощение, концентрирование (–) ↔ рассеивание, иррадиация, растворение (+); ассоциация (агрегация, молизация, кластеризация, рекомбинация) (–) ↔ диссоциация (ионизация) (+); конденсация (–) ↔ испарение (+); кристаллизация (–) ↔ плавление (+); смачивание (–) ↔ несмачивание (+); симметрия (цис-) (–) ↔ асимметрия (транс-) (+); ламинарность (–) ↔ турбулентность (+) и т. д. Численное значение g будет зависеть от того, какой из конкурентных процессов преобладает и изменяется в интервале $0 \leq g \leq 1$; при $g = 1$ поведение элементов реальной системы будет таким же, что и идеальной, прототипом которой она служит.

Физический смысл g как относительной характеристики Φ^* – реальной и Φ – идеальной систем ($g = \Phi^*/\Phi$) виден, например, из рассмотрения уравнений состояния идеального газа

$$\Phi \Leftrightarrow PV = nRT \quad (1.98a)$$

и реального газа

$$\Phi^* \Leftrightarrow P^*V = n^*RT = gnRT \quad (1.98б)$$

изохорно-изотермического процесса. Здесь Φ и Φ^* – функции состояния; p и p^* – давление; n и n^* – количество молей идеального и реального газа;

V , R , T – объем, универсальная газовая постоянная, абсолютная температура; $g = P v^* / PV = n^* / n$ – обобщенный фактор (коэффициент) неидеальности изобарно-изотермического процесса как функция относительной работы реального и идеального газа, а также относительного реального и идеального количества молей в системе. Количество молей в системе может меняться в результате протекания реальных процессов межчастичного взаимодействия (ассоциация, кластеризация, ..., т. е. упорядочение элементов системы) и межчастичного отталкивания (диссоциация, распад, ..., т. е. разупорядочение элементов системы). В реальных системах g отслеживает конкурентные (противоположные по знаку) процессы: порядок \leftrightarrow хаос; притяжение (–) \leftrightarrow отталкивание (+); сжатие (–) \leftrightarrow расширение (+) и т. д. и определяется отношением фактического (реального) числа упорядоченных и неупорядоченных элементов системы к теоретическому.

Таким образом, фактор g – эквивалент i_{as} – следует рассматривать как универсальный (обобщенный) коэффициент, с помощью которого можно провести построение общей теории реальных систем на основе классических уравнений с их ограниченными возможностями. Идея метода построения теории реальных систем (процессов) сводится к простой процедуре – к введению фактора g в известные классические уравнения естественных наук (физики, химии, биологии), пригодных для описания идеальных систем, с последующим описанием поведения реальных систем, но уже с помощью соответствующего модифицированного уравнения. При этом фактор g , способный отслеживать любые отклонения от идеальности, может принимать как постоянные, так и переменные значения, выполняя роль функции от числа (концентрации) элементов системы. Элементами системы могут быть элементарные частицы, молекулы, ионы, ультрадисперсные частицы, макромолекулы и др.

Множитель g может быть введен не только в уравнения, отвечающие законам Генри $P_{осм.,эксп} = gP_{осм.}$; Рауля $\Delta P = gP_1^0 N_2$, $\Delta T_{зам} = gK_m$, $\Delta T_{кип} = gEm$; Вант-Гоффа $P_{осм} = gcRT$; Гиббса $\Gamma_s = -(c/gRT)(\partial\sigma/\partial \ln c)_{T,p}$ (где σ – поверхностное натяжение раствора), но и в уравнения моно- и полимолекулярной адсорбции [56] и во многие другие уравнения (математические модели), описывающие поведение реальных физических систем в естественнонаучных областях познания [61]. При этом сам множитель также может выступать в виде уравнения любой сложности, но с обязательным условием, чтобы кроме единицы оно включало разные по знаку, математически и физически обоснованные относительные характеристики противоположно протекающих процессов – $\beta_{ord} \equiv \sum \beta_i$ и $\alpha_{nord} \equiv \sum \alpha_j$.

Особый интерес представляет запись уравнения состояния реального газа в виде $pV = gnRT$. Если представить уравнение Ван-дер-Ваальса как $g = pV/nRT = V/(V-b) - anRTV$, то в вириальном виде [46, 57]

$$g = 1 + \frac{b-a}{RT} \cdot \frac{1}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \left(\frac{b}{V}\right)^3 + \dots \quad (1.99)$$

Сравнивая (1.96а, б) и (1.99) видим, что терм $(b-a/RT)1/V \equiv -\beta_{ord}$ отвечает притяжению между частицами, а $(b/V)^2 + (b/V)^3 + \dots = \alpha_{nord}$ соответствует межчастичному отталкиванию. Для других уравнений состояния [46, 57] в вириальном виде эти термы в (1.96а, б) будут иметь иное приближение.

Рассмотрим другой пример выражения g – через энергетические характеристики. Так, полную энергию межчастичного взаимодействия E_Σ в реальных системах определяют как

$$E_\Sigma = E_k + E_p. \quad (1.100)$$

Известно, что идеальные газы обладают единственной формой энергии – кинетической энергией E_k [47]. Для идеального поведения коллектива частиц в системе среднюю интегральную энергию $\langle E \rangle$ в соответствии с распределением Больцмана выражают в виде [47]

$$\langle E \rangle = \int_0^\infty E e^{-E/kT} dE. \quad (1.101)$$

Интегрирование по частям данного выражения дает оценку средней интегральной энергии для этого коллектива частиц, находящихся в идеальном состоянии: $\langle E \rangle = kT$ [58], т. е. здесь $\langle E \rangle$ – эквивалент тепловой энергии (kT).

Для реальных систем потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия E_p , как правило, оценивают с помощью эмпирических потенциальных функций $U(r)$ типа функции Майа (1903) $U(r) = -br^{-6} + ar^{-n}$, учитывающих притяжение и отталкивание (r – расстояние между парой взаимодействующих частиц). Наиболее широко применяемым в компьютерных расчетах является потенциал Леннарда-Джонса (Л-Дж) при $n = 12$:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right], \quad (1.102)$$

где σ определяет расстояние, на котором эти две частицы с жесткими сферами находятся в равновесии, ε – сила взаимодействия.

В различных модельных приближениях при расчете потенциала Л-Дж конкретные значения n в рассматриваемой системе задают, сравнивая расчетные данные с прецизионным экспериментом. Эти значения выбирают в достаточно широком интервале: $10 \div 14$.

Потенциал Л-Дж отвечает принципу соответственных состояний, его параметры как один из вариантов можно выражать и через константы критического состояния [57]. Следовательно, в соответствии с (1.100) полную энергию системы можно представить в виде

$$E_{\Sigma} = kT + U(r) = kT + 4\varepsilon \left[\left(-\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right], \quad (1.103)$$

далее нормируя (1.103) по kT , получим

$$g = 1 - \frac{4\varepsilon}{k_B T} \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{4\varepsilon}{k_B T} \cdot \frac{\sigma}{r} \right)^{12}, \quad (1.104)$$

где $\beta_{ord} = -\frac{4\varepsilon}{k_B T} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6$, а $\alpha_{nord} = \left(\frac{4\varepsilon}{k_B T} \cdot \frac{\sigma}{r} \right)^{12}$.

Определение полной энергии системы сведено к простейшему виду

$$E_{\Sigma} = gE_k = gkT. \quad (1.105)$$

Более точно в современных модельных расчетах короткодействующее отталкивание часто описывают с помощью потенциала мягких сфер Вика – Чендлера – Андерсена [58]:

$$(i, j) = \left\{ 4\varepsilon \left[-\left(\frac{\sigma_0}{\vec{r}_{ij}} \right)^6 + \left(\frac{\sigma_0}{\vec{r}_{ij}} \right)^{12} \right] + \varepsilon \right\}, \quad r \leq r_c, \quad (1.106)$$

$$U_{wca}(i, j) = 0, \quad r > r_c,$$

где ε – глубина потенциальной ямы, σ_0 – расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю; $r_c = 2^{1/6} \sigma_0$ – критическое расстояние; \vec{r}_{ij} – вектор, соединяющий центры i и j частиц.

Терм, отвечающий короткодействующему отталкиванию $\left(\frac{\sigma}{\vec{r}_{ij}} \right)^{12}$ можно выразить не только через приведенные в примерах потенциалы, но и через функционал плотности [59] и многие другие функции (функционалы), применяемые в компьютерных модельных расчетах самых разных реальных систем.

Эти примеры демонстрируют возможность расчета GNF. При этом отметим, что в таких расчетах, как и в расчетах потенциалов и функционалов, обязательно присутствует эмпирическая составляющая, например

$(\sigma_0/\overline{r_{ij}})^{12}$, с заданными параметрами взаимодействия. При использовании в классических уравнениях коэффициентов γ, ϕ, ι, Z для описания реальных систем обязательным условием является их предварительное экспериментальное либо расчетное с эмпирическими параметрами определение, т. е. эмпирическая составляющая тоже присутствует. С этой целью разрабатываются множество специальных инструментальных методик определения этих коэффициентов.

В чисто теоретическом виде получить выражение g для различных ситуаций, очевидно, не имеет смысла, но экспериментально это сделать достаточно просто.

В связи с вышеизложенным возникает вопрос, как находить экспериментально величины обобщенного фактора неидеальности g , какую можно извлечь информацию из полученных определений и т. д.

Алгоритм действий следующий:

- выбирают классическое уравнение, с помощью которого возможно приближенное описание исследуемой системы, например раствора (уравнения Генри, Рауля, Вант-Гоффа, ...) или адсорбционной системы (уравнение Гиббса, Генри, Ленгмюра), электрической, электромагнитной (законы Ома, Кирхгофа, ...), оптической систем и др.;

- получают экспериментальную зависимость исследуемой функции $F^* = f(x)$;

- выстраивают по выбранному классическому уравнению (не модифицированному) теоретическую зависимость $F = f(x)$;

- для каждого текущего значения x находят отношения F^*/F , с помощью которого вычисляют значения g (расчет g легко проводить, используя редакторы Excel, Matlab, Mathcad, ...). Эти значения могут быть постоянными, но, как правило, g является функцией от выбранной переменной. При полной компенсации противоположно действующих факторов (+) и (–) в системе $g(x) = 1$ реализуется идеализированный случай, при частичной $-g < 1, g > 1$ процесс лимитирован либо (–), либо (+).

Сравнивая экспериментальные и теоретические величины F и F^ или экспериментальную и теоретическую зависимости характеристической функции исследуемой системы при некоторых ограничениях, мы получим значение g в виде константы или в виде функции от выбранной переменной. По величине g или по ее функции мы можем судить о тенденции процесса, а по величинам β и α о его природе. Важно, что по экспериментально найденному g можно выполнять расчеты не только β_{ord} и α_{nonord} , но и параметров, которые их определяют. Для исследуемого процесса при характеристике β и α можно теоретически и экспериментально обосновать*

вать, как это показано в (1.97)–(1.104), или аппроксимировать g в виде стандартных математических функций или полиномов, чтобы в результате для конкретной системы получить новое эмпирическое уравнение, включающее базовое классическое уравнение с фактором $g(x)$ в математической форме, которое может быть полезным, например, при описании отдельных стадий технологического процесса [60, 61].

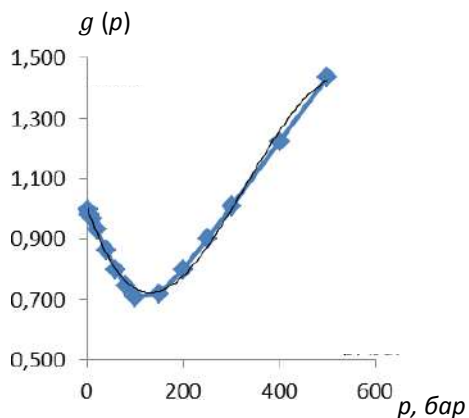
Классический пример использования уравнения состояния идеального газа с поправочным множителем g (здесь фактор сжимаемости Z – частный случай g)

$$PV_m = gRT, \quad (1.107a)$$

$$g = \frac{PV_m}{RT} \quad (1.107б)$$

допустим для воздуха. Воспользуемся литературными экспериментальными данными [62], принимая молярный объем V_M сухого воздуха при нормальных условиях $T_0 = 298$ К, $p_0 = 1$ бар = 10^5 Па равным $29,9$ см · моль, проведем расчеты зависимости $g = f(p)$ с учетом $V_M = V_{M_0} T p_0 / T_0 p$. На рис. 1.5 показана расчетная зависимость $g = f(p)$, которая с высокой достоверностью $R^2 = 0,925$ аппроксимируется полиномом третьей степени: $g(p) = -2 \cdot 10^{-8} p^3 + 2 \cdot 10^{-5} p^2 - 0,0047p + 1,0053$. При значении $g = 1$ молекулы воздуха находятся в идеальном состоянии, $g < 1$ – за счет сжатия преимущественно в ассоциированном состоянии и $g > 1$ – за счет отталкивания преимущественно в диссоциированном виде. К тому же в отсутствии диссоциации (1.96б) принимает вид $g = 1 - \beta$, и тогда степень ассоциации β рассчитывается из $\beta = 1 - g$ по формуле $\beta(p) = 2 \cdot 10^{-8} p^3 - 2 \cdot 10^{-5} p^2 + 0,0047p - 0,0053$.

Рис. 1.5. Функциональная зависимость GNF от давления воздуха в изохорно-изотермическом процессе при $T = 200$ К



В отсутствии ассоциации (1.96б) принимает вид $g = 1 + \alpha(\nu - 1)$ и тогда степень диссоциации α рассчитывается из $\alpha = (g - 1) / (\nu - 1)$ для мо-

лекул воздуха $\nu = 2$, поэтому $\alpha = g - 1$ и $\alpha(p) = -2 \cdot 10^{-8} p^3 + 2 \cdot 10^{-5} p^2 - 0,0047p - 0,0053$.

Далее по формулам (1.83) [23] легко просчитываются средние значения чисел ассоциации n . При учете парциальных давлений газов, входящих в состав воздуха, получают и парциальные величины β и α .

Другим примером неидеальности систем может служить шероховатость δ (1.26) и пористость ε (1.27, 1.27a, 1.27б) поверхностей твердых тел, которые можно описать простыми выражениями с фактором g .

Шероховатость и пористость – величины безразмерные, которые изменяются от 0 до 1. Пористость $\varepsilon = V_{bulk}/V_{particle}$, где V_{bulk} – объем пор; $V_{particle}$ – объем зерен, гранул, материала. Через плотность твердой фазы ρ пористость определяется по формуле $\varepsilon = 1 - \rho_{real}/\rho_{ideal}$, а через число частиц n в единице объема (молярная концентрация) $\varepsilon = 1 - n_{real}/n_{ideal}$.

Или в новом выражении

$$\varepsilon = 1 - g \text{ или } g = 1 - \varepsilon \quad (1.108)$$

Здесь ε – доля объема, занимаемая флюидом; $(1 - \varepsilon)$ – доля объема, занимаемая каркасом пористого тела; ρ_{real} – реальная (экспериментально измеренная) плотность; ρ_{ideal} – истинная (идеальная, в отсутствие пор и дефектов) плотность материала, кг/м³; $n_{real} = m/V$ – число частиц в образце с порами (m – масса образца с порами, кг; V – объем образца с порами, м³); n_{ideal} – число частиц в образце в отсутствии пор и дефектов (идеальная упаковка частиц).

В формуле (1.108) ε определен через g – обобщенный фактор неидеальности (GNF) [23].

При разрушении реальной пористой структуры (дробление, истирание) в формулу (1.108) согласно (1.196а, б) будет добавлена доля пористого материала, пошедшая на его истирание α , т. е. на увеличение пористости, но при этом не обязательно пропорционально будет уменьшена и доля исходного материала (числа частиц, пошедших на кластеризацию β).

Шероховатость δ (при условии учета долей поверхностей, приходящихся на «холмы» α и «долины» β как дольные величины), связанная с отклонением от идеальности поверхности, будет частично определять величину пористости ε .

Пористость, включающая все виды дефектности твердого тела, – это фактор неидеальности g твердого тела. Именно неидеальность структуры твердого тела, включая топологическую, важна для адсорбции: чем больше отклонение от идеальности, т. е. больше пористость, тем выше удельная поверхность твердого тела, о которой поговорим ниже.

В заключение отметим, что широко применяемые в исследованиях реальных газов и конденсированных систем термодинамические коэффициенты (факторы) активности γ , фугитивности γ^* , осмотический ϕ , изотонический i и сжимаемости Z являются частными случаями обобщенного термодинамического фактора неидеальности g , который, в отличие от γ , ϕ , i , Z , отслеживает, наблюдаемые в любой естественной и искусственной системах конкурентные процессы: порядок и беспорядок. Предлагаемый обобщенный фактор неидеальности $g = 1 - \sum \beta_i + \sum \alpha_j$ является не только «мостиком», связывающим реальную и идеальную системы и учитывающим ее отклонение в поведении от идеальности, но и сам g может служить также эффективным инструментом математического моделирования реальных объектов.

1.5. Модели идеальной и реальной адсорбции на основе уравнений состояния адсорбционного слоя

Понятие «адсорбция» (поглощение, концентрирование вещества на поверхности) как поверхностное явление и как процесс с ее определениями и единицами измерения относительно гладких, искривленных и пористых поверхностей достаточно подробно рассмотрено в гл. 2.

В случае *идеального двумерного газа* состояние адсорбированного слоя описывается уравнениями (1.59), (1.59а). В результате получаем линейное уравнение изотермы Генри, представляющей собой адсорбционный слой в виде идеального «двумерного газа»:

$$K_H p = \Theta, \quad (1.109)$$

где K_H – константа адсорбционного равновесия Генри; $\Theta = a/a_m$ – степень заполнения поверхности; a – текущая адсорбция; a_m – ее максимальное значение в адсорбционном монослое; p – равновесное давление.

Уравнение описывает состояние адсорбированного слоя лишь при очень низких степенях заполнения поверхности, т. е. в случае очень разреженного двумерного газа. При более высоких степенях заполнения в это уравнение необходимо ввести поправку на собственную площадь молекул адсорбата (1.60). Используя уравнения (1.60) и (1.44)

$$\ln p = \frac{1}{RT} \int \sigma d\pi = \int \frac{d\Theta}{\Theta(1 - \Theta)^2} \quad (1.110)$$

с учетом, что $\Theta = \omega_0/\omega$, получаем уравнение изотермы адсорбции [1], представляющей собой адсорбционный слой в виде идеального «двумерного газа», но уже с учетом площади, занимаемой собственно молекулами адсорбата

$$Kp = \frac{\Theta}{1 - \Theta} e^{\frac{\Theta}{1 - \Theta}} \quad (1.111)$$

или в логарифмической форме

$$\ln Kp = \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} + \frac{\Theta}{1 - \Theta}. \quad (1.111a)$$

Аналогичное уравнение, полученное Фольмером [12] в виде

$$\ln Kp = \ln \pi + \frac{b\pi}{RT}, \quad (1.111b)$$

удобно при изучении адсорбции из растворов по σ или π . Здесь K и b – константы адсорбции, зависящие от природы адсорбата.

В случае *реального двумерного газа* состояние адсорбированного слоя описывается уравнениями (1.62a), (1.62б). В этом случае учитывается дальнедействующее двумерное притяжение адсорбат – адсорбат через константу a (латеральные (боковые) взаимодействия), а через $b = 1/\Gamma_m$ – отталкивание. Принимая все допущения и подстановки, сделанные в (1.62б), необходимо продифференцировать это уравнение, чтобы подставить его в уравнение Гиббса, записанное в форме $d \ln c = d \ln p - (bd\pi/RT\Theta)$, при условии $\Theta \cong \Gamma b$, и прийти к известному уравнению Хилла – де Бура [11]

$$pK_H = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp\left(\frac{\Theta}{1 - \Theta}\right) - \frac{2a\Theta}{bRT}; \quad (1.112)$$

$$\ln(pK_H) = \ln \frac{\Theta}{1 - \Theta} + \frac{\Theta}{1 - \Theta} - \frac{2a\Theta}{bRT} \quad (1.112a)$$

или в относительных давлениях для паров

$$\frac{p}{p_0} = (K_H p_0)^{-1} \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp\left[\frac{\Theta}{1 - \Theta} - K_{\text{лат}}\Theta\right], \quad (1.112б)$$

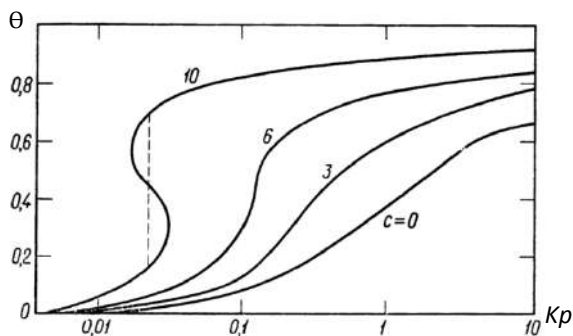
где константа Генри K_H учитывает межчастичное взаимодействие адсорбат – адсорбент, константа $K_{\text{лат}} = 2a/bRT$ характеризует межмолекулярное взаимодействие адсорбат – адсорбат, p – текущее давление, p_0 – давление насыщенного пара при данной температуре.

Уравнения (1.112, 1.112a, б) – это уравнения изотермы мономолекулярной нелокализованной адсорбции на однородной поверхности. Если латеральные взаимодействия малы $K_{\text{лат}} \cong 0$, то уравнение Хилла – де Бура

переходит в уравнение Фольмера – уравнение мономолекулярной нелокализованной адсорбции (1.111б).

Общий вид семейства кривых для уравнений типа (1.111а, б), (1.112а, б) подобен изображенному на рис. 1.6. Штриховой линией (субмонослойная область) показан фактический ход изотермы в области конденсации двумерного газа в жидкость. Приведенные уравнения довольно хорошо описывают отдельные экспериментальные изотермы адсорбции в субмонослойной области. Так, Росси и Уинклер [12], выбрав уравнения состояния (1.63), (1.63б), установили, что в области $0,1 < \theta < 0,5$ адсорбция азота на саже с однородной поверхностью при 77,8 К хорошо описывается уравнением Хилла – де Бура (1.112а, б).

Рис. 1.6. Изотермы адсорбции, соответствующие уравнению состояния двумерной адсорбированной фазы типа уравнения Ван-дер-Ваальса. Здесь константа $c = K_{\text{лат}} = 2a/bRT$ [1]



Существует множество вариантов уравнения состояния неидеального двумерного газа [12]. Например, с поправкой для π , взятой в виде a/ω^3 ,

$$\left(\pi + \frac{a}{\omega^3}\right)(\omega - \omega_0) = RT \quad (1.113)$$

получено уравнение изотермы, отличающееся от уравнения Хилла – де Бура только θ^2 при $K_{\text{лат}} = 2a/bRT$

$$K_H p = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left[\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2a\theta^2}{bRT} \right] \quad (1.113a)$$

или в линейной форме

$$\ln K_H p = \ln \frac{\theta}{1 - \theta} + \frac{\theta}{1 - \theta} - K_{\text{лат}} \theta^2. \quad (1.113б)$$

Если уравнение состояния берут с поправкой для π в виде a/ω^3 и для ω с поправкой ω_0^2/ω

$$\left(\pi + \frac{a}{\omega^3}\right) \left(\frac{\omega - \omega_0^2}{\omega}\right) = RT, \quad (1.114)$$

то уравнение принимает форму

$$K_H p = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left[\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2a\theta^2}{bRT} \right]; \quad (1.114a)$$

$$K_H p = \frac{\theta}{1 - \theta} + \frac{\theta}{1 - \theta} - K_{лат} \theta^2. \quad (1.114б)$$

Уравнения (1.112б)–(1.114б), представленные в линейной форме, удобны для определения значений констант K_H и $K_{лат}$.

Анализ величин $K_{лат}$ показывает [12], что они могут изменяться (рис. 1.6) в диапазоне $0 \div 10$, где $0 \div 1$ соответствуют очень слабым, а область значений $\cong 10$ сильным межмолекулярным взаимодействиям. Обычно с ростом $K_{лат}$ изотермы изгибаются, обращаясь выпуклостью к оси давлений. При $K_{лат} \cong 6$ сначала также выпуклые, а затем становятся вогнутыми к оси давлений, напоминая по виду кривые состояния для трехмерных газов при температуре выше критической. И далее при $7 \div 10$ имеются участки, отвечающие метастабильному неустойчивому состоянию (субмонослойная область) аналогично получаемым на диаграммах состояниям трехмерных газов ниже критической точки в области их конденсации в жидкую фазу. Если исключить возможность пересыщений, то, исходя из формы полученных кривых, следует ожидать скачкообразный рост адсорбции при некоторых постоянных значениях давления. Этот скачок соответствует двумерной конденсации сорбата, а область скачка – сосуществованию двух поверхностных фаз – «двумерного газа» и «двумерной жидкости». Аналогичные расчеты показывают, что увеличение значений $K_{лат}$ и P_0 смещает зоны двумерной конденсации вправо, в область более высоких давлений в газовой фазе.

Все рассмотренные изотермы с двумерными фазовыми переходами рассчитаны для адсорбции на однородной поверхности, наиболее характерной для границы «жидкость – пар», например адсорбции анионоактивных и катионоактивных ПАВ [21]: в частности, для алифатических аминов, применяющихся в больших масштабах в качестве коллектора при флотации калийных руд или солевых форм алифатических сульфокислот, применяющихся в качестве детергентов (моющих средств).

Для твердых тел достаточно однородная поверхность может быть получена в редких случаях, например на графитированных сажах и монокристаллах, гомотактических поверхностях (лоскутковых однородных и гомогенных) в виде мозаики на участках поверхности.

Основное достоинство рассмотренных выше уравнений применительно к адсорбции на реальной неоднородной плоской поверхности пористых

тел заключается, прежде всего, в том, что они дают достаточно достоверную качественную картину адсорбционного процесса, где при малых заполнениях важнейшей энергетической характеристикой является константа Генри, а при больших заполнениях проявляется межмолекулярное взаимодействие «адсорбат – адсорбат», и ассоциативная адсорбция может сопровождаться двумерными фазовыми переходами.

Если переключиться с двумерного газообразного состояния на трехмерное в виде растворов, и, например, в результате измерений понижения температуры замерзания раствора ΔT будет обнаружено хорошее соблюдение закона Рауля, то раствор близок к идеальному (аналогично закону Генри), описываемому в рамках чисто физической модели. В реальных системах наблюдается отклонение от аддитивности как признак проявления химизма. И тогда в случае неидеальных систем, как правило, используют аддитивные приближения, вводя поправки на неидеальность в виде коэффициентов активности компонентов раствора. Если при этом участвует реальная твердая фаза с ее неоднородностью и дефектами структуры, то можно использовать дополнительные квазихимические уравнения, учитывающие ассоциацию точечных дефектов в твердом теле. Однако отклонение от идеальности как результат сложных межчастичных взаимодействий в реальных гетерогенных системах можно провести иначе. Рассмотренный выше новый подход [11, 12] позволяет получить новые уравнения изотерм адсорбции на основе известных уравнений адсорбции (адсорбционных моделей) путем введения в эти уравнения фактора [23] и при этом сохранить все достоинства и приближения, присущие оригиналу. Можно рассмотреть некоторые изотермы адсорбции, вытекающие из уравнений состояния, в частности уравнение изотермы ассоциативно-диссоциативной адсорбции [53], пригодное для адсорбции паров на поверхности растворов неэлектролитов и электролитов и на твердых поверхностях [53].

При выводе изотерм адсорбции с GNF (g) воспользуемся уравнениями состояния (1.59) и (1.60), представленными в виде

$$\pi = g\Gamma RT \quad \text{или} \quad \pi\omega = gRT; \quad (1.115)$$

$$\pi(\omega - \omega_0) = gnRT. \quad (1.116)$$

И по алгоритму [12], по которому получены изотермы Генри и Фольмера, запишем соответствующие изотермы адсорбции с ассоциативно-ионизационным множителем (фактором неидеальности) [23]

$$K_H p^{1/g} = \Theta; \quad (1.117)$$

$$\ln K p^{1/g} = \ln \frac{1}{1 - \Theta} + \frac{\Theta}{1 - \Theta}. \quad (1.118)$$

Уравнения записаны с допущением, что при низких давлениях (концентрациях адсорбтива) $g = \text{const}$. В действительности g – величина переменная, т. е. изменяется с ростом давления адсорбтива. В этом принципиальное преимущество фактора неидеальности: он отслеживает изменения в системе. Следовательно, в каждом конкретном случае $g = f(p) = f(c)$ по возможности можно представить в аналитическом виде, что позволит аппроксимировать экспериментальную изотерму адсорбции с максимальной достоверностью R^2 , используя стандартные математические компьютерные редакторы Excel, MathCad, Mathematic и др.

Чтобы воспользоваться предлагаемыми уравнениями для обработки экспериментальных изотерм адсорбции, необходимы следующие вычисления:

1) выбрать уравнение изотермы в оригинальной линейной форме без множителя g или ι_{as} ;

2) найти величину максимальной Γ_m монослойной адсорбции и рассчитать $\theta = \Gamma / \Gamma_m$;

3) по линейной зависимости найти K_H , если по Хиллу – де Буру, то и $K_{лат}$;

4) построить теоретическую зависимость – изотерму $\Gamma(\theta) = f(p)$ или $\Gamma(\theta) = f(c)$ с заданными K_H (и $K_{лат}$);

5) сравнить теоретическую и экспериментальную изотермы адсорбции при разных текущих значениях p (для паров p/p_0); найти $g = f(p/p_0)$ и аппроксимировать в Excel; подставить в выбранное уравнение $g = f(p/p_0)$ вместо g . Уравнение изотермы с фактором неидеальности для исследуемой системы готово;

6) снова построить теоретическую кривую зависимости $\Gamma(\theta) = f(p)$, но уже по полученному уравнению изотермы и сравнить с экспериментальной изотермой.

1.6. Термодинамика поверхностных явлений на искривленных границах раздела фаз

Замкнутые формы и конечные размеры реальных фаз приводят к непрерывному или локальному искривлению межфазной границы. Кривизна поверхности влияет на условия равновесия и требует особого подхода к изучению термодинамики поверхностных явлений на искривленных границах раздела фаз [11, 12, 63].

Классическим примером трехфазной системы является система, состоящая из капли жидкости, помещенной на идеально плоскую гладкую поверхность, находящуюся в паровой среде (закон Юнга):

$$\sigma_{m-z} = \sigma_{m-ж} + \sigma_{ж-г} \cos \theta. \quad (1.119)$$

Здесь σ_{m-z} – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело – газ», стремящаяся растянуть каплю по поверхности твердого тела и увеличить площадь контакта «твердое тело – жидкость»; $\sigma_{ж-г}$ – сила, направленная по касательной к поверхности раздела фаз «жидкость – газ»; $\sigma_{m-ж}$ – сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело – жидкость», стремящаяся сократить площадь контакта этих фаз и препятствующая растеканию капли; θ – краевой угол смачивания, который легко определяется экспериментально. При смачивании поверхности – $\theta < 90^\circ$, при несмачивании – $\theta > 90^\circ$.

Предостережем, что в уравнении Юнга θ – равновесный краевой угол смачивания, который объективно не отражает смачиваемость-несмачиваемость на реальных поверхностях, так как в реальности из-за неидеальности (например, шероховатости) поверхности можно снять только так называемый *гистерезисный краевой угол*. *Гистерезис* (задерживание) – исключительно широко распространенное явление в природе и технике. Типичный пример *гистерезиса смачивания* – задерживание капли дождя на нечистой поверхности стекла. К сожалению, в огромном количестве публикаций, связанных с измерением краевых углов смачивания, этот факт игнорируется, что приводит к искаженной интерпретации результатов эксперимента.

Различают два типа поверхностей: *гидрофильные* (олеофобные), которые хорошо смачиваются полярными жидкостями (например, водой) и не смачиваются неполярными жидкостями (например, маслом или бензолом C_6H_6), и *гидрофобные* (олеофильные), которые хорошо смачиваются неполярными (например, маслом или бензолом) и не смачиваются полярными жидкостями (например, H_2O). Гидрофильной является поверхность оксидов, гидроксидов, силикатов, карбонатов и многих других минералов. Эти материалы хорошо смачиваются водой. Гидрофобными являются поверхности многих пластмасс, сульфидов металлов, углеродных адсорбентов. Самая высокая гидрофобность – у тефлона, у которого $\theta \cong 180^\circ$.

Работу когезии $W_{ког}$ находят по формуле Дюпре $W_{ког} = 2\sigma_{т-г}$, Дж/м², работу адгезии $W_{адг}$ определяют по уравнению Юнга – Дюпре:

$$W_{адг} = \sigma_{ж-г}(1 + \cos \theta), \quad (1.120)$$

удобному для расчета $W_{адг}$ по экспериментально измеренным $\sigma_{ж-г}$ и θ . Для идеального твердого тела работа когезии представляет собой прочность тела на разрыв или когезионную прочность ($W_{к.п.}$). Когезионная прочность реальных твердых тел из-за наличия дефектов в их структуре в десятки и сотни раз меньше $W_{ког}$.

Кривизна линии на плоскости характеризует меру отклонения этой линии от прямой. Если произвольная линия на плоскости задана в виде функции $f(x)$, то кривизна этой линии C_2 определяется как $C_2 = f'' / x[1 + (f')^2]^{3/2}$, где $f'(x)$ f'' – первая и вторая производные функции $f(x)$. Величину, обратную кривизне K_2 , называют радиусом кривизны r . Для $f'' = 0$ кривизна равна нулю, а радиус кривизны равен бесконечности. **Кривизна поверхности** – мера отклонения формы какой-либо поверхности от плоскости. Для выпуклых линий пересечения кривизна $C_2 > 0$, для вогнутых $C_2 < 0$. В адсорбции кривизна поверхности рассматривается как средняя величина

$$C_H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{1}{r}. \quad (1.121)$$

Радиус кривизны сферы как простейшей поверхности постоянной кривизны: $2/R = 1/r + 1/r = 2/r$. Оба главных радиуса кривизны имеют одинаковые знаки и значения, поэтому радиус кривизны равен геометрическому радиусу сферы R . В дифференциальной геометрии и топологии часто используется так называемая полная, или гауссова, кривизна C_R , которая определяется значениями тех же главных радиусов кривизны r_1 и r_2 : $C_R = 1/(r_1 r_2)$. У эллиптической поверхности главные радиусы кривизны r_1 и r_2 имеют одинаковые знаки, $C_R > 0$; у *гиперболической* или *седловидной* поверхности главные радиусы кривизны имеют разные знаки, $C_R < 0$; у параболической поверхности, для которой $C_R = 0$, одна из величин $1/r_1$ или $1/r_2$ не равна нулю.

Если вместо кривизны поверхности в точке рассматривается некоторая область, тогда вместо дифференциальных значений кривизны поверхности вводят интегральную кривизну области по гауссовой кривизне. Для элементов поверхности со средней C_H выполняется соотношение

$$\left| \frac{ds}{dV} \right|_r = \frac{2}{r} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}, \quad (1.122)$$

где ds и dV – приращения поверхности и объема при малом изменении R .

Используя соотношение (1.122), приводится вывод уравнения Лапласа, на котором основаны основные законы поверхностных и капиллярных явлений:

$$p_{жс} - p = \frac{2\sigma_{п-жс}}{r} \quad (1.123)$$

или

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{n-жс}}{r} = 2\sigma_{n-жс} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1.124)$$

где p_n и $p_{жс}$ – давление в газовой (паровой) и жидкой фазах.

В капле жидкости радиуса r , находящейся в равновесии с собственным паром, возникает избыточное гидростатическое давление ΔP . Уравнение (1.124) называется *законом Лапласа*. Закон определяет условия механического равновесия на искривленной межфазной поверхности, например столба жидкости в капилляре, пузырька пара в жидкости, мембран при их равномерном натяжении и т. д. Согласно уравнению Лапласа, давление всегда больше со стороны выпуклой фазы, кривизна которой принимается положительной; вогнутые поверхности имеют отрицательную кривизну. В пузырьке пара радиуса r давление больше, чем в окружающей его среде на величину ΔP , и чем меньше пузырек, тем выше в нем давление. Например, на искривленной границе вода / пар при радиусе кривизны мениска 1 мкм величина $\Delta P = 1,4$ атм, но при радиусе 10 нм $\Delta P = 145$ атм, а при радиусе 1 нм расчетная величина $\Delta P = 1450$ атм [11, 63].

Из уравнения Лапласа выражаем зависимость величины химического потенциала μ от кривизны поверхности:

$$\mu = \mu_0 \pm 2\sigma_{n-жс} V_m r = \mu_0 \pm \sigma_{n-жс} V_m \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1.124a)$$

где μ_0 и μ – значения химического потенциала для фаз с плоской и искривленной поверхностями раздела; $\sigma_{n-жс}$ – поверхностное натяжение; V_m – молярный объем рассматриваемой фазы, который принимается не зависящим от давления; r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны.

Знак «+» относится к фазам с выпуклой, знак «–» – с вогнутой поверхностью.

Из условия равновесия $\mu_{жс} = \mu_n$ и $\Delta\mu_{жс} = \Delta\mu_n$ получаем

$$RT \ln \frac{p_{r,n}}{p_{0,n}} = \pm \frac{2\sigma_{n-жс} V_m}{r}, \quad (1.125)$$

где $p_0 = p_{0,n}$ – равновесное давление пара над плоской поверхностью жидкости при температуре T .

Здесь знак «+» относится к фазам с выпуклой, а знак «–» – с вогнутой поверхностью. Уравнение называется уравнением Кельвина, его чаще записывают в виде

$$p = p_0 \exp \frac{\pm 2\sigma_{n-жс} V_m}{RT r}. \quad (1.126)$$

Итак, для искривленных поверхностей раздела фаз основными фундаментальными термодинамическими уравнениями являются:

– уравнение Юнга $\sigma_{n-жс} = \sigma_{т-жс} + \sigma_{жс-п} \cos \theta$;

– уравнение Юнга – Дюпре $W_{адг} = \sigma_{жс-г} (1 + \cos \theta)$, определяющее условие механического равновесия на трехфазной границе;

– уравнения Гаусса $C = 1/r_1 + r_2 = 2/r = |dA/dV|_r$, которое связывает среднюю кривизну с радиусами кривизны и изменениями объема и поверхности постоянной кривизны;

– уравнение Лапласа $\Delta P = 2\sigma / r = C\sigma$, определяющее условие механического равновесия в фазе флюида;

– уравнение Кельвина $RT \ln p / p_0 = 2\sigma V_{жс} / r$, определяющее условия равновесия в паровой фазе или равновесную растворимость;

– уравнение для выражения химического потенциала $\mu_{жс} = \mu_{о,жс} + 2\sigma v_{жс} / r$, определяющее связь химического потенциала с кривизной поверхности, и ряд других важных уравнений [11, 63].

Эти уравнения являются классическими уравнениями и выполняются в условиях равновесия в отсутствие межчастичных взаимодействий. Но эти уравнения с соответствующими оговорками широко используются и в адсорбционной практике для описания капиллярных явлений на искривленных поверхностях, включая пористые материалы, в которых при адсорбции наблюдается капиллярная конденсация паров.

Для реальных процессов названные уравнения, включая уравнение Кельвина, можно модифицировать, введя в них фактор неидеальности капиллярных систем g (1.96), (1.97) в виде отношения реальной поверхностной энергии $\pm \frac{2\sigma_{n-жс} V_{жс}}{r}$ к идеальной энергии пара $RT \ln \frac{p_{r,n}}{p_{0,n}}$, находящегося над искривленной поверхностью

$$g = \pm \frac{2\sigma_{n-жс} V_{жс}}{rRT \ln \frac{p_{r,n}}{p_{0,n}}}. \quad (1.127)$$

Модифицированное автором уравнение Кельвина примет вид

$$p = p_0 \exp \frac{\pm 2\sigma_{n-жс} V_m}{gRT r}, \quad (1.127a)$$

и таким образом облегчит проблему учета межчастичных взаимодействий в капиллярных системах.

Как уже отмечалось выше, для характеристики пористых структур широко применяется уравнение капиллярной конденсации Томсона – Кельвина.

1.7. Классическая теория капиллярной конденсации в пористых телах

Теория постулирует, что дополнительное поглощение пара пористыми телами происходит в порах адсорбента вследствие объемной конденсации на вогнутой поверхности твердого тела, покрытого адсорбционной пленкой. Характерная особенность адсорбции в мезопористых системах связана с капиллярной конденсацией, которая может приводить к объемному заполнению мезопор жидкой фазой адсорбата при относительном давлении паров $p / p_0 < 1,0$ [11, 31, 64]. Необходимые условия капиллярной конденсации – наличие мезопор, смачиваемость их стенок адсорбированной фазой, температура сорбции ниже критической. Причина капиллярной конденсации – в образовании вогнутых менисков адсорбированной фазы, равновесное давление p над которыми определяется уравнением Кельвина.

Многочисленными экспериментами доказано, что над выпуклой поверхностью равновесное давление p больше, а над вогнутой меньше, чем над плоской поверхностью. Это объясняется смещением фазового равновесия «жидкость – пар» для поверхности разной по знаку кривизны. Для молекулы пара, попавшей на выпуклую поверхность, дисперсионное взаимодействие с молекулами жидкости меньше, а на вогнутую – больше, чем на плоской поверхности из-за более коротких расстояний между ними. В первом случае молекула пара удерживается слабее, а во втором прочнее, чем на плоскости, и, соответственно, наблюдается сдвиг равновесия в сторону большего или меньшего давления насыщенного пара.

В реальных системах, согласно закону Лапласа, для пористых и дисперсных систем большое значение имеет величина, вызванная снижением упругости насыщенного пара ΔP . Если поры в твердом теле имеют вогнутую поверхность (как в губчатых системах), то жидко подобная адсорбционная пленка на ней также будет вогнутой. Давление пара над ней станет насыщенным еще до того, как оно примет значение p_0 . Чем больше кривизна этой пленки, тем раньше пар будет насыщенным, и тем раньше начнется его конденсация в порах твердого тела. В системах с малыми порами и высокой кривизной поверхности капиллярная конденсация начнется раньше, чем в крупнопористых. Это следует из уравнения Кельвина, связывающего упругость насыщенного пара с радиусом кривизны сферического мениска. Решая обратную задачу по упругости пара, можно определять радиус кривизны сферического мениска $r_{сф}$. В пористых телах поглощение пара происходит по двум принципиально различным механизмам. Во-первых, это адсорбция пара на поверхности, во-вторых, объемная его конденсация в порах. Рассматривается и третий механизм, но он «ра-

ботаает» только в микропористых системах – объемное адсорбционное заполнение микропор.

Реальные дисперсные системы имеют поверхность самой различной формы. Поэтому дают общее описание этого явления для любых поверхностей через их кривизну.

Кривизна как величина, обратная радиусу, для сферы – $1/r_{cf}$; для цилиндра – $1/2r_{\text{ц}}$; для седловидной (гиперболической) поверхности с главными радиусами кривизны r_1 и r_2 – $\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)/2$. Видим, что кривизна сферы определяется в любой ее точке, т. е. радиус кривизны сферы равен ее геометрическому радиусу. Кривизна цилиндрической поверхности, т. е. радиус кривизны цилиндра, равен его удвоенному геометрическому радиусу, а кривизна цилиндрической поверхности равна половине кривизны сферы такого же радиуса. Для седловидной поверхности главные радиусы кривизны имеют противоположные знаки, поскольку центры для этих радиусов находятся по разные стороны от касательной плоскости в любой точке поверхности. Если представить себе седло, то плоскости, пересекающие его вдоль, дают кривые с положительными радиусами кривизны, центры которых находятся над седлом, а перпендикулярные плоскости (поперек седла) дают кривые с отрицательными радиусами кривизны, центры которых находятся под седлом.

Седлообразная поверхность может иметь равную или, наоборот, различную кривизну в любой точке. Будет ли поверхность седла вогнутой или выпуклой, зависит от соотношения радиусов кривизны r_1 и r_2 .

Тогда уравнение Кельвина для соответствующих радиусов кривизны поверхностей

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{r_{cf}} = \pm \frac{\sigma V_m}{r_{\text{ц}}} = \pm \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sigma V_m \quad (1.128)$$

в зависимости от представления пор абсорбента в виде сфер, цилиндров или гиперболоподобными может быть использовано для расчетов радиусов пор твердого материала, исходя из так называемого *капиллярно-конденсационного гистерезиса*.

В реальном процессе возможно использование модифицированного уравнения Кельвина с фактором g :

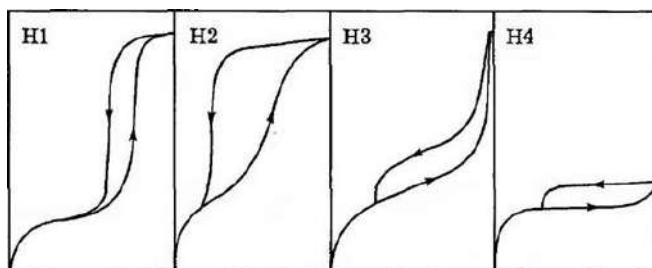
$$gRT \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{r_{cf}} = \pm \frac{\sigma V_m}{r_{\text{ц}}} = \pm \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \sigma V_m. \quad (1.128a)$$

Капиллярно-конденсационный гистерезис можно наблюдать на изотермах адсорбции в мезопористых материалах при снятии кривых адсорбции

– десорбции. При повышении давления пара на пористом адсорбенте идут процессы адсорбции и капиллярной конденсации, при уменьшении давления пара – процессы десорбции и испарения капиллярного конденсата, которые могут сопровождаться капиллярно-конденсационным гистерезисом.

При экспериментальном получении изотерм сорбции–десорбции на мезопористых адсорбентах на кривых изотерм наблюдается несовпадение ветвей адсорбции и десорбции (гистерезисная петля), вызванное капиллярной конденсацией. Поскольку формы пористых адсорбентов могут быть разнообразными, соответственно разнообразны и формы гистерезисных петель. На рис. 1.7 приведена классификация характерных типов формы петель капиллярно-конденсационного гистерезиса, предложенная комиссией IUPAC [22]. Эта классификация основана на проведенном де Буром анализе ситуаций в ряде индивидуальных пор простейшей формы.

Рис. 1.7. Характерные типы петель капиллярно-конденсационного гистерезиса по классификации IUPAC [3] (по ординате – величина адсорбции a , по абсциссе – относительное давление пара p/p_s)



Петля гистерезиса типа Н1 обусловлена наличием открытых с обоих концов капилляров, имеющих трубчатую форму с самой различной конфигурацией поперечного сечения (круглая, треугольная, квадратная, многогранная и т. д.) и небольшой разброс радиусов по величине. Тип Н1 характерен, например, для крупнопористых и среднепористых силикагелей, саж и других глобулярных адсорбентов.

Петля гистерезиса типа Н2 обусловлена капиллярной конденсацией между двумя параллельными пластинами или листами, сравнительно легко передвигающимися относительно друг друга (рис. 1.7). Ярко выражен тип Н2 для некоторых пористых стекол – типично губчатых структур. Для глобулярных и для губчатых структур наблюдаются оба эти типа. Возможно, форму гистерезиса определяет не форма пор, а соотношение размеров горл и полостей, а также однородность этих размеров.

Петля гистерезиса типа Н3 связана с наличием в веществе тетраэдрических, а также сквозных и замкнутых бутылкообразных пор с одинаковыми радиусами полостей и различными радиусами входных отверстий. Структуры подобного типа вполне реальны и могут образоваться в процессе неравномерной сушки некоторых гелеобразных адсорбентов. Тип

НЗ, как считают многие исследователи, более тесно связан с формой пор. Этот тип наблюдается для очень многих активных углей пароводяной активации и для модифицированного монтмориллонита с раздвинутыми слоями. В обоих случаях поры имели щелевидную форму с почти плоско-параллельными стенками.

Кроме того, петлю гистерезиса данного типа дают пористые тела с конусообразными порами одинаковых размеров и непрерывно изменяющимся эффективным радиусом, если $r_{эф} \ll r$. Заполнение таких пор, как и в случае открытых цилиндрических, происходит при относительном давлении, соответствующем $2r$, а опорожнение начинается при p/p_s , соответствующем $r_{эф}$, и заканчивается при относительном давлении, отвечающем радиусу r . Аналогичный гистерезис дают клинообразные капилляры с закрытыми сторонами и открытыми концами. Адсорбенты с петлей гистерезиса типа НЗ встречаются редко.

Петля гистерезиса типа Н4 присуща системам с набором неоднородных капилляров, имеющих широкую часть полости и разнообразные по величине короткие узкие горла. Такие капилляры, с одной стороны, способны сдвинуть адсорбционную ветвь изотермы в область более высоких относительных давлений, а с другой – в силу гетерогенности размера горл и равномерности их распределения обеспечивают постепенный спад десорбционной ветви типа НЗ [13]. Тип Н4, по-видимому, отражает комбинацию микропор и мезопор, встречающуюся в некоторых типах активированных углей. Типы НЗ и Н4 имеют характерную особенность, отличающую их от других, которая состоит в том, что ширина петли, измеренная как разность ординат десорбции и адсорбции, приблизительно постоянна во всей области гистерезиса. Кроме того, тип НЗ имеет еще две характерные особенности. Первая заключается в том, что адсорбционная ветвь гистерезиса имеет типичную для II типа по классификации Брунауэра [65], что свидетельствует о наличии только полимолекулярной адсорбции. Вторая особенность – отсутствие горизонтального участка на десорбционной ветви, присущего другим типам. Если гистерезис на изотерме адсорбции для углей имеет форму Н4, то это означает, что уже при сравнительно небольшом давлении произошло заполнение микропор, и дальнейшая адсорбция практически прекратилась. Если наблюдается крутой подъем адсорбционной ветви изотермы вблизи $p/p_0 = 1$, то, основываясь на морфологии некоторых активных углей, можно предположить, что углеродная масса между полостями, имеющими размер мезо- и макропор, пронизана микропорами, близкими к щелевидной форме [13].

Принцип использования капиллярной конденсации просто объяснить, выбрав набор цилиндрических капилляров разного размера. С по-

вышением давления пара на поверхности всех пор капилляров будет увеличиваться толщина t полимолекулярной пленки.

Внутренняя поверхность этой пленки образует цилиндр, который принято называть корой. Ее радиус r_k меньше радиуса цилиндрической поры r_n на величину $r_k = r_n - \tau$. Когда пар достигнет насыщения по отношению к поверхности пленки в наименьшем из цилиндров, произойдет его спонтанное заполнение капиллярным конденсатом (вертикальный подъем изотермы). Это давление пара p определится уравнением Кельвина с r_u .

Дальнейшее повышение давления пара приведет к росту толщины адсорбционной пленки во всех остальных капиллярах, при насыщении пара по отношению к поверхности пленки в следующем по размеру капилляре произойдет его спонтанное заполнение. Изотерма сорбции для всех капилляров будет иметь вид, показанный на рис. 1.8,б. Обратный процесс десорбции начнется с наиболее широкого капилляра, затем последовательно адсорбат будет испаряться из более узких капилляров. Начало спонтанного испарения адсорбата из каждого капилляра определяется уравнением Кельвина (1.126). Ступенчатая десорбционная изотерма отличается от адсорбционной вследствие различий в форме менисков в прямом и обратном процессах. При значительном числе капилляров в такой модельной системе обе ветви изотермы приобретут плавное очертание, что и наблюдают на практике. Принципиальное значение для расчета размеров капилляров (радиусов пор твердого тела) из изотермы имеет ее десорбционная ветвь. В упрощенном виде по десорбционной ветви определяют распределение пор по размерам dV/dr в исследуемом адсорбенте, используя уравнение Кельвина для сферических менисков в виде

$$r_{сф} = \frac{2\sigma V}{RT \ln \left(\frac{p_s}{p} \right)} \quad (1.129)$$

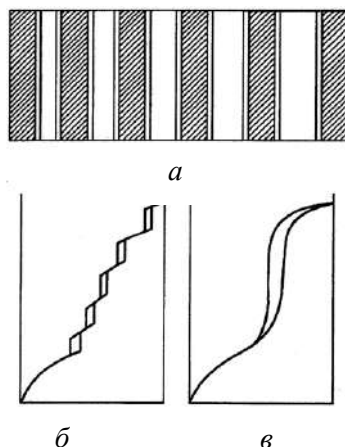


Рис. 1.8. Набор открытых цилиндрических капилляров разного размера с толщиной полимолекулярной адсорбционной пленки τ в них (а), изотерма адсорбции для данного набора капилляров (б) и изотерма адсорбции при большом количестве капилляров разного размера с τ (в) [13]

либо в модифицированном с g фактором

$$r = \frac{2\sigma V}{gRT \ln\left(\frac{p_s}{p}\right)}, \quad (1.129a)$$

Напоминаем, что r_{cf} и r – радиусы капилляра и поры, м; $\sigma \cdot 10^3$ – поверхностное натяжение адсорбируемого вещества, Дж/моль; V – объем 1 моля жидкого адсорбтива, м³; $R = 8,314$ Дж/(моль · К); T – абсолютная температура, К.

Список литературы

1. Гольдаде В.А., Пинчук Л.С. Физика конденсированного состояния. Минск: Белорусская наука, 2009. 648 с.
2. Гуртов В.А., Осауленко Р.Н. Физика твердого тела для инженеров: учеб. пособие. 2-е изд. испр. и доп. / науч. ред. Л.А. Алешина. М.: Техносфера, 2012. 559 с.
3. Френкель Я.И. Классическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 424 с.
4. Межфазовая граница: газ – твердое тело. М.: Мир, 1970. 570 с.
5. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. 2-е изд. испр. и доп. Л.: Химия, 1976. 328 с.
6. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 1, 2. Свердловск: Metallurgizdat, 1962. 671 с.; 1966. 703 с.
7. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Metallurgia, 1994. 440 с.
8. Пастухов Э.А., Мусихин В.И., Ватолин Н.А. Электрические свойства нестехиометрических оксидных расплавов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. 112 с.
9. Макаревич Н.А. Исследование свойств расплава $KVO_3 - V_2O_5$ и окисления в нем алифатических спиртов: дис. ... канд. хим. наук. Пермь, 1974. 150 с.
10. Основы технологии переработки пластмасс / под ред. В.Н. Кулезнева, В.Н. Гусева. М.: Химия, 2004. 600 с.
11. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. 2-е изд. испр. и доп. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 442 с.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
13. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.
14. Макаревич Н.А. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т. 41, № 2. С. 73–78; Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2002. № 2. С. 39–46; Там же. 2006. № 2. С. 34–43; Там же. 2006. № 3. С. 42–48.
15. Медведев Н.Н. Метод Вороного – Делоне в исследованиях структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 214 с.

16. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. // Докл. РАН. 1999. Т. 364. С. 337.
16. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористом теле. М.: Химия, 1982. 320 с.
17. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. S.-Francisco: Frimar, 1982.
18. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
19. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: ИД Интеллект, 2011. 564 с.
20. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. 2-е изд. Л.: Химия, 1989. 464 с.
21. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / под ред. акад. Ю.Д. Третьякова. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
22. Макаревич Н.А. // Докл. АН Беларуси. 2016. Т. 60, № 1. С. 94–101.
23. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 789 с.
24. Коттрел А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М.: Металлургиздат, 1958. 464 с.
25. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
26. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. М.: Интеллект, 2010. 504 с.
27. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 248 с.
28. Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 996.
29. IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2. Pt. I // Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem., 1972. V. 31. P. 578.
30. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
31. Фомкин А.А. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. М., 2011. С. 65–106.
32. Беринг Б.П., Майерс А., Серпинский В.В. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. С. 119.
33. Русанов А.И. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 2. С. 126.
34. Радушкевич Л.В. Основные проблемы физической адсорбции / под ред. М.М. Дубинина, В.В. Серпинского. М.: Наука, 1970. С. 270.
35. Китайгородский А.И. Порядок и беспорядок в мире атомов. М.: Наука, 1984. 176 с.
36. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 304 с.
37. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика / пер. с англ. Т. 1. М., 1978. 404 с.
38. Коваленко Н.П., Фишер И.З. Метод интегральных уравнений в статистической теории жидкостей // Успехи физических наук. Т. 108, № 2. С. 209–240.
39. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 519 с.

40. Кривцов А.М., Кузькин В.А. Получение уравнений состояния идеальных кристаллов простой структуры // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2011. № 3. С. 67–72.
41. Riess A. et al. // *Astronomical Journal*. 1998. V. 116. P. 1009.
42. Perlmutter S. et al. // *Astrophysical Journal*. 1999. V. 517. P. 565.
43. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с.
44. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1987.
45. Фазовые равновесия в химической технологии. Ч.2. М.: Мир, 1989. 360 с.
46. Эткинс П. Физическая химия. Т.1. М.: Мир, 1980. 293 с.
47. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 502 с.
48. Lewis G.N. Outlines of a system of thermodynamic chemistry // *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1907. № 43. P. 259–293.
49. Bjerrum N. A new form for the electrolytic dissociation theory // *Proc. 7th Internl. Congr. Appl. Chem.* 1909. Sect. X. P. 55–60.
50. Guggenheim E.A. Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys. UK, Oxford, 1952. 270 p.
51. Макаревич Н.А. Среднемассовые и среднечисленные характеристики ассоциированных растворов ПАВ // Докл. АН Беларуси. 1997. Т. 41, № 2. С. 73–78.
52. Макаревич Н.А. Два возможных подхода к исследованию адсорбции из ассоциированных растворов неэлектролитов и электролитов // Материалы трудов IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. М.: Наука, 2000. С. 60–67.
53. Макаревич Н.А. Применение классических законов Рауля, Вант-Гоффа и уравнения состояния для описания ассоциированных растворов неэлектролитов и электролитов // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук, 2002. № 2. С. 43–49; Термодинамические коэффициенты в реальных системах неэлектролитов // Там же. 2006. № 2. С. 34–43; Термодинамические коэффициенты в реальных системах электролитов // Там же. 2006. № 3. С. 42–48.
54. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
55. Makarevich N.A. The equations of the adsorption activity and differential isosteric heat of adsorption // *Proc. 27th Conference of European Colloid and Interface Society, Bulgaria, Sofia*, 2013. P. 49–50.
56. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 930 с.
57. Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 54. P. 5237–5241.
58. Ustinov E.A., Do D.D., Jaroniec M. Adsorption of argon and nitrogen in cylindrical pores of MCM-41 materials // *Appl. Surf. Sci.*, 2005. Vol. 252, № 4. P. 1013–1028.

59. Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Третьяков С.И. Экспоненциальное уравнение адсорбции, экстракции, сушки // Химия и химическая технология, 2014. Т. 57, № 7. С. 108–112.
60. Makarevich N.A. The equation of diffusion kinetics for interphase processes with participation of components of wood and plant // 18th Int. Symposium on Wood, Fibre and Pulping Chemistry. 09–11 September 2015. Austria, Vienna. Vol. 2. P. 245–249.
61. Perry's chemical engineers' handbook (6 ed.). MCGraw–Hill, 1984. P. 3–162.
62. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Методы решения задач теории и практики флотации: учеб. пособие. М.: Горная книга, 2013. 363 с.
63. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. М., 2011. Режим доступа: <http://www.nanometer.ru>.
64. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 248 с.

АДСОРБЦИЯ НА ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

2.1. Адсорбция как поверхностное явление

К поверхностным явлениям, сопровождающимся самопроизвольным уменьшением поверхностной энергии $\Delta G < 0$, т. е. уменьшением межфазовой поверхности и поверхностного натяжения, относится *адсорбция* (от лат. *Sorbco* – поглощение, концентрирование с приставкой *ad* – «на-»). Адсорбцию можно определить не только как явление, но и как процесс, вызванный перераспределением компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Коротко, «адсорбция» – концентрирование веществ на границе раздела фаз или в порах твердого тела. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в сопредельную гомогенную фазу – *десорбция*. Более плотную фазу, определяющую форму поверхности, называют *адсорбент*. Адсорбент может быть жидкостью или твердым телом.

Вещество, перераспределяемое на границе фаз, – *адсорбат*, а способное адсорбироваться, – *адсорбтив*. В общем случае это *флюид*.

В зависимости от агрегатного состояния сопредельных фаз различают следующие типы адсорбционных процессов:

- адсорбция из растворов на границе раздела «жидкость – газ» (ж-г).;
- адсорбция из растворов на границах раздела «жидкость – жидкость» (ж-ж);
- адсорбция из растворов на границах раздела «жидкость – твердое тело» (ж-т);
- адсорбция из газовой фазы на твердых адсорбентах (г-т).

2.1.1. Природа адсорбции

Поверхность твердого тела, находящегося при температуре T в контакте с газом при давлении p , непрерывно бомбардируется молекулами газа. Из кинетической теории газов следует, что число молекул, ударяющихся о единицу поверхности за единицу времени, может быть выражено как

$$n = \frac{N_A p}{[2\pi MRT]^{1/2}}, \quad (2.1)$$

где N_A – число Авогадро; M – молярная масса; R – универсальная газовая постоянная.

При этом часть газовых молекул упруго отражается от поверхности, а другая часть на некоторое время задерживается, т. е. адсорбируется. Молекулы, контактируя с поверхностью, образуют избыточную концентрацию по сравнению с концентрацией на большом удалении от поверхности. Избыточное содержание молекул в приповерхностном слое по сравнению с их содержанием вдали от поверхности по определению и есть **адсорбция**.

Из общей физики известно, что частота столкновений молекул газа с поверхностью твердого тела [28]

$$\nu_c = \frac{1}{4n_g v_T} \quad (2.2)$$

где n_g – число молекул газа в единице объема; v_T – тепловая скорость молекул.

Но из уравнения Аррениуса следует, что не всякие столкновения молекул с твердой поверхностью приводят к акту адсорбции. Чтобы произошла физическая адсорбция, молекула должна передать свою энергию либо твердому телу, либо другим молекулам. Потеря энергии, достаточной для физического захвата молекулы, равна или чуть больше энергии активации физической адсорбции. Для физического захвата молекулы требуется несколько столкновений. А чтобы произошла химическая реакция, необходимо дополнительное время, которое затрачивается на перемещение молекул по поверхности до реакционного центра и собственно реакцию. Химической адсорбции, как правило, предшествует физическая адсорбция. По этой причине химическая адсорбция протекает существенно медленнее физической адсорбции. Точно рассчитать время химической и физической адсорбции достаточно сложно, однако для обратного процесса (десорбции) это время можно оценить по теплоте адсорбции Q_a .

В равновесных условиях величина адсорбции определяется равенством скоростей адсорбции и десорбции. При малых покрытиях, когда вероятность соударения адсорбтива с местом, уже занятым адсорбатом, мала, среднее число молекул a , адсорбированных на единице поверхности, по Де Буру [29] может быть оценено как

$$a = \chi n \tau, \quad (2.3)$$

где χ – коэффициент аккомодации (прилипания) – вероятность прилипания как доля прилипших молекул относительно бомбардируемых поверх-

ность ($\chi = n_a/n$, где n – число соударений, n_a – число прилипших молекул); τ – среднее время «жизни» молекулы в адсорбированном состоянии, величину которого Я.И. Френкель связал с теплотой десорбции в виде

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q_a}{RT}\right), \tag{2.4}$$

где τ_0 выражается через статистические суммы для адсорбата и образующегося активированного комплекса, причем $\tau_0 \sim 1/\nu_c \sim 10^{-13}$ с (ν_c – величина порядка частоты колебаний химических связей).

Следовательно,

$$\tau = 10^{-13} \exp\left(\frac{Q_a}{RT}\right). \tag{2.4a}$$

Это уравнение применимо для оценок. В частности, любопытны оценки среднего времени τ пребывания молекулы в адсорбированном состоянии в зависимости от Q_a . Для таких оценок используем характерные значения теплоты физадсорбции (рис. 2.1).

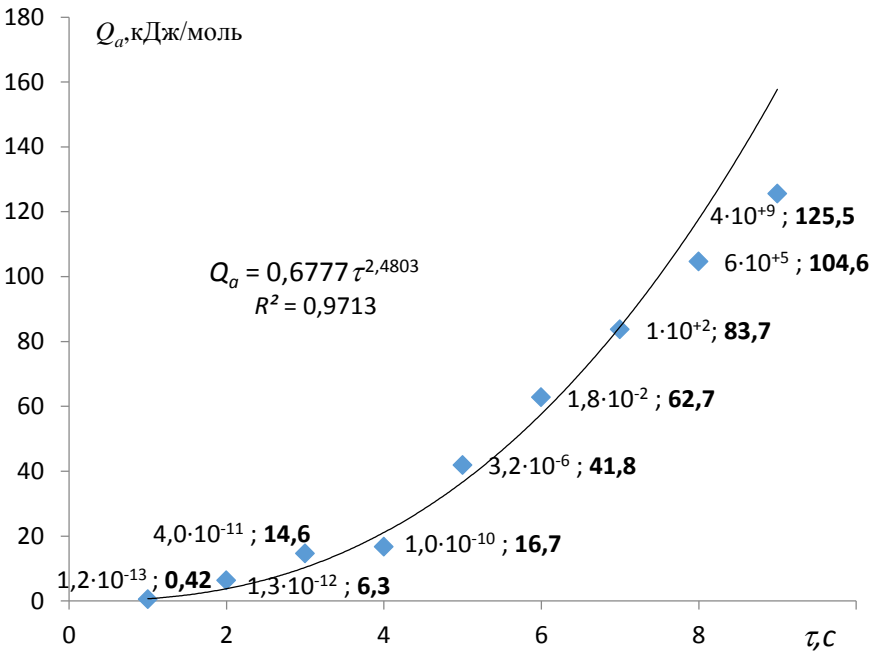


Рис. 2.1. Связь теплоты адсорбции Q_a и расчетного «времени жизни» адсорбированной молекулы на поверхности τ по данным монографии де Бура [29] (жирным шрифтом выделены теплоты адсорбции)

Как видно из рис. 2.1, функцию Q_a от τ можем представить в аналитическом виде $Q_a = 0,6777 \tau^{2,4803}$ с высоким коэффициентом достоверности $R^2 = 0,97$ в форме степенной зависимости. Эту аналитическую зависимость можно использовать для оценки времени «жизни» адсорбированных молекул по их теплотам адсорбции и, наоборот, по τ оценивать Q_a (τ_0 – период молекулярных колебаний, составляющий порядка $10^{-13} \div 10^{-12}$ с). При теплоте адсорбции $Q_a < 60$ кДж/моль время жизни молекул в адсорбированном состоянии составляет малые доли секунды. При $Q_a > 70$ кДж/моль время жизни резко возрастает. Так, при $Q_a = 176$ кДж/моль (хемосорбция СО на Ni) время жизни молекул в адсорбированном состоянии составляет почти 10^{11} лет, что существенно превосходит возраст Земли.

Из приведенных оценок видно, что «время жизни» адсорбата изменяется в чрезвычайно широких пределах и очень сильно зависит от температуры и интенсивности межмолекулярного взаимодействия. В общем случае адсорбат теряет степень свободы поступательного движения в направлении, перпендикулярном поверхности. Остальные степени свободы могут сохраняться, в том числе две степени свободы поступательного движения, обеспечивающие миграцию по поверхности.

При исследовании физической и химической адсорбции, в пограничных случаях провести четкое различие между этими типами адсорбции не всегда удастся. Предполагается, что физическая адсорбция обусловлена силами взаимодействия молекул газа с поверхностью твердых тел, и при адсорбции не происходит заметного изменения электронного строения адсорбирующихся молекул и твердой подложки. Поскольку силы взаимодействия молекул газа между собой и с атомами твердой подложки имеют, как правило, одну природу, то теплота, выделяемая при физической адсорбции, по порядку величины сопоставима с теплотой конденсации паров. При физической адсорбции на поверхности могут присутствовать не только монослои, но и ультратонкие пленки, толщина которых составляет несколько молекулярных диаметров. Физическая адсорбция является обратимой: при понижении давления газа или повышении температуры адсорбция уменьшается. Однако достаточно примеров, что при адсорбции, допустим кислорода на графите, нагревание поверхности в вакууме приводит не к удалению кислорода, а к выделению с поверхности оксида углерода. То есть возможен переход физической адсорбции в химическую (локализованную) адсорбцию. Хорошо известно, что физическая и химическая адсорбции различаются не только по теплотам взаимодействия с поверхностью, но и по характерным временам адсорбции / десорбции.

Следовательно, адсорбцию можно различать по механизму взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента и подразделить на типы:

– *физическая, или неактивированная, адсорбция*, вызванная взаимодействием между молекулами адсорбата и адсорбента за счет сил Ван-дер-Ваальса с энергией адсорбционного взаимодействия ≈ 10 кДж/моль;

– *химическая адсорбция* (хемосорбция), вызванная реакцией взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами адсорбента с образованием устойчивых химических соединений различного типа (за исключением реакций ионного обмена). Энергия такого адсорбционного взаимодействия может достигать сотен кДж/моль. Хемосорбция может быть как активированной, так и неактивированной, но всегда *локализованной адсорбцией* из-за прочной связи между молекулами (атомами) адсорбата и адсорбента.

Типичная физадсорбция протекает без переноса или обобществлении электронов, т. е. за счет межмолекулярного взаимодействия.

Межмолекулярные взаимодействия – очень сложный процесс взаимодействия электронов и ядер атомов, составляющих молекулы. Представления об адсорбции связаны с понятием о короткодействии и дальнем действии адсорбционных сил. Между молекулами вещества (рис. 2.2) одновременно действуют силы взаимного притяжения (2) и силы взаимного отталкивания (3). Результирующая взаимодействия – кривая (1) с потенциальной ямой, глубина которой определяет энергию связи между молекулами (чем глубже яма, тем прочнее связь). Эти силы обусловлены действием электрически заряженных частиц, входящих в состав молекулы. Силы являются короткодействующими. При этом силы отталкивания убывают с увеличением расстояния между молекулами быстрее, чем силы притяжения. Только при этом условии молекулы могут находиться в устойчивом равновесии на некотором определенном равновесном расстоянии друг от друга. Как уже отмечалось, короткодействующие силы – это силы, действующие между частицами на расстоянии нескольких атомных радиусов.

В отличие от физической (неактивированной и нелокализованной) адсорбции, *хемосорбция* является активированной (локализованной). Чтобы молекула адсорбата образовала «адсорбционный комплекс» с активным центром адсорбента и вступила с ним в химическую связь, она должна преодолеть потенциальный барьер, высота которого будет равна энергии активации E_{act} реакции (рис. 2.3). Пологий минимум на кривой (справа) соответствует физической адсорбции и расположен на расстоянии z_w , рав-

ном сумме ван-дер-ваальсовых радиусов поверхностного атома (активного центра) и адсорбированной молекулы.

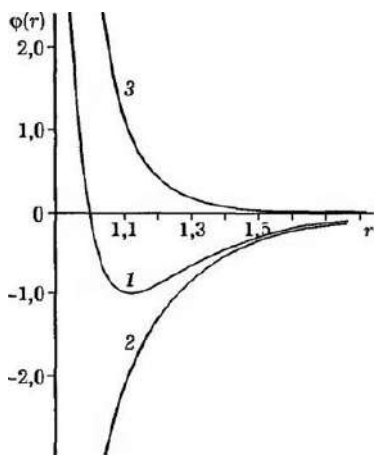


Рис. 2.2. Зависимость потенциала сил взаимодействия (1) и его составляющих сил – притяжения (2) и отталкивания (3) от межмолекулярного (межатомного) расстояния

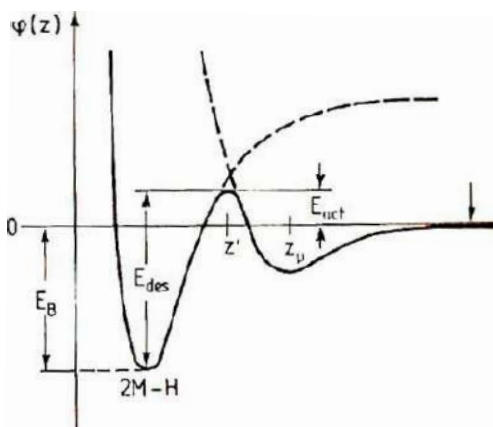


Рис. 2.3. Совмещенные кривые потенциальной энергии неактивированной (физической) и активированной (химической) адсорбции (см. справа налево)

Чтобы приблизиться молекуле адсорбата к поверхности на расстояние z' и преодолеть потенциальный барьер, она должна обладать энергией, равной или больше E_{act} . Но это тот случай, когда молекула способна диссоциировать на два атома. На графике изображена ситуация, когда молекула адсорбтива (например, H_2) вдали от поверхности (например, Pt) продиссоциировала. Энергии диссоциации обычно достаточно для преодоления сил отталкивания электронных оболочек и сближения продиссоциированных атомов адсорбтива с поверхностными атомами адсорбента и образования двух прочных химических связей «металл – водород». Энергии такой связи E_B соответствует глубокий минимум на кривой (слева). Эта энергия пропорциональна теплоте хемосорбции, достигающей 300 кДж/моль и выше. Десорбция возможна лишь при условии преодоления атомами адсорбата потенциального барьера высотой E_{des} , а для этого обычного вакуумирования недостаточно.

Поэтому хемосорбция – это локализованная адсорбция. Как будет рассмотрено, такой тип адсорбции газов и паров на твердой поверхности является, как правило, монослойной адсорбцией (адсорбция Ленгмюра, изотермы с формой кривой I типа). Для физической (нелокализованной)

адсорбции набор кривых на изотермах значительно шире, но он включает и кривые I типа.

Для наглядности предлагается (табл. 2.1) сравнить и оценить различие между физадсорбцией и хемосорбцией.

Таблица 2.1

**Сравнительная упрощенная характеристика физической
и химической адсорбции**

Физическая адсорбция	Хемосорбция
Обусловлена физическими силами (силами Ван-дер-Ваальса)	Обусловлена химическими силами
Теплота адсорбции мала, $\approx 10 \div 20$ кДж/моль	Теплота адсорбции велика, $\approx 40 \div 400$ кДж/моль
С повышением температуры часто уменьшается (десорбция выше адсорбции)	Повышение температуры способствует достижению E_a , т. е. хемосорбции
Мало специфична, слабо зависит от природы адсорбата	Специфична, образуется поверхностное химическое соединение
Обратима (адсорбция \leftrightarrow десорбция)	Как правило, необратима
Нелокализованная (молекулы адсорбата способны перемещаться по поверхности адсорбента)	Локализованная (молекулы адсорбата связаны с адсорбентом за счет прочных химических связей)

Из термодинамики адсорбции следует, что различие теплот физической и химической адсорбции влечет за собой существенное различие и энтропии адсорбции, т. е. уменьшение степеней свободы адсорбированных молекул. При физической адсорбции молекула адсорбата может терять способность к поступательному движению перпендикулярно к поверхности, но сохранять вращательные и колебательные степени свободы, в то время как при хемосорбции возможно ограничение даже колебательной степени свободы. При хемосорбции наблюдается «возмущение» приповерхностного слоя атомов адсорбента, что может привести к структурной перестройке поверхности, поэтому систему «адсорбент – адсорбат» рассматривают как единую квантово-механическую систему. При физической адсорбции приповерхностный слой адсорбента в первом приближении рассматривают как инертную систему, а ее участников – как две независимые системы. Однако заметим, что четкое различие между физической и химической адсорбциями на практике не всегда удается выяснить. Для этого проводят прецизионные калориметрические измерения теплот адсорбции либо применяют высокоточные экспериментальные методы прямого измерения сил межчастичного взаимодействия типа STM, AFM, полевою микроскопией в сочетании с современными спектроскопическими методами и др.

2.1.2. Определения адсорбции

В литературе используют разные определения адсорбции. *Избыточная адсорбция Гиббса* (Γ ; размерность – моль/м²) – избыточное количество адсорбата в поверхностном слое по сравнению с его количеством в объемной фазе того же объема, что и поверхностный слой, отнесенное к единице площади поверхности или массы адсорбента. Адсорбционное поле адсорбента распространяется на бесконечно большое расстояние от границы раздела фаз «адсорбент – адсорбат». Величина избыточной адсорбции зависит от способа определения объема твердого тела. В адсорбционных измерениях, как правило, применяют калибровку объема тела по гелию [43].

Избыточная адсорбция в методе «слоя конечной толщины» – избыток вещества в приповерхностном слое, толщина которого выбрана в сравнении с количеством вещества в том же объеме, но в отсутствии адсорбционного поля. При этом считается, что адсорбционное поле сосредоточено в объеме, равном объему, в котором заключен выделенный слой.

Определение «адсорбция как «полное содержание» a (размерность – моль/м², моль/кг) адсорбированного вещества в адсорбционном поле адсорбента» чаще всего применяют по отношению к микропористым адсорбентам, для которых считают, что адсорбционное поле по сравнению с полем, создаваемым поверхностными эффектами, практически полностью сосредоточено в микропорах. В этом случае адсорбцию называют *абсолютной*:

$$a = \frac{n - (V - V_1)/v_m(p, T)}{m_0}, \quad (2.5)$$

где n – суммарное количество адсорбтива и адсорбата в объеме $(V - V_1)$ системы; V – объем системы «адсорбтив – адсорбат – адсорбент»; V_1 – объем твердого тела вместе с микропорами; $v_m(p, T)$ – молярный объем адсорбтива; m_0 – масса регенерированного адсорбента [43].

Плотность микропористых адсорбентов определяют разными методами: Дубинина [44], рентгеновского анализа [45], жидкостной пикнометрии [46].

Формально связь между абсолютной и избыточной адсорбцией можно проиллюстрировать с помощью уравнения

$$a = \Gamma + ch, \quad (2.6)$$

где c – равновесная молярная концентрация вещества в объеме гетерогенной фазы, моль/м³; h – толщина поверхностного слоя, м, которую на практике не всегда удается оценить.

Степень заполнения поверхности θ – доля поверхности, заполненная адсорбатом, относительно максимально упакованного молекулами этого адсорбата *мономолекулярного адсорбционного слоя*:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{\Gamma}{\Gamma_m},$$

где a_m и Γ_m – максимальная полная и избыточная величины адсорбции соответственно; θ – безразмерная величина, изменяющаяся в интервале от 0 до 1.

Основные зависимости, определяемые экспериментально, – изотермы адсорбции $a = f(p)$ или $a = f(c)$. В зависимости от условий эксперимента различают изобары $a = f_p(T)$, изопикны $a = f_c(T)$ и изостеры $p = f_a(T)$ или $c = f_a(T)$ адсорбции. Их получают из экспериментальных изотерм путем взаимного перестроения.

Из общей термодинамики известно, что любой параметр системы однозначно может быть определен как минимум через два других. Относительно адсорбции этими параметрами могут быть давление p (концентрация c) адсорбата и температура T . Тогда в общем виде записывают уравнение состояния адсорбционной системы: $a = f(p, T)$ или $a = f(c, T)$.

В методе поверхностных избытков Гиббса рассматриваются поверхностные избытки термодинамических функций: внутренняя энергия U_s , свободная энергия Гиббса G_s и Гельмгольца F_s , энтропия S_s , химический потенциал μ и др. Метод избытков Гиббса проще использовать при изучении адсорбции на границе «жидкость – газ». При исследовании избыточной адсорбции компонента на *поверхности твердой фазы* за нулевой уровень принимают поверхностный избыток твердой фазы. Но в этом случае из-за низкой подвижности частиц твердой поверхности коэффициент поверхностного натяжения напрямую измерить невозможно, а следовательно, и рассчитать адсорбцию Гиббса, поэтому используют другие адсорбционные уравнения, отличающиеся от «гиббсовского» [47, 50].

2.2. Термодинамика поверхностного слоя

Для описания термодинамики поверхностного слоя используют два метода: *метод избыточных величин Гиббса* и *метод слоя конечной толщины* [1, 47–49].

В методе *слоя конечной толщины* (рис. 2.4, а) между гомогенными контактирующими фазами α и β выделен особый тонкий гетерогенный

слой $\alpha\beta$ с реальной толщиной δ (слой неоднороден в перпендикулярном к поверхности направлении), границы которого проходят через области с плотностями каждой из фаз ρ_α и ρ_β , равными их плотностям в объемах соответствующих фаз α и β вдали от границы. Метод слоя конечной толщины нагляден, позволяет проводить описание неоднородной фазы $\alpha\beta$ и получать термодинамические уравнения, в которых будут содержаться полные термодинамические характеристики. Это детально рассмотрено в работах А.И. Русанова [47]. Метод Русанова позволяет характеризовать состав межфазового слоя при распределении в нем смесей компонентов путем введения их средних молярных долей, однако, их величины будут зависеть от выбора границ слоя $\alpha\beta$. Метод слоя конечной толщины и его различные модельные приближения, например модель монослоя, широко применяются при адсорбции из растворов на поверхности твердых тел для определения полного содержания вещества в слое конечной толщины [47–50].

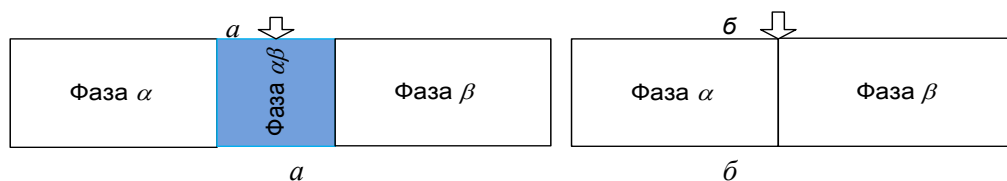


Рис. 2.4. Схема, иллюстрирующая принцип термодинамических методов: *слой конечной толщины (а) и избыточных величин (б)*. Стрелками показаны межфазовый слой $\alpha\beta$ толщиной δ и межфазовый слой нулевой толщины

Метод Гиббса основан на термодинамике поверхностных избытков. В методе избыточных величин (рис. 2.4, б) гомогенные фазы α и β разделены гипотетической поверхностью нулевой толщины. Абстрактное понятие «разделяющая поверхность» (математическая поверхность) вместо физически неоднородной реальной поверхности, имеющей некоторую толщину δ , впервые ввел Д. Гиббс.

По методу Гиббса сопоставляются реальная двухфазная и модельная (воображаемая) двухфазная системы, в которых фазы разделены математической (геометрической) поверхностью s . В модельной системе сравнения с нулевым уровнем свойства фаз (плотность ρ , адсорбция Γ , все термодинамические функции) неизменны вплоть до математической границы раздела.

Принципиальным в методе Гиббса является то, что величина поверхностного избытка будет определяться положением разделяющей поверхности, но в любом случае не будет зависеть от толщины пограничного слоя.

Отношение величины избыточного содержания компонента n_s к величине поверхности s Гиббс назвал «абсолютной удельной адсорбцией», в литературе ее называют «адсорбцией Гиббса» и обозначают $\Gamma = n_s/s$ (моль/м²). Гиббс предложил математическую поверхность проводить таким образом, чтобы поверхностный избыток одного из компонентов в двух- или многокомпонентной системе равнялся нулю. Обычно при исследовании растворов на поверхности жидкой фазы за нулевой уровень принимают избыточное содержание растворителя и тогда поверхностный избыток i компонента по отношению к растворителю, т. е. к нулевому уровню, определяют, используя уравнение Гиббса:

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (2.7)$$

где μ – химический потенциал (определение μ будет дано ниже).

Для двухкомпонентной системы, подставляя в (2.2) выражение химического потенциала через активность компонента ($a = \gamma c$) $\mu = RT \ln a$ получают уравнение, широко используемое при исследовании адсорбции в изобарно-изотермических условиях из растворов ПАВ [2]:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \left(\frac{d\sigma}{da} \right)_{p,T} \text{ или } \Gamma \cong -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c,T}. \quad (2.8)$$

Величину Γ рассчитывают по уравнению (2.8) из экспериментальной изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(a)$ или в менее строгой форме $\sigma = f(c)$, предварительно определяя величины поверхностной активности $d\sigma/da$ или $d\sigma/dc$ (например, графически), где a – активность, γ – коэффициент активности, c – молярная концентрация.

Положительная адсорбция $\Gamma > 0$ наблюдается, если $d\sigma/da < 0$ или $d\sigma/dc < 0$. В этом случае с увеличением концентрации ПАВ поверхностное натяжение раствора ПАВ снижается от σ_0 – поверхностного натяжения растворителя до $\sigma < \sigma_0$, принимая минимальное значение при достижении состояния насыщения поверхностного слоя молекулами ПАВ (мономолекулярная, или монослойная, адсорбция Ленгмюра. Отрицательная адсорбция Гиббса $\Gamma < 0$ наблюдается, если $d\sigma/da$ или $d\sigma/dc > 0$. В этом случае с увеличением концентрации поверхностно-инактивных веществ (ИПАВ) поверхностное натяжение раствора растет от σ_0 – поверхностного натяжения растворителя до $\sigma > \sigma_0$, принимая максимальное значение при достижении состояния насыщения ИПАВ в объеме раствора.

Если экспериментальную изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(c)$ нельзя представить в аналитическом виде, то поверхностную ак-

тивность ПАВ – $d\sigma/dc$ при некоторой выбранной концентрации определяют графически, проводя касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке; при этом поверхностная активность численно равна тангенсу угла наклона касательной к оси концентраций: $-(d\sigma/dc) = tga$.

К ПАВ относятся молекулы мономеров и даже высокомолекулярных соединений (ВМС), имеющих дифильное строение, т. е. полярные и неполярные части крупных и даже малых молекул с различием сродства к жидкой, газообразной и твердой фазам. Типичными ПАВ по отношению к воде как растворителю являются линейные молекулы, имеющие гидрофобную – углеводородную и гидрофильную – полярную положительно или отрицательно заряженную составляющие. Такие молекулы в поверхностном слое «частоколом» выстраиваются в поверхностном монослое водного раствора, строго ориентируясь углеводородными радикалами в сторону газовой фазы, а полярными (функциональными группами – карбокси- COO^- , сульфо- HSO_3^- , аминокислая NH_3^+ и т. д.) – в сторону водной. При этом с увеличением концентрации значительно понижают поверхностное натяжение воды и тем сильнее, чем длиннее углеводородный радикал (правило Траубе). Достигнув состояния насыщения в поверхностном монослое, часть избыточного количества молекул ПАВ способна образовывать второй монослой на поверхности первого, но уже меняя ориентацию в пространстве и взаимодействуя своими углеводородными «хвостами» с «хвостами» предыдущего слоя (подобное с подобным). Для остающихся молекул ПАВ в объеме раствора термодинамически выгодным является образование ассоциатов со структурами, называемыми в коллоидной химии «мицеллами». Мицеллы – это заряженные коллоидные частицы («+» или «-» в зависимости от заряда функциональной группы ПАВ), в которых молекулы ПАВ ориентированы друг к другу своими углеводородными радикалами, а полярными группами – к молекулам воды. Мицеллы способны растворять внутри себя (*солюбилизировать* – относиться с любовью к подобному) углеводороды, жиры, гидрофобные частицы. В принципе на этом свойстве основано моющее действие натуральных (мыло, шампунь) и синтетических моющих средств (СМС), называемых в англоязычной литературе детергентами.

ПАВ в больших объемах используются при флотационном обогащении руд в качестве «коллекторов», способных избирательно закрепляться полярными группами на поверхности целевых минеральных частиц (гидрофобизация), размельченных (классифицированных) до оптимального размера (около 0,2÷2 мм), а углеводородными «хвостами» ориентироваться в газовую фазу воздушного пузырька. Таким образом, гидрофобизированная частица минерала закрепляется на поверхности малых пузырьков и

выносятся на поверхности огромного движущегося потока, поступающего на обезвоживание, сушку, при необходимости на грануляцию и т. д. Смазываемая водой гидрофильная масса частиц руды, проходя через процессы осаждения, сгущения, отстаивания и др., поступает в отвал. ПАВ служит также обязательным компонентом в охлаждающих жидкостях при скоростной металлообработке режущими инструментами, при этом снижает кратно энергию, затрачиваемую на обработку поверхности металла. И таких примеров множество.

К природным ПАВ различной поверхностной активности относятся практически все биологически активные вещества (биологическая активность веществ напрямую связана с их поверхностной активностью, на что не всегда обращают внимание исследователи при создании новых фармацевтических препаратов и биологически активных добавок – БАД). Товары парфюмерной и косметической промышленности, как правило, включают один из обязательных компонентов в виде ПАВ. Бытовой и производственный спектр использования ПАВ необычайно широк.

Знание коллоидно-химических свойств натуральных и синтетических ПАВ, прежде всего, их поверхностной активности, – обязательное условие на пути получения качественного товара. Мировое производство ПАВ – многотоннажное производство, достигающее около триллиона тонн/год. Однако в этом есть и обратная сторона медали, например: синтетические ПАВ (в основном детергенты) губительно действуют на окружающую среду, угнетают множество биологических процессов.

Возвращаясь к методу поверхностных избытков Гиббса, отметим, что при исследовании избыточной адсорбции компонента на *поверхности твердой фазы* за нулевой уровень принимают поверхностный избыток твердой фазы. Но в этом случае из-за низкой подвижности частиц твердой поверхности коэффициент поверхностного натяжения напрямую измерить невозможно, а следовательно, и рассчитать адсорбцию Гиббса, поэтому используют другие адсорбционные уравнения, отличающиеся от «гиббсовского», которые будут рассмотрены далее.

2.3. Термодинамика поверхности твердого тела

По сравнению с поверхностью жидкостей поверхность твердых тел во многих случаях гораздо труднее интерпретировать с теоретической точки зрения. Трудности возникают и при количественном определении некоторых важных параметров. Изучая физические свойства твердых тел, мы

мысленно представляем, что эти тела находятся в состоянии устойчивого термодинамического равновесия, которое в реальности не достигается, что обусловлено исключительно кинетическими факторами. Равновесие может быть достигнуто при температуре абсолютного нуля.

Для твердой поверхности характерен широкий интервал значений поверхностной свободной энергии, изменяющейся от одного участка поверхности к другому, а также в каждой точке, и в отличие от жидкости поверхностное натяжение твердых тел не может быть одинаковым во всех направлениях. Заметим, что поверхностное натяжение σ для жидкостей, определенное в главе 1 как термодинамическое (в состоянии равновесия), исчерпывается классическим уравнением адсорбции Гиббса, связывающим поверхностное натяжение с адсорбцией Γ_2 (1.55). Для твердых тел поверхностное натяжение будем обозначать γ как механическое, которое в литературе часто представляют в виде термодинамического, т. е. не различают (σ и γ различал и Гиббс). На это в своих теоретических трудах особо обращает внимание А.И. Русанов [1], рассматривая проблему деформации в неполярных пористых адсорбентах при адсорбции газов при высоких давлениях.

Для изотропного твердого тела [2], а позднее и не изотропного предложено уравнение

$$d\sigma = (\sigma - \gamma)d \ln s - \Gamma_2 d\mu_2, \quad (2.9)$$

где s – площадь поверхности; μ_2 – химический потенциал сорбата.

Дифференцирование подразумевает растяжение поверхности. По аналогии с жидкой фазой вместо избытка поверхностного натяжения σ для твердой фазы рассматривают избыток поверхностного натяжения γ как *избыток поверхностного напряжения* по объему поверхностного слоя или по его поперечному сечению с толщиной в несколько ангстрем. Тогда вся феноменологическая термодинамика (гл. 1) может быть перенесена на твердую поверхность.

Предположим, что поверхностное натяжение γ может быть разложено по двум взаимно перпендикулярным направлениям, и что эти составляющие можно записать как *нормальное* γ^\perp и *тангенциальное* γ^{\leftrightarrow} . Если площадь поверхности возрастает на ds^\perp и ds^{\leftrightarrow} , то для анизотропного твердого тела общий рост свободной энергии F_s задается [3] *обратимой работой против напряжений* γ^\perp и γ^{\leftrightarrow} :

$$d(sF_s)_{T,V,n} = \gamma^\perp ds^\perp + \gamma^{\leftrightarrow} ds^{\leftrightarrow}, \quad (2.10)$$

где F_s – свободная энергия единицы поверхности.

При $\gamma^\perp = \gamma^{\leftrightarrow} = \gamma$

$$\gamma = \frac{d(sF_s)_{T,V,n}}{ds} = F_s + s \left(\frac{dF_s}{ds} \right)_{T,V,n}. \quad (2.11)$$

Как правило, $\frac{dsF_s}{ds} \neq 0$ и $\frac{dF_s}{ds} \neq 0$ и только для идеальной кристаллической поверхности $\frac{dsF_s}{ds} = 0$ и $\frac{dF_s}{ds} = 0$, тогда $F_s = \gamma$. Это гипотетическое однородное равновесное состояние. В других случаях между F_s и γ сохраняется различие. И тогда говорят, что нет оснований называть γ удельной поверхностной свободной энергией.

Аналогично для изотропных поверхностей со свободной энергией Гиббса $G_s(T, p, n = \text{const})$

$$\gamma = \frac{d(sG_s)_{T,p,n}}{ds} = G_s + s \left(\frac{dG_s}{ds} \right)_{T,p,n}. \quad (2.12)$$

При описании состояния твердой поверхности с переменным числом частиц уравнения (2.11), (2.12) необходимо дополнить химической составляющей энергии $\sum \mu_i n_i$. При условии идеальности поверхности

$$F_s = \gamma s + \sum \mu_i n_i \quad \text{или} \quad F_s = \gamma + \sum \mu_i \Gamma_i, \quad (2.13)$$

если справедливо $\frac{dF_s}{ds} = 0$, то справедливо $\sum \mu_i \Gamma_i = 0$.

Так же

$$G_s = \gamma s + \sum \mu_i n_i \quad \text{или} \quad G_s = \gamma + \sum \mu_i \Gamma_i, \quad (2.14)$$

но если рост свободной энергии F_s задается [3] *необратимой работой против напряжений* γ^\perp и γ^{\leftrightarrow} , то γ меняет знак на противоположный:

$$F_s = -\gamma s + \sum \mu_i \Gamma_i \quad \text{или} \quad G_s = -\gamma + \sum \mu_i \Gamma_i. \quad (2.15)$$

Если производные $\frac{dF_s}{ds} \neq 0$ и $\frac{dG_s}{ds} \neq 0$, то $\sigma \neq \gamma$. Если $\frac{dF_s}{ds} = 0$ и $\frac{dG_s}{ds} = 0$, то $\sigma = \gamma$. В этом принципиальное отличие σ и γ .

Рассмотренные формы записи для потенциалов F_s и G_s на твердых поверхностях можно перенести и на уравнение Гиббса – Дюгема, дополнив термом $S_s dT$, и представить в развернутом виде:

$$S_s dT - s d\gamma + \sum n_{s,i} d\mu_i = 0. \quad (2.16)$$

Свободная энергия поверхности. При рассмотрении дисперсности (гл. 1), мы делали акцент на то, что на дробление материала затрачивается работа, идущая на увеличение поверхности s , а следовательно, и свободной энергии системы G . Удельная свободная энергия поверхности γ связана с энергией когезии твердого тела $\Delta H_{\text{когез}}$ и с числом связей между атомом и его ближайшими соседями, которые необходимо разорвать для образования поверхности: $\gamma = H_{\text{когез}} \left(\frac{Z_s}{Z} \right) N_s$ (Z_s – число недостающих ближайших соседей у поверхностного атома; Z – координационное число объемного атома; N_s – плотность атомов на поверхности). Металлы имеют высокую удельную поверхностную энергию $1,5 \div 3,0$ Дж/м², ионные кристаллы – $0,3 \div 0,5$ Дж/м², углеводороды – $0,02 \div 0,03$ Дж/м²; для сравнения вода – $0,072$ Дж/м².

Существуют косвенные способы определения поверхностного натяжения (поверхностного напряжения) твердых тел [4]. Например, *метод «нулевой ползучести»*, в котором образец в виде нити или фольги нагревают до такой температуры, при которой он начинает сокращаться по длине под действием поверхностных напряжений. Одновременно к образцу прикладывается внешняя сила для поддержания исходной формы образца и по величине внешней силы определяют поверхностное напряжение. В *методе «раскалывания»* определение происходит по величине работы, затрачиваемой на раскалывание кристалла. В *методе «растворения»* сравниваются удельные теплоты растворения $\Delta H_{\text{раств}}$ массивного кристалла и порошка той же массы с известной удельной поверхностью $s_{\text{уд}}$. Тогда $\sigma = \frac{\Delta H_{\text{раств}}}{s_{\text{уд}}}$.

Заметим, что на величину поверхностной энергии твердого тела сильное влияние оказывает присутствие адсорбатов и веществ различной природы. Это явление широко используется на практике для модифицирования поверхности, придавая ей необходимые технологические свойства.

Если твердое тело имеет определенный химический состав в объеме, то это не значит, что поверхность содержит те же атомы и то же расположение, как в объемной фазе. Часто на поверхности могут быть найдены различные химические группы, образовавшиеся в результате химического взаимодействия с компонентами окружающей газовой фазы. Наиболее изученными примерами являются оксиды металлов, оксид кремния и угли [3].

Например, рутил TiO_2 представляет типичный пример поведения оксидов металлов. Изменения в спектре рутила при нагревании и откачке объяснены Джейкоком и Парфитом [3] с точки зрения мостиковых и концевых гидроксильных групп, образованных диссоциацией воды на грани.

Частица оксида кремния может быть представлена как полимер кремневой кислоты, который имеет на поверхности либо *силоксановые* группировки $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ с кислородом на поверхности, либо одну или несколько форм *силанольных* групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, образующихся как результат взаимодействия с водой. Можно определить следующие типы таких групп: *изолированная* (поверхностный атом Si одной связью соединен с OH-группой, которая не имеет водородной связи с другой силанольной группой); *вицинальная* (две одиночные силанольные группы, соединенные с разными атомами, сближаются друг с другом настолько, что образуется водородная связь); *геминальная* (две OH-группы, соединенные с одним атомом Si, образуют водородные связи друг с другом, оставляя атому Si только две связи с объемной структурой).

На поверхности промышленных углей найдено пять основных типов химических групп [5]: ароматический водород, фенол, хинон, карбоновые кислоты и лактон. Концентрации поверхностных групп выражают в мг-экв/г.

Относительно адсорбции на твердых поверхностях заметим, что адсорбат может окислять и восстанавливать частицы поверхности, оказывая сильнейшее влияние на величину поверхностной энергии. Например, при высоких температурах в каталитическом синтезе метанола с участием системы Cu/ZnO наблюдали даже растекание и собирание в капли каталитических частиц на твердой подложке.

Итак, Гиббс указывал на два способа формирования поверхности твердого тела:

- 1) образование новой поверхности идентичной природе исходной;
- 2) образование новой поверхности в результате растяжения твердого тела.

При этом Гиббс рассматривал поверхностное натяжение или, точнее, поверхностную энергию как работу, необходимую для образования поверхности, а поверхностное напряжение как работу, требуемую для растяжения поверхности.

Отличительной особенностью твердых тел от жидких является тот факт, что поверхностное натяжение дает вклад в поверхностное напряжение твердого тела, а следовательно, в его деформацию, если поверхность не является плоской. Подробнее этот вопрос рассмотрен в работах [1, 6].

Концепция поверхностного натяжения применительно к твердым телам имеет важное значение, так же и для капиллярных явлений в связи с уравнением Лапласа. Представим приблизительно сферический кристалл, для которого, как и для жидкости, можно сделать запись:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} . \quad (2.17)$$

Перепад давления Δp приведет к сжатию кристалла. Если сжимаемость обозначить через Z , то можно записать приближенное соотношение

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta r}{r} = -\Delta p Z. \quad (2.18)$$

Следовательно, из (2.17) и (2.18)

$$\Delta r = -\frac{2Z\sigma}{3}. \quad (2.19)$$

Явление было изучено [3] для оксида магния с помощью дифракции рентгеновских лучей на порошкообразных образцах. Значение Δr , полученное для кристаллита радиусом 60 нм при использовании расчетной величины $\sigma = 6,573$ Н/м, близко к ожидаемой величине 0,06 нм, что соответствует изменению размера ячейки на 0,1 %. Последующие исследования показали, что адсорбция некоторых веществ, таких как пары воды, приводит к расширению решетки, а в отсутствии адсорбированной пленки наблюдается сжатие, относительная величина которого увеличивается с уменьшением размера кристаллита. При высоких давлениях адсорбтива для пористых тел это явление детально изучено, теоретически и экспериментально подтверждено школой Беринга Б.П., Серпинского В.В., Фомкина А.А. [7]

При аналогии между поверхностным напряжением и напряжением при рассмотрении упругости в объеме тела, мысленно проводя сечение перпендикулярно поверхности кристалла, необходимо допустить наличие поверхностного напряжения, которое может быть вызвано локальной релаксацией кристаллической структуры, для того, чтобы поверхность сохранила равновесную конфигурацию и не появились дополнительные напряжения в объеме кристалла. Так как составляющие поверхностного напряжения соответствуют по крайней мере симметрии грани кристалла, то поверхностное натяжение можно рассматривать как его частный случай, когда поверхность имеет три (или более) оси симметрии вращения. В этом случае нормальные составляющие напряжения, пересекающие все линии грани, одинаковы, а сдвиговые напряжения равны нулю, так что нормальные составляющие напряжения равны поверхностному натяжению [3].

При упругой или пластической деформации твердого тела результат определяется характером деформации вне зависимости от природы деформируемого тела. При медленной пластической деформации (жидкости, вязкотекучие вещества, например полимеры) не изменяются ни расстояния между атомами, ни химические потенциалы μ , при этом поверхностное натяжение и поверхностное напряжения совпадают.

Если бы большинство твердых тел имело геометрическую конфигурацию с минимальной энергией, то многие важные технологические процессы, такие как отжиг металлов и спекание порошков и т. д., стали бы невозможными. В отличие от жидкости в твёрдом состоянии вещество сохраняет форму и объём. Твёрдые тела делятся на кристаллические и аморфные. С микроскопической точки зрения для твёрдых тел характерно сохранение их молекулами или атомами в течение длительного времени своего среднего положения неизменным с небольшой амплитудой колебаний вокруг них.

В *кристаллах* средние положения атомов или молекул строго упорядочены, их атомы расположены так, что образуют правильную трехмерную решетку – периодическую структуру. Нарушения идеальной периодичности могут быть обусловлены химическими примесями, не заполненными (вакантными) атомными узлами, атомами внедрения (в промежутках между узлами), а также дислокациями. Во многих случаях подобными нарушениями или отклонениями от строгой периодичности существенным образом определяются физические свойства кристаллических твердых тел. Управляя концентрацией подобных дефектов или целенаправленно создавая их, можно получать «наперед заданные» свойства твердых тел. Кристаллические твёрдые тела имеют анизотропные свойства, то есть их отклик на приложенные внешние силы зависит от ориентации сил относительно кристаллографических осей.

В аморфных телах атомы колеблются вокруг хаотически расположенных точек, атомы в таких материалах располагаются в общем, так же как и в жидкостях, т. е. они упорядочены лишь в пределах нескольких межатомных расстояний от каждого атома, принятого за центральный. Иначе говоря, для стекол характерен ближний порядок в расположении атомов, а не дальний, как в кристаллической структуре.

Образование новой поверхности в твердых телах – процесс значительно более сложный, чем изменение поверхности жидкостей. Так, при деформации жидкости, сопровождающейся образованием новой поверхности, структура объемной фазы практически не меняется, но изменяется структура поверхностной фазы. В твердых телах при образовании новой поверхности может быть затронута структура объемной фазы.

2.4. Адсорбция на границе «газ – твердое тело»

Выше в подразд. 2.1 дана качественная и количественная характеристика понятия «адсорбция» (a) как функции от температуры T , давления

(для газа) p или концентрации (для растворов) c . При адсорбции газа твёрдым телом количество поглощённого газа пропорционально массе образца, а точнее величине его поверхности и зависит от температуры, давления газа, природы твёрдого тела и газа. Если n – количество адсорбированного газа, выраженное в молях на грамм вещества, то в общем виде $n = f(p, T, \text{газ, твердое тело})$. Для данного газа, адсорбированного на твёрдом теле при фиксированной температуре, эта функциональная зависимость принимает следующий вид: $n = f(p, T, \text{газ, твердое тело})$. Если температура ниже критической температуры газа, то более приемлема другая форма этого уравнения: $n = f(p/p_s, T, \text{газ, твердое тело})$, где p_s – давление насыщенных паров адсорбтива. Эти функциональные зависимости называют уравнениями изотерм адсорбции. Ход изотермы адсорбции дает информацию о свойствах поверхности и пористой структуре адсорбентов. Из вида изотермы адсорбции можно сделать вывод о площади поверхности, пористости адсорбирующего тела и характере взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Измерение равновесных количеств адсорбированного на поверхности вещества в выбранном диапазоне относительных давлений при постоянной температуре позволяет построить изотерму. Современные лабораторные анализаторы сорбции газов в программном режиме выстраивают изотермы по точкам на основе измеренных значений объёмов газа и измеренных давлений в состоянии равновесия. Аналогично получают изотермы десорбции, измеряя количества выделенного газа при снижении относительного давления.

Важно получить изотерму адсорбции, но важнее «вытянуть» из нее максимум информации об адсорбционном процессе и об адсорбенте. В частности, из равновесных изотерм адсорбции можно получить информацию и о термодинамике адсорбционного процесса. Если экспериментатор ставит перед собой цель узнать что-либо о механизме адсорбции, тогда необходимо снимать кинетику процесса. Идеально, если получают и кинетические, и равновесные зависимости в одних и тех же условиях, при которых ведут эксперимент.

Экспериментальный материал составляет основу любой науки, любой теории, которая пытается объяснить наблюдаемые в явлении закономерности. Это относится и к адсорбции как межфазному процессу, протекающему на границах раздела фаз: газ / жидкость / твердое тело. Поэтому неслучайно, что в течение почти более двух столетий выдающиеся ученые мира развивали теорию межфазных явлений, называемую адсорбцией: основоположники адсорбции итальянец Феличе Фонтана (1730–1805), шведский химик Карл Вильгельм Шееле, русский академик Иоганн Тобиас Ловиц (1757–1804), американец Джозайя Уиллард Гиббс (1839–1903),

Михаил Семенович Цвет (1872–1919), Николай Дмитриевич Зелинский (1861–1953), Николай Александрович Шилов (1877–1930), Александр Наумович Фрумкин (1895–1976), Михаил Михайлович Дубинин (1901–1993), Леонид Викторович Радужкевич (1900–1972), Владимир Андреевич Киселев (1909–1985), Алексей Анфимович Лопаткин (1930–2004); авторы теории и уравнений изотерм адсорбции, сыгравшие исключительную роль в развитии адсорбции: И. Ленгмюр, Х. Фрейндлих, М. Фольмер, Р. Фаулер, Е. Гугенгейм, Я.И. Френкель, Т. Хилл, М. Поляни, С. Брунауэр, П. Эммет и Е. Теллер, Р. Баррер, Д. Эверетт, К. Синг, Д. Никольсон, У. Гаркинс, Н. Адам, Д. Брек, Р. Эванс, Р. Зигмонди, Дж. де Бур, Дж. Дьюар, Я.Б. Зельдович, С.З. Рогинский, А.А. Жуховицкий, Б.В. Дерягин, П.А. Ребиндер, М.И. Темкин, А.И. Русанов и др.

2.4.1. Изотермы адсорбции

Изотерма и константа Генри. При рассмотрении динамической картины адсорбции величина адсорбции будет тем больше, чем больше число ударов молекул газа о поверхность, т. е. чем больше давление газа и чем больше время пребывания молекулы на поверхности от момента удара до момента ее перехода обратно в газовую фазу. В формуле (2.15) предполагается, что каждый удар молекулы сопровождается задержкой ее на поверхности, независимо от того, есть уже на ней другие молекулы или нет. В действительности молекула, ударившаяся в уже занятое место, может отразиться обратно в газовую фазу или задержаться, но время ее удержания будет иным и корректироваться χ . С учетом этих обстоятельств приходят к простому уравнению

$$a = K_H p. \quad (2.20)$$

Оно означает, что в идеальной модели величина адсорбции прямо пропорциональна давлению газа или пара. Свое название *уравнение Генри* получило по аналогии с известным в физической химии законом Генри, согласно которому объем газа, растворенного в твердом теле или жидкости, пропорционален его давлению. По принятым допущениям $T = \text{const}$ и $p \rightarrow 0$ изотерма Генри должна описывать экспериментальные данные, полученные при малых заполнениях на однородных поверхностях. Однако адсорбцию практически всегда измеряют на неоднородных поверхностях. Но адсорбции при очень малых давлениях отвечают очень малые степени покрытия поверхности. Это означает, что все зависит от степени неоднородности не всей поверхности, а только малой ее доли, покрываемой при

малых давлениях. В литературе можно найти достаточно и тех и других примеров.

Уравнение Генри легко получить термодинамическим путем из условия равенства химических потенциалов молекул в газе и адсорбционном слое и известных выражений для химических потенциалов газа μ_g и адсорбата μ_a :

$$\mu_g = \mu_{g,0} k_B T \ln(p\gamma_g) \quad \text{и} \quad \mu_a = \mu_{a,0} k_B T \ln(a\gamma_a), \quad (2.21)$$

где $\mu_{g,0}, \mu_{a,0}$ – соответствующие стандартные значения химических потенциалов при $p\gamma_g = a\gamma_a = 1$; $\gamma_g = \gamma_a$ – соответственно коэффициенты активности молекул в газе и адсорбционном слое.

При равенстве $\mu_g = \mu_a$ получим соотношение

$$\frac{p\gamma_g}{a\gamma_a} = \exp \left[\frac{-(\mu_{a,0} - \mu_{g,0})}{k_B T} \right] = K_H. \quad (2.22)$$

Выражение в правой части (2.22) не зависит от давления и величины адсорбции и представляет собой константу адсорбционного равновесия, называемую *константой Генри* K_H . При малых давлениях и, соответственно, величинах адсорбции коэффициенты активности $\gamma_g = \gamma_a = 1$, поэтому из соотношения (2.22) вытекает само уравнение – *изотерма адсорбции Генри*:

$$a = \exp \left[\frac{-(\mu_{a,0} - \mu_{g,0})}{k_B T} \right] = K_H p. \quad (2.23)$$

Изотерма адсорбции Генри показывает, что величина адсорбции пропорциональна давлению газа. Изотерма пригодна в отсутствие межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое.

Уравнение Генри можно получить и кинетическим путем, исходя из кинетической теории газов, хорошо известной из общей физики.

По де Буру из (2.10) при $\chi = 1$ абсорбция $a = n\tau$. Следуя всем упрощениям в модели Генри и принимая, что число молекул, ударяющихся о единицу поверхности за единицу времени, $n = N_A p / (2\pi MRT)^{1/2}$, где N_A – число Авогадро, M – молярная масса, R – универсальная газовая постоянная, подставляем выражения для n и τ по Френкелю из (2.4) и приходим к выражению

$$a = \frac{N_A p}{[2\tau_0 \pi MRT]^{1/2}} e^{(Q/RT)}. \quad (2.24)$$

В этом выражении все члены, кроме p , величины постоянные. Следовательно, $a = K_H p$, а константа Генри имеет вид

$$K_H = \frac{N_A p}{[2\pi MRT]^{1/2}} e^{(Q/RT)}. \quad (2.25)$$

Сравните с K_H (2.24), полученной термодинамическим путем. В этом ценность выводов уравнений изотерм различными подходами.

Как видно из сравнения уравнений (2.24) и (2.25), константа Генри может с успехом использоваться при исследовании адсорбции при любых степенях заполнения поверхности. Константа Генри, выведенная с использованием еще одного метода – *метода молекулярной статистики* [6], показывает, что ее значение определяется преимущественно значением потенциала взаимодействия газ / поверхность в точке минимума. K_H является важнейшей характеристикой адсорбционных процессов. Но получение ее значения в эксперименте требует от исследователей прецизионных измерений, поскольку измерения при очень малых давлениях могут давать большую ошибку. Изотерма адсорбции Генри важна в практическом и в теоретическом плане: по ней проверяют корректность ранее и вновь выведенных уравнений изотерм.

Изотерма Ленгмюра. Уравнение изотермы Генри верно описывает адсорбцию при низких заполнениях поверхности, но не пригодно при больших покрытиях поверхности. Отклонение зависимости $a = f(p)$ от линейной в 1916 г. объяснил американский физико-химик Ирвин Ленгмюр (1881–1957), лауреат Нобелевской премии 1932 г., предложивший уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции. Уравнение выведено *кинетическим путем* для однородной поверхности в отсутствии взаимодействий «адсорбат – адсорбат». Важный момент в выводе – *адсорбция локализованная*. Принимается, что на поверхности имеется определенное число центров адсорбции Z , часть которых Z_a занята адсорбированными молекулами, а часть $Z_0 = Z - Z_a$ свободна. Молекулы газовой фазы, сталкиваясь с поверхностью, захватываются на эти адсорбционные центры, еще не занятые молекулами. С другой стороны, адсорбционные центры, уже занятые молекулами, могут освобождаться в результате вылета молекул с достаточной тепловой энергией. С течением времени наступает равновесие между числом захватываемых в единицу времени молекул и числом вылетающих из адсорбционных центров. Согласно формуле $\nu_c = 1/4 n_g v_T$, частота столкновений молекул с поверхностью для идеального газа

$$1/4 n_g v_T = \frac{1/4 v_T p}{k_B T} \quad (2.26)$$

где $p = n_g k_B T$. При данной температуре скорость захвата молекул пропорциональна *свободной поверхности* Z_0 , давлению газа p и равна $k_p p Z_0$. Скорость вылетающих молекул пропорциональна концентрации занятых центров Z_a и равна $k_d Z_a$, где k_a и k_d – константы скоростей прямого (адсорбция) и обратного (десорбция) процессов соответственно. Запишем уравнение достижения равновесия:

$$k_a Z_a = k_d p Z_0 = k_d p (Z - Z_a). \quad (2.27)$$

Учитывая, что $\frac{Z_a}{Z} = \theta$ – доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами, уравнение (2.27) представим как

$$\theta = \frac{b_L p}{1 + b_L p} \quad \text{или} \quad b_L p = \frac{\theta}{1 - \theta}. \quad (2.28)$$

Заметим, что доля свободных центров равна $\theta_0 = \frac{1}{1 + b_L p}$, где $b_L = \frac{k_d}{k_a}$ – константа адсорбционного равновесия (константа Ленгмюра).

Если ввести обозначение a_m для адсорбции, соответствующей заполнению монослоя на поверхности – максимальная адсорбция, то $\theta = \frac{a}{a_m}$, и уравнение (2.24) можно переписать в терминах адсорбции:

$$a = \frac{a_m b_L p}{1 + b_L p}. \quad (2.29)$$

Легко убедиться, что изотерма (2.29) имеет вид, подобный представленному на рис. 2.5, то есть с повышением давления адсорбция выходит на насыщение (на плато).

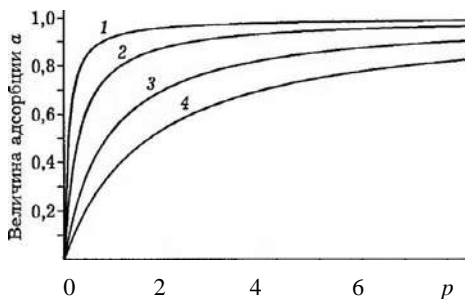


Рис. 2.5. Теоретически построенные изотермы адсорбции Ленгмюра с уменьшающимися значениями констант b_L в ряду от 1 до 4

При малых давлениях количество адсорбированного газа пропорционально давлению:

$$a = a_m b_L p, \quad (2.30)$$

а при высоких стремится к предельному значению, равному a_m .

При малых давлениях изотерма Ленгмюра переходит в изотерму Генри, так что

$$K_H = a_m b_L. \quad (2.31)$$

Уравнение Ленгмюра часто используется на практике. Для обработки экспериментальных данных его обычно представляют в линейной форме:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m b_L} + \frac{p}{a_m}. \quad (2.32)$$

Из графика зависимости $p/a = f(p)$ по углу наклона прямой находят a_m , а затем по a_m и точке пересечения прямой с осью абсцисс – величину b_L .

Можно просто оценить константы k_a , k_d . Постоянная k_d равна обратному времени десорбции в формуле (2.27). Постоянная k_a определяется частотой столкновений молекул с поверхностью и площадью σ_0 , приходящейся на адсорбционный центр,

$$k_a = \frac{v_T \sigma_0 P_{ad}}{4k_B T}, \quad (2.33)$$

где P_{ad} – вероятность захвата молекулы при ее попадании на адсорбционный центр.

Комбинируя написанные выше выражения, для ленгмюровской константы получим

$$b_L = (v_T \sigma_0 P_{ad}) \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{k_B T}\right) / 4k_B T. \quad (2.34)$$

Здесь мы рассматривали идеально локализованную монослойную адсорбцию для однокомпонентных систем, исключая латеральные взаимодействия адсорбированных молекул на соседних центрах однородной поверхности.

Достоинством уравнения Ленгмюра является возможность его использования для конкурентной адсорбции многокомпонентной смеси газов и жидких растворов фактически в том же виде, в котором оно представлено выше, с той лишь разницей, что проводится суммирование для всех компонентов смеси $b_{Li} p_i$. То есть для компонента i смеси можно записать

$$\theta_i = b_{Li} p_i, \quad (2.35)$$

где $\theta_{0,i}$ – доля поверхности, не заполненная адсорбатом.

Суммирование дает уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра для многокомпонентной смеси веществ по i -му компоненту:

$$a_i = \frac{a_{mi} b_{Li} p_i}{1 + \sum b_{Li} p_i}. \quad (2.36)$$

Выводы уравнения Ленгмюра даны многими способами: кинетическим, термодинамическим, молекулярно-статистическим, квазихимическим и др. По своей сути уравнение выведено для локализованной адсорбции, фактически – для хемосорбции. Поэтому представляет интерес вывод этого знаменитого уравнения квазихимическим методом.

Вывод уравнения очень прост. Он основан на представлении адсорбции в виде квазихимической реакции между молекулой адсорбата M и активным центром Z на поверхности адсорбента $M + [Z] \leftrightarrow [MZ]$, где $[MZ]$ – локализованный адсорбционный комплекс. Если пренебречь латеральными взаимодействиями, а также влиянием образовавшихся адсорбционных комплексов на соседние активные центры и принять во внимание, что число свободных центров на поверхности – доля $(1 - \theta)$ от общего числа центров, а число занятых центров – доля θ , то константа равновесия этой реакции $K = \frac{\theta}{p(1-\theta)}$. Следовательно, снова приходим к (2.28):

$$K_p = \frac{\theta}{1 - \theta}; \quad (2.37)$$

здесь, как и прежде, $\theta = \frac{a}{a_m}$.

Для смесей вывод тот же, что и для одного компонента. Только рассматриваются параллельные реакции взаимодействия газов смеси со свободной поверхностью. Для простоты возьмем два компонента A и B . Допускаем, что молекулы A и B адсорбируются на одних и тех же свободных центрах: A (газ) + свободное место $[Z] \leftrightarrow [AZ]$ и B (газ) + свободное место $[Z] \leftrightarrow [BZ]$, где $[AZ]$ и $[BZ]$ – соответствующие поверхностные комплексы. При равновесии для каждого компонента константы равновесия будут определены как $K_A = \frac{\theta_A}{p_A(1-\theta_A-\theta_B)}$ и $K_B = \frac{\theta_B}{p_B(1-\theta_A-\theta_B)}$, при этом $\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_A p_A}{K_B p_B}$. После преобразований придем к уравнению Ленгмюра для двухкомпонентной системы:

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

и

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}. \quad (2.38)$$

Естественно, что для i -го компонента смеси нескольких газов получим уравнение

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_i K_i p_i}. \quad (2.39)$$

И, наконец, для суммы всех газов

$$\theta_\Sigma = \frac{\sum_i K_i p_i}{1 + \sum_i K_i p_i}. \quad (2.40)$$

Все характеристики уравнения с индексом i являются парциальными, т. е. p_i – парциальное давление компонента i , а K_i – константа равновесия этого компонента.

Диссоциативная адсорбция. Молекулы типа H_2 и O_2 , адсорбируясь на активных поверхностях, могут диссоциировать частично или нацело. Процесс можно рассматривать, как химическую реакцию



где A_2 – молекула адсорбтива, распадаясь, адсорбируется на двух активных центрах^{*}.

При условии, что диссоциация протекает нацело в условиях равновесия, скорости прямой и обратной реакций равны, и по закону действия масс

$$p_{A_2} k_a (1 - \theta)^2 = k_d \theta^2, \quad (2.42)$$

приходим к

$$\theta^2 = p_{A_2} k_{A_2} (1 - \theta)^2 \quad (2.43)$$

($k_{A_2} = k_d/k_a$ – константа адсорбционного равновесия), а от (2.43) и к равновесным степеням заполнения поверхности:

$$\theta = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + \sum (Kp)^{1/2}}. \quad (2.44)$$

Это уравнение Ленгмюра для диссоциативной однокомпонентной адсорбции [10].

Для многокомпонентной адсорбции по i -му компоненту

$$\theta_i = \frac{a_i}{a_{mi}} = \frac{(K_i p_i)^{1/2}}{1 + \sum (K_i p_i)^{1/2}}. \quad (2.45)$$

Подчеркнем, что уравнения (2.41)–(2.45) рассмотрены только при условии полной диссоциации молекулы на атомы. В литературе рассматривается только этот вариант. Для частично протекающей диссоциации

автор предложил [30] заменить «2» в показателе степени $\frac{1}{2}$ на g , т. е. в уравнения подобного типа ввести обобщенный фактор неидеальности g – GNF (см. гл. 1.), он же ассоциативно-ионизационный множитель $i_a = g = 1 - \beta + \alpha(v - 1)$. Для рассматриваемого выше случая степень ассоциации $\beta = 0$, $v = 2$ – число частиц, на которое распадается молекула адсорбата, занимая вместо одного активного центра на поверхности адсорбента два. Следовательно, $i_a = 2$, как это и представлено в (2.41)–(2.45).

В реальной ситуации степень диссоциации молекул α , равная 1, маловероятна (даже для растворов сильных электролитов она никогда не достигает 1). Это идеализированный случай. Поэтому для реальных систем, где протекают процессы ассоциации и диссоциации одновременно, но в состоянии равновесия их степени α и β могут сильно различаться, предлагается GNF g либо i_a .

Повторим процедуру вывода уравнений (2.44), (2.45). Рассматривая адсорбцию на активных центрах не только атомов распавшихся молекул, но и самих молекул, а возможно и их ассоциатов (димеров, тримеров, ...), придем к новому уравнению для реальной адсорбции:

$$\theta = \frac{a_i}{a_{mi}} = \frac{(Kp)^{1/g}}{1 + \sum (Kp)^{1/g}}. \quad (2.46)$$

Это уравнение для диссоциативной однокомпонентной адсорбции.

Аналогично для многокомпонентной адсорбции по i -му компоненту:

$$\theta_i = \frac{a_i}{a_{mi}} = \frac{(K_i p_i)^{1/g}}{(1 + \sum_i (K_i p_i)^{1/g})}. \quad (2.47)$$

По сумме компонентов

$$\theta_i = \frac{a_i}{a_{mi}} = \frac{\sum_i (K_i p_i)^{1/g}}{(1 + \sum_i (K_i p_i)^{1/g})}. \quad (2.48)$$

Из вновь предложенных [30] автором уравнений (2.46)–(2.48) с фактором неидеальности g видно, что при полной компенсации двух конкурентных (ассоциативного и диссоциативного) процессов $g = 1$, уравнения (2.46)–(2.48) переходят в классические уравнения Ленгмюра, а при малых заполнениях адсорбции – в классическое уравнение Генри, возможности которого резко возрастают, если его модифицировать введением фактора неидеальности $g = 1 - \beta + \alpha(v - 1)$. Получим новое уравнение изотермы адсорбции

$$a = (K_H p)^{1/g} = K_g p^{1/g} \quad (2.49)$$

или в логарифмической форме, удобной для определения K_g и g ,

$$\ln a = \ln K_g + (1/g) \ln p; \quad (2.49a)$$

аналогично для смесей веществ в газе:

$$a_i = (K_{Hi} p_i)^{1/g_i} = K_{gi} p_i^{1/g_i}. \quad (2.49b)$$

Изотерма (2.49), (2.49b) по формальным признакам похожа на эмпирическое уравнение *Фрейндлиха* (2.50), но оно получено простой подгонкой под некоторые экспериментальные изотермы и рассматривается в литературных источниках [3, 12 и др.] только как уравнение для чисто математического описания эксперимента и используется преимущественно химиками-технологами при технико-экономическом обосновании процессов, связанных с адсорбцией:

$$a = K_F p^{1/n} \quad \text{или} \quad \ln a = \ln K_g + (1/g) \ln p. \quad (2.50)$$

Параметры этого уравнения K_F и n как некие числовые постоянные, получаемые при аппроксимации экспериментальных изотерм, не имеют физического смысла, хотя в некоторых публикациях пытаются придать физический смысл константе K_F , сравнивая ее с константой Генри, на что нет никаких оснований.

В уравнении (2.45) константа Генри F_H и $G_{NF} - g$ имеют ясный физический смысл, о чем подробно рассмотрено выше в настоящем разделе и в гл. 1. Следует добавить, что g в уравнениях (2.42), (2.45b) при соответствующих допущениях может быть постоянной величиной, но в общем случае $g = f(p, c)$ – переменная, т. е. функция от давления газа (от концентрации для растворов). G_{NF} отслеживает любые отклонения от идеальности, которые наблюдаются в реальных системах и процессах. Как уже рассматривалось ранее (гл. 1), g легко определяется сравнением экспериментальной изотермы адсорбции с теоретической изотермой и определением отклонений от идеальности при фиксированных текущих значениях p . Построение теоретической зависимости с параметрами K_p и a_m производится по предварительно полученным данным при обработке экспериментальной изотермы. В результате будет получена зависимость $g = f(p, c)$, которую можно привести в аналитический вид путем ее аппроксимации подборкой соответствующей математической функции в редакторах Excel, Matcad, Matlab, Origin и др. Затем подставить в выбранное уравнение (2.46)–(2.49b), которое можно проверить на экспериментальных результатах, получаемых для данной системы. Во втором варианте, если g принимать за постоянную величину, то подгонку теоретической зависимости $g = f(p, c)$ под эксперимен-

тальную просто проводить численно, например в редакторе Excel по максимальному значению коэффициента достоверности R^2 .

Из уравнений (2.28) становится понятным, почему классическое уравнение Ленгмюра, которое получено для идеализированных систем, очень часто «работает» при анализе широкого спектра экспериментальных изотерм адсорбции. Это действие компенсационного эффекта (наглядно заложенного в обобщенном факторе неидеальности g) в реальных системах при $g = 1$, на что в редких случаях обращается внимание. Примеров тому множество, например, если в коллоидный раствор электролита (любой ионогенный ПАВ) или полиэлектролита с их заметной степенью диссоциации добавить избыток простого индифферентного электролита (допустим, NaCl), то в результате сжатия двойного электрического слоя коллоидная частица электролита ведет себя подобно частице неэлектролита. Это многократно доказывается при измерении многих физико-химических свойств таких растворов: вязкости, поверхностного натяжения и др.

Все рассмотренные до сих пор уравнения адсорбции выполняются для мономолекулярной адсорбции, протекающей на однородном адсорбенте с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами, т. е. для них теплота адсорбции $q_a = \text{const}$. В приближении к реальным условиям важно рассмотрение возможных распределений адсорбционных центров поверхности по их энергиям. Это нелегкая задача. Одной из попыток такого рассмотрения можно считать уравнение М.И. Темкина, который приняв линейное распределение адсорбционных центров по энергиям (линейный рост теплоты адсорбции q с заполнением поверхности θ) на основе уравнения Ленгмюра, получил простое уравнение для описания средней части изотерм адсорбции:

$$\theta = (RT/q_0\alpha) \ln p + \text{const}, \quad (2.51)$$

где α – постоянная, характеризующая линейное распределение адсорбционных центров по энергиям; q_0 – начальная теплота адсорбции.

Уравнение Темкина часто записывают в виде

$$\theta = (1/\alpha) \ln b_L p \quad (2.52)$$

и называют *логарифмической изотермой адсорбции*, в которой b_L – константа Ленгмюра, отвечающая максимальной теплоте адсорбции.

Я.Б. Зельдович показал, что если принять энергетическую неоднородность поверхности в виде экспоненциального распределения, то изотерма Темкина в области средних заполнений поверхности переходит в изотерму типа Фрейндлиха, надо полагать, и в изотерму (2.49а).

2.4.2. Изотермы полимолекулярной адсорбции

Теория Ленгмюра не смогла объяснить ход S-образных кривых изотерм адсорбции многих веществ на непористых адсорбентах. Очевидно, связывание адсорбтива адсорбентом не прекращается после образования мономолекулярного слоя, а продолжается дальше, что предполагает образование второго, третьего и последующих слоев, вплоть до конденсации пара.

Для объяснения этого явления венгр Поляни в 1915 г. предложил теорию полимолекулярной адсорбции, называемую также потенциальной или термодинамической. Термодинамику не интересуют такие подробности, как активные центры или неоднородность поверхности твердого тела и пр. Поэтому подход Поляни принципиально отличался от подхода Ленгмюра. Рассмотрим кратко исходные положения этой теории, пригодной в случае адсорбции паров на твердом теле:

- адсорбция обусловлена чисто физическими силами (у Ленгмюра – квазихимический подход);
- на поверхности адсорбента нет активных центров (у Ленгмюра – это основа), а адсорбционные силы действуют вблизи от поверхности адсорбента и образуют около этой поверхности со стороны газовой фазы непрерывное силовое поле;
- адсорбционные силы действуют на сравнительно большие расстояния (большие, чем размеры отдельных молекул адсорбтива), создавая у поверхности адсорбента *адсорбционный объем* V , заполненный молекулами адсорбтива;
- действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии практически становится равным нулю;
- притяжение данной молекулы поверхностью адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция;
- адсорбционный потенциал (ε) не зависит от температуры, и, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем V не изменяется ($d\varepsilon/dT = d\varepsilon/dT = 0$). Поэтому адсорбционный потенциал можно выразить как функцию от объема:

$$\varepsilon = f(V). \quad (2.53)$$

Это не противоречит условию, что с повышением температуры адсорбция уменьшается. В этом случае снижение адсорбции обусловлено не уменьшением адсорбционного потенциала, а ростом интенсивности теплового движения адсорбированных молекул в результате нагрева, что приводит к увеличению десорбции.

Из рассмотрения положений теории полимолекулярной адсорбции Поляни можно видеть, что силовое поле, возникающее у поверхности адсорбента, во многом сходно с гравитационным полем (ненасыщаемость поля молекулами адсорбтива, находящимися непосредственно на поверхности адсорбента; независимость сил, действующих в поле, от температуры).

Кривая $\varepsilon = f(V)$, выражающая зависимость адсорбционного потенциала от объема адсорбционного пространства между поверхностью адсорбента и эквипотенциальными поверхностями, называется *характеристической* кривой и согласно потенциальной теории Поляни, не зависит от температуры, но зато чувствительна к природе адсорбтива. Поэтому отношение ε для адсорбции двух разных веществ при равных адсорбционных объемах величина постоянная – *коэффициент аффинности*:

$$\beta_\alpha = \varepsilon_2/\varepsilon_1 = \varepsilon_3/\varepsilon_2 = \varepsilon_4/\varepsilon_3 = \dots \quad (2.54)$$

Под адсорбционным потенциалом ε понимают работу $RT \ln(p_s/p)$, совершаемую против адсорбционных сил при перемещении 1 моля адсорбтива (пара) из данной точки поля в газовую фазу:

$$\varepsilon = RT \ln(p_s/p), \quad (2.55)$$

где p – давление адсорбтива в газовой фазе; p_s – давление насыщенного пара.

Зная выражение адсорбционного потенциала (2.55), легко получить необходимые формулы для вычисления изотерм адсорбции для разных температур и паров по изотерме адсорбции одного пара, найденной в эксперименте. Очевидно, максимальный адсорбционный потенциал должен существовать на границе адсорбент – адсорбционный объем. На границе адсорбционный объем – газовая фаза, т. е. там, где кончается действие адсорбционных сил, потенциал ε должен быть равным нулю. Уравнение (2.55) в принципе можно рассматривать как эквивалент уравнения изотермы адсорбции, но с его помощью нельзя получить основные характеристики структуры адсорбента, такие как удельная поверхность, распределение пор по их размерам и т. д. Однако на основе теории Поляни и уравнения Ван-дер-Ваальса, т. е. фактически термодинамическим путем, получен ряд уравнений изотерм. Одна из них уравнение Френкеля – Холси – Хилла с эмпирическим показателем n :

$$(V/V_m)^n = A/\ln(p_s/p), A = \varepsilon_0/t_m^n RT. \quad (2.56)$$

В этом уравнении t_m – толщина пленки при монослойном заполнении, n подбирается численно и обычно находится в диапазоне 2÷3. Уравнение

используется при анализе распределения пор по размерам по данным капиллярно-конденсационных измерений (по гистерезису) [3] и закладывается в программы современного научного оборудования различных фирм, например ASAP-2020.

Уравнение БЭТ. Квазихимический подход, которого придерживался Ленгмюр, исключал введение такой характеристики, как толщина пленки монослойного заполнения, поэтому делались попытки получить уравнение для полислойной адсорбции, приближенно описывающей реальную адсорбцию, а главное – получить возможность находить правдоподобное значение удельной твердой площади поверхности по величине «емкости монослоя» a_m , как этого требовала практика. Основной недостаток уравнения Ленгмюра в том, что его можно использовать только при мономолекулярном заполнении адсорбционного слоя. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критических, а часто и при адсорбции из растворов.

Реальные изотермы адсорбции практически всегда отклоняются от изотермы Ленгмюра.

Сам Ленгмюр пытался получить уравнение в аналитической форме для случая полимолекулярной адсорбции, но сделали это три автора С. Брунауэр, Р. Эммет и Э. Теллер. Они отказались от допущений Ленгмюра, приводящих к мономолекулярной адсорбции. Для случая, когда температура адсорбтива ниже критической (то есть, это еще пар), они разработали теорию полимолекулярной адсорбции, позволившей получить уравнение в аналитической форме. После анализа многочисленных реальных изотерм адсорбции С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером была предложена классификация на основе выделения пяти основных типов изотерм I–V (рис. 2.6).

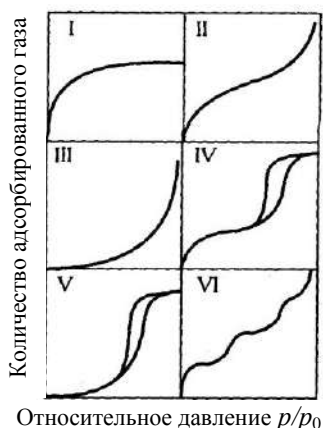


Рис. 2.6. Классификация изотерм адсорбции по С. Брунауэру, Л. Демингу, У. Демингу и Э. Теллеру

Кроме пяти классических типов существуют и такие изотермы, которые трудно отнести к какому-то одному определённом типу. Изотермы типа I отражают мономолекулярную адсорбцию. Изотермы типа II и III обычно связывают 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. Грег и Синг [26] предложили VI тип изотерм для непористых адсорбентов с непористой поверхностью.

При выводе уравнения авторы использовали допущения Ленгмюра: рассматривается локализованная адсорбция на однородной поверхности без учета боковых (тангенциальных, латеральных) взаимодействий между молекулами, но *дополнительно* вводится учет «вертикальных» (нормальных) межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбат. Предполагается, что ударяющиеся молекулы, попадая на уже занятые места, не покидают их немедленно, а образуют адсорбционные комплексы из групп молекул. По мере приближения к давлению насыщения p_s число свободных мест сокращается, затем сокращается число мест, занятых комплексами из 1, 2, 3 и т.д. молекул.

Применим квазихимический подход и рассмотрим полимолекулярную адсорбцию как серию последовательных квазихимических реакций образования единичных и кратных комплексов:

адсорбтив + свободная поверхность \Leftrightarrow [единичные комплексы];

адсорбтив + единичные комплексы \Leftrightarrow [двойные комплексы];

адсорбтив + двойные комплексы \Leftrightarrow [тройные комплексы] и т.д.

Пусть θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 и т.д. – доля поверхности, занятая единичными, двойными, тройными и т.д. комплексами. Общая величина адсорбции, а с учетом всех типов комплексов и их кратности:

$$a = a_m(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + 4\theta_4 + \dots), \quad (2.57)$$

где a_m – емкость одного плотного монослоя.

Выражения для констант равновесия соответствующих реакций имеют вид

$$K_1 = \frac{\theta_1}{p\theta_0}; \quad K_2 = \frac{\theta_2}{p\theta_1}; \quad K_3 = \frac{\theta_3}{p\theta_2}, \quad (2.58)$$

где θ_0 – доля свободной поверхности.

Допускается, что величина константы K_1 первого адсорбционного слоя намного больше значений констант равновесия последующих слоев. Несмотря на то, что константы K_2 , K_3 , K_4 и т. д. не равны друг другу, но из-за быстрого убывания их величин по мере увеличения расстояния от поверхности их принимают равными друг другу и близкими константе равновесия на границе «жидкость – пар» $K_L = 1/p_s$, где p_s – давление насыщенных паров жидкой фазы адсорбтива при данной температуре. В соответствии с этим допущением для θ запишем систему уравнений, для упрощения вывода обозначим относительное давление p/p_s через x :

$$\begin{aligned}\theta &= K_1 p \theta_0, \\ \theta_2 &= K_2 p \theta_1 = K_L p \theta_1 = \theta_1(x), \\ \theta_3 &= K_3 p \theta_2 = (K_L p)^2 = \theta_1(x), \\ \theta_4 &= K_4 p \theta_3 = (K_L p)^3 = \theta_1(x) \text{ и т.д.}\end{aligned}\tag{2.59}$$

Введем их в (2.57) и получим

$$\theta = \frac{a}{a_m} = K_1 p \theta_0 (1 + 2x + 3x^2 + \dots).\tag{2.60}$$

Полное заполнение поверхности запишем в виде выражения

$$\begin{aligned}\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 + \dots &= \\ &= \theta_0 [1 + K_1 p (1 + x + x^2 + \dots)] = 1,0,\end{aligned}\tag{2.61}$$

в котором в квадратных скобках все значения $x = p/p_s < 1$, представляют убывающую геометрическую прогрессию

$$1 + x + x^2 + x^3 \dots = \frac{1}{1 - x}.\tag{2.62}$$

Ряд, заключенный в уравнении (2.62), представляет производную ряда (2.57), поэтому

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{1}{(1 - x)^2}.\tag{2.63}$$

При подстановке (2.63) в (2.60) получим

$$a = \frac{a_m K_1 p \theta_0}{1 - x}.\tag{2.64}$$

Из уравнений (2.57) и (2.58) запишем

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + K_1 p / (1 - x)} = \frac{1 - x}{1 + K_1 p - x}.\tag{2.65}$$

Введем уравнение (2.65) в (2.64), заменим p на x с учетом $K_L = 1/p_s$, используем обозначение $K_1/K_2 = C$ и получим

$$a = \frac{a_m C x}{[1 - x][1 + (C - 1)x]} \quad (2.66)$$

– уравнение БЭТ, которое уже более 75 лет является одним из важнейших в адсорбции. Оно используется и сегодня как основное в методике измерения удельной поверхности адсорбентов и катализаторов [3, 13, 25].

В это уравнение входит две константы a_m и C , которые легко определяются из линейной формы уравнения БЭТ:

$$\frac{x}{a(1 - x)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{(C - 1)x}{a_m C}. \quad (2.67)$$

Из наклона графика зависимости $x/a(1 - x)$ от x и отрезка, отсекаемого на оси ординат, находят «емкость монослоя» a_m и константу C , называемую константой БЭТ. Эту константу представляют произведения двух эксконент

$$C_{\text{БЭТ}} = e^{\Delta S/R_e(Q-L)/RT}, \quad (2.68)$$

одна из которых связана с изменениями энтропии адсорбции, а вторая – с так называемой *чистой теплотой адсорбции*, равной разнице изостерической теплоты адсорбции q_{st} и теплоты конденсации чистого адсорбтива L в жидкость (скрытой теплоты испарения).

Принципиально, что при $C \gg 1$ и малых относительных давлениях адсорбтива уравнение БЭТ переходит в уравнение Ленгмюра, а последнее – в уравнение Генри. На этом проверяется корректность вывода уравнений изотерм адсорбции, подобных уравнениям Ленгмюра и Генри.

Уравнение БЭТ широко используется для расчета «емкости монослоя» a_m с последующим расчетом площади удельной поверхности $s_{y\partial}$ адсорбентов и катализаторов, выражаемой в мкмоль/г для a_m или мкмоль/м², с обозначением «емкости монослоя» a_m :

$$S_{y\partial} = a_m N_A \omega, \quad (2.69)$$

где N_A – число Авогадро; ω – площадь, приходящаяся на одну молекулу в заполненном монослое на поверхности адсорбента.

Величину молекулярной посадочной площадки в заполненном монослое Брунауэр и Эммет предложили определять по формуле

$$\omega = 1,091 \left(\frac{M}{N_A \rho} \right)^{2/3}. \quad (2.70)$$

В эксперименте для определения удельной поверхности адсорбентов традиционно используют жидкий азот N_2 (при 77 К). Подставляя $M/\rho_{N_2} = 34,68 \text{ см}^3/\text{моль}$, получили $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$. После долгих дискуссий и сравнения с результатами независимых измерений поверхности ученый мир согласился с величиной $0,162 \text{ нм}^2$ как общепринятым стандартом.

Однако при наличии микропор или примесей, модифицирующих адсорбционные свойства поверхности, при адсорбции на поверхностях твердых тел с низкой плотностью применение метода БЭТ и значения $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$ становится некорректным. На помощь приходят другие адсорбаты со своими посадочными площадками ω_r .

Посадочные площадки ω_r сравниваются ω_{N_2} по правилу эквивалентов:

$$a_m \omega_r = a_{m,N_2} \omega_{N_2}. \quad (2.71)$$

В табл. 2.2 приведены величины посадочных площадок ω_r некоторых адсорбатов.

Таблица 2.2

**Расчет величин посадочных площадок,
приходящихся на одну молекулу в заполненном монослое по [13]**

Адсорбат	N_2	Ar	Kr	Xe	CO_2	C_6H_6	C_6H_{14}	CH_3OH	CCl_4	H_2O
ω_r , нм	0,162	0,176	0,195	0,232	0,170	0,500	0,562	0,219	0,370	0,125

Применение уравнения БЭТ может быть достаточно корректным лишь в отсутствии микропор и поверхностных модификаторов. В противном случае применяют другие модельные подходы.

Логично, что авторы изотермы БЭТ, не ограничившись адсорбцией на гладкой плоской однородной поверхности, сделали попытку получить трехпараметрическое уравнение изотермы адсорбции для пористых адсорбентов [3]. Предположив, что при достижении насыщения на поверхности пор может образоваться конечное число n адсорбционных слоев (для простоты они рассматривали стенки в порах параллельными), суммирование энергии адсорбированных молекул по i они провели от 0 до n и получили уравнение

$$\theta = \frac{C_x [1 - (n + 1)x^n + nx^{n+1}]}{(1 - x)[1 + (C - 1)x - Cx^{n+1}]}. \quad (2.72)$$

Уравнение не отвечало требованиям непрерывности и было получено для пористых адсорбентов улучшенное уравнение Пиккетта – Делайеса [3, 31]. Пиккетт и Делайес при выводе провели суммирование не от 0 до n , а от

0 до ∞ . В результате (2.67) приобрело более простой, а главное корректный по физическому смыслу вид:

$$\theta = \frac{C_x(1 - x^n)}{(1 - x)[1 + (C - 1)x]}. \quad (2.73)$$

Из рассмотренных модифицированных изотерм БЭТ заслуживает внимания изотерма Хюттига [3, 31]. Делая вывод двухпараметрической изотермы БЭТ, авторы полагали, что испарению молекул из i -го слоя мешает $(i + 1)$ -слой. Хюттиг снял это ограничение и получил более простое по виду, чем уравнение БЭТ, уравнение изотермы:

$$\theta = \frac{C_x(1 + x)}{1 + C_x}. \quad (2.74)$$

Изотермы (2.73), (2.74), как и уравнение БЭТ, имеют не меньшее (а может быть и большее) право на их использование при обработке экспериментальных адсорбционных данных, но по договоренности ученого мира в области адсорбции уравнение БЭТ при определении удельной поверхности используется как основное.

Из полученных в последнее время «решеточных» изотерм полимолекулярной адсорбции можно выделить параметрическое уравнение изотермы Г.И. Арановича [32], которое выведено в рамках модельного подхода Оно – Кондо [33] для плоской однородной полубесконечной поверхности с неограниченным числом адсорбционных слоев:

$$\theta = \frac{C_x}{(1 + C_x)(1 - x)^{1/2}}. \quad (2.75)$$

Первое, что принципиально отличает это уравнение от рассмотренных изотерм Ленгмюра, БЭТ, Хюттига и др., так это отсутствие ограничений и на испарение молекул из любого адсорбционного слоя, и на вакансии по «узлам решетки». Кроме того, при $x = p/p_s \rightarrow 1$ интеграл Гиббса $\int_0^p ad \ln P$ не дает (или почти не дает) расходимости. Несмотря на качественно корректные признаки о переходе уравнения при малых значениях p/p_s в уравнение Ленгмюра, а при $p/p_s \rightarrow 0$ в уравнение Генри, это уравнение так же было подвергнуто критике, как, впрочем, и его предшественники [29]. Но уравнению БЭТ повезло больше: по стечению ряда обстоятельств, указанных выше, оно продолжает очень широко использоваться на практике для определения удельной поверхности твердых материалов.

Уравнение Арановича формально напоминает уравнение БЭТ, отличаясь от него по внешним признакам (вместо множителя $C - 1$ стоит множитель C , что при высоких значениях C несущественно). Во-вторых, вме-

сто $(1 - p/p_s)^1$ видим $(1 - p/p_s)^{1/2}$. Поэтому при определении констант a_m и C изотермы Арановича в линеаризованных координатах необходимо строить зависимость $(p/p_s)/a(1 - p/p_s)^{1/2}$ от p/p_s . Различие $(1 - p/p_s)^1$ от $(1 - p/p_s)^{1/2}$ приводит к существенному расширению интервала применимости уравнения Арановича по отношению к экспериментальным данным (см. ниже). Кроме того, в этом уравнении величина a имеет смысл *избыточной адсорбции* вместо *полной адсорбции* в уравнении БЭТ. Но заметим, что разница в этих величинах ничтожна для случая адсорбции пара на твердых телах. Так же величина C в этом уравнении имеет иной смысл: вместо ее значения в уравнении БЭТ (2.73) $C_{\text{БЭТ}} = e^{\Delta S/R} e^{(Q - L)/RT}$ или, как его обычно представляют, в виде

$$C_{\text{БЭТ}} = A \exp(q_0/RT), \quad (2.76)$$

где q_0 – «чистая» начальная теплота адсорбции; A – предэкспоненциальный множитель, не имеющий надежного теоретического обоснования, поэтому для расчетов начальной дифференциальной адсорбции предпочтительнее применять соотношение [22]

$$C = \rho_n/\rho_{\text{жс}}[\exp(q_0/RT) - 1], \quad (2.77)$$

в котором этот множитель имеет смысл отношения плотностей адсорбата в состоянии насыщенного пара (ρ_n) и жидкости ($\rho_{\text{жс}}$) при заданной температуре (ТК).

Проводя анализ моделей полимолекулярной адсорбции о их достоинствах и недостатках, автор [31] выделил основные допущения, которые делали авторы при выводе своих изотерм. В частности, касающиеся изменений свободной энергии молекул адсорбата и адсорбента в зависимости от номера слоя i . Согласно этим допущениям двухпараметрическое уравнение БЭТ дает бесконечное давление растекания при $p/p_s \rightarrow 1$ [25], а трехпараметрическое уравнение БЭТ для пористых адсорбентов, не дает полного заполнения пор даже в состоянии насыщения адсорбата [3]. Пиккет и Делайес вышли из этого затруднения, изменив в выводе трехпараметрического уравнения БЭТ суммирование по элементам поверхности и объема от $i = 0$ до $i = n$ на суммирование от $i = 0$ до $i = \infty$ [17]. Хюттиг получил более простую форму [3, 31], чем двухпараметрическое уравнение БЭТ, сняв ограничения на испарение молекул любого адсорбционного слоя. Андерсон [31] приняв, что теплота адсорбции приблизительно со второго до десятого слоя отличается на постоянную величину, равную теплоте конденсации, ввел подгоночный параметр k . Аранович [32], учтя недостатки полученных ранее уравнений изотерм адсорбции, снял по су-

шеству все запреты на конфигурации расположения молекул и на вакансиях по «узлам решетки» в модели полимолекулярной адсорбции и получил для полубесконечного пространства изотерму, отличающуюся от всех известных аналогов БЭТ тем, что при $p \rightarrow p_s$ расходимость имеет вид модели БЭТ

$$a \sim (1 - p/p_s)^{-1/2}, \quad a \sim (1 - p/p_s)^{-1}. \quad (2.78)$$

Характерной особенностью изотермы Арановича является ее способность лучше описывать экспериментальные данные адсорбции паров и газов на непористых адсорбентах. На рис. 2.7 приведены изотермы адсорбции тетрахлорида углерода на графитированной саже в координатах его линейной формы. Видно, что уже при $p/p_0 > 0,2$ уравнение БЭТ (кривая 1) не выполняется, тогда как уравнение Арановича (кривая 2) справедливо во всем исследованном интервале давлений. Пределы его применимости не удастся установить из этого графика из-за отсутствия экспериментальных данных для $p/p_0 > 0,6$. Эти пределы хорошо видны из рис. 2.7, 2.8. Адсорбция азота на хлориде калия хорошо описывается уравнением Арановича вплоть до $p/p_0 > 0,75$, аргона – до $p/p_0 > 0,8$ (рис. 2.7).

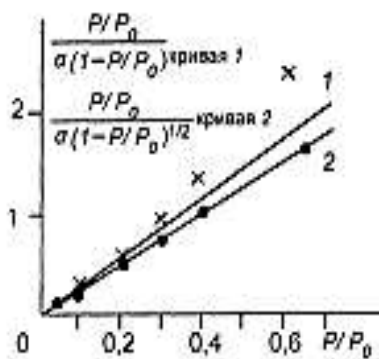


Рис. 2.7. Изотерма адсорбции паров CCl_4 на графитированной саже при 303 К по данным [34] в координатах линейной формы уравнений БЭТ (1) и Арановича (2)

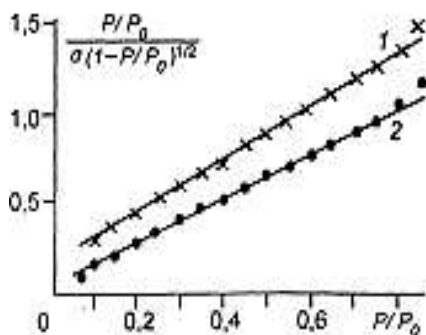


Рис. 2.8. Изотермы адсорбции аргона при 83 К (1) и азота при 78 К (2) на хлориде калия в координатах линейной формы уравнения Арановича по данным [35]

Диапазон выполнимости уравнения БЭТ при описании макропористых адсорбентов, как правило, лежит в интервале $0,05 \div 0,35 p/p_s$, в то время как диапазон выполнимости уравнения Арановича на аналогичных сорбентах значительно шире и достигает $0,05 \div 0,8 p/p_s$ и выше.

2.5. Адсорбция в микропористых адсорбентах.

Теория объемного заполнения микропор

Микропористые адсорбенты – это особый класс пористых твердых тел, в которых физическая адсорбция приводит к существенному изменению свойств самого адсорбента. Внутри пор микропористого адсорбента действует адсорбционное поле, которое, в свою очередь, «навязывает» адсорбированному веществу свою структуру. Как правило, в каждой полости микропористого активного угля или цеолита в среднем распределяется от нескольких молекул до нескольких десятков молекул [36], то есть в процессе адсорбции микропористые адсорбенты выступают не в роли инертных носителей адсорбционного поля, а являются активными участниками адсорбционного процесса.

Эти особенности микропористой системы адсорбентов резко меняют свойства вещества, находящегося в адсорбированном состоянии.

Физическая адсорбция, протекающая на открытой макропористой поверхности, обусловлена силовым полем твердого тела и количественно может быть оценена его адсорбционным потенциалом. В мезопористых системах адсорбционная составляющая так же обусловлена силовым полем, но добавляется поглощение пара по механизму капиллярной конденсации.

При адсорбции в микропорах силы адсорбции имеют ту же природу, однако из-за близости стенок пор характер адсорбции изменяется. Вместо практически неограниченного увеличения толщины адсорбционного слоя вплоть до объемной конденсации при достижении давления насыщенного пара рост адсорбции геометрически ограничен узким пространством микропор, к тому же капиллярная конденсация не может происходить из-за особого состояния конденсата под мениском большой кривизны. Адсорбционный потенциал из-за наложения силового поля близко расположенных стенок пор заметно возрастает [13].

По этим причинам закономерности адсорбции в микропорах резко отличаются от таковых на гладких, мезо- и макропористых поверхностях. Вместо последовательно образующихся адсорбционных слоев на поверхности адсорбента в полимолекулярной адсорбции Дубинин [37] на основе потенциальной теории Поляни постулировал объемное заполнение микропористой поверхности и предложил вместе с Радужкевичем, а затем с Астаховым эмпирические уравнения изотерм адсорбции в микропорах, позднее наполненные физическим содержанием параметров этих уравнений. Уравнения получили название теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ).

В теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [37] впервые были сформулированы основные физико-химические свойства этих систем. Ад-

сорбат в микропорах целиком находится в перекрывающихся адсорбционных полях противоположных стенок микропор. Поэтому его свойства существенно отличаются от свойств адсорбата на открытой поверхности и от свойств вещества в равновесной объемной фазе.

Как уже ранее нами отмечалось, по классификации Дубинина [21] эффективные размеры микропор соизмеримы с эффективными размерами сорбирующихся молекул. Область размеров (диаметров или ширины) микропор распределена на *ультрамикропоры* (собственно микропоры) до 1,2–1,4 нм и *супермикропоры* – от 1,2–1,4 до 3,0–3,2 нм. Поры с эффективными размерами в интервале $3,0-3,2 < x < 100-200$ нм выделены в класс *мезопор*. Адсорбция в мезопорах происходит по механизму послойного заполнения, приводящего к капиллярной конденсации. Размеры мезопор намного больше размеров адсорбируемых молекул. Они являются переходными между микропорами и *макропорами*, имеющими размеры более 100–200 нм. Адсорбция в макропорах происходит по механизму послойного заполнения. Макропоры играют весьма незначительную роль в величине адсорбции, но оказывают существенное влияние на кинетику процесса, выполняя, как и мезопоры, функцию транспортных пор для адсорбируемых молекул. Аналогичные принципы положены и в основу классификации пор по размерам, принятой IUPAC [22].

В отличие от ленгмюровской теории мономолекулярной и БЭТовской полимолекулярной и им подобным ТОЗМ не связана ни с одной упрощенной моделью адсорбции. По своей сути она является термодинамической теорией, использующей ряд эмпирических соотношений, основанных на выборе и свойствах адсорбционной системы, таких как химический потенциал μ микропористого адсорбента, который изменяется в процессе адсорбции флюида; повышенная адсорбционная активность в микропорах по сравнению с непористыми адсорбентами; температурная инвариантность характеристической кривой адсорбции (теория Поляни). Что касается термодинамической неинертности микропористого адсорбента, то, как показано Б.П. Берингом, В.В. Серпинским, Т.С. Якубовым, С.Ф. Гребенниковым [38, 39], до адсорбции микропористый адсорбент, рассматриваемый как независимая фаза, после адсорбции перестает быть отдельной фазой и его следует вместе с одно- или n -компонентным флюидом рассматривать уже как единую двух- или $(n + 1)$ -компонентную фазу. В этом принципиальное отличие адсорбции флюида на непористых, макро- и мезопористых адсорбентах от адсорбции в микропорах. Таким образом, спецификой сорбции флюида микропористым адсорбентом является образование однофазной системы.

В ТОЗМ авторами использован многократно подтвержденный факт температурной инвариантности так называемых характеристических кривых адсорбции, выражаемых зависимостью степени заполнения объема микропор $\theta = W/W_0$ от дифференциальной работы адсорбции $\varepsilon = RT \ln(p_s/p)$. Заметим, что $\varepsilon = -\Delta G = -\Delta \mu$. Величина W соответствует адсорбции при относительном давлении p/p_s , выраженной в см^3 нормальной жидкости, отнесённой к 1 г адсорбента, W_0 – предельная величина адсорбции при заполнении микропор, равная удельному объему микропор. Например, если на активном микропористом угле выстраивать изотермы адсорбции бензола в координатах зависимости W от ε , снятые в интервале температур 293–413 К, то получим одну общую адсорбционную кривую, которая и называется *характеристической кривой адсорбции*. Эту общую зависимость М.М. Дубинин и В.А. Астахов получили, используя статистическое распределение Вейбула с параметром n , в 1971 г.:

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \exp \left[\left(-\frac{\varepsilon}{\beta \varepsilon_0} \right)^n \right] \quad (2.79)$$

или в логарифмической форме при $\beta = 1$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[\ln \left(\frac{1}{\theta} \right) \right]^{1/n}. \quad (2.80)$$

В уравнении (2.79) параметры W_0 , ε_0 (характеристическая энергия адсорбции) и n характеризуют адсорбент, а параметр β – адсорбат (коэффициент аффинности), означающий, что для двух разных паров при одинаковых заполнениях θ и n отношения $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = \varepsilon_{0,2}/\varepsilon_{0,1} = \beta$. Для стандартного (обычно, бензол) адсорбтива $\beta = 1$, при адсорбции разных веществ на одном и том же адсорбенте $\beta \varepsilon_0 \sim \text{const}$.

Параметр ε_0 возрастает с уменьшением среднего размера микропор. Показатель степени n (подгоночный параметр) определяется энергетической однородностью адсорбента. Его значения обычно изменяются в пределах 1,5÷3, для цеолитов $n = 3$. Параметр β выражает адсорбционные свойства использованного адсорбтива относительно стандартного, в качестве которого принят бензол при 293 К или азот при 77 К. Численно β принимается равной отношению параворов исследуемого и стандартного адсорбтива. Паравор – параметр, не зависящий от температуры, равный $M\sigma^{1/4}/(p_{жс} - p_n)$, где M – молярная масса, σ – поверхностное натяжение, а $\rho_{жс}$ и ρ_n – плотность нормальной жидкой фазы и паров адсорбтива. Паравор введен Сагденом в 1923 г. для расчетов σ . Для сложных молекул паравор равен сумме параворов компонентов данной молекулы [40].

Согласно (2.80), для заполнения $\theta_0 = 1/e = 0,368$, где e – основание натурального логарифма, $\varepsilon_0 = \varepsilon$, т. е. характеристическая энергия адсорбции равна дифференциальной молярной работе адсорбции при $\theta_0 = 0,368$.

При расчетах по уравнению (2.79) экспериментальная изотерма адсорбции линеаризуется в координатах $\ln W = \ln (a/p_{ж})$ от $[\ln (p/p_s)]^n$. Отрезок, отсекаемый экстраполяцией линейной части графика на оси ординат, принимается равным объему микропор $W_0 = a_0/\rho_{ж}$, где $\rho_{ж}$ – плотность адсорбата, равная плотности нормальной жидкости при температуре опыта. Наклон графиков соответствует $[RT/\beta\varepsilon_0]^n$, что позволяет рассчитывать $\beta\varepsilon_0$.

Уравнение (2.79) при $n = 2$ называют уравнением Дубинина – Радushкевича (ДР), которое было получено в 1947 г. на основе допущения о гауссовском распределении адсорбционного потенциала:

$$\alpha = \frac{W_0}{v_m^*} \exp \left[\left(-\frac{\varepsilon}{\beta\varepsilon_0} \right)^2 \right], \quad (2.81)$$

где $v_m^* = \frac{M}{\rho^*}$ – молярный объем адсорбтива при температуре кипения; M – его молярная масса.

Термическое уравнение (2.81) при наличии двух микропористых зон на активных углях ультра- и супермикропор, которым соответствуют независимые изотермы адсорбции, записывают в форме

$$\alpha = \frac{W_{0,1}}{v_m^*} \exp \left[\left(-\frac{\varepsilon_1}{\beta\varepsilon_{0,1}} \right)^2 \right] + \frac{W_{0,2}}{v_m^*} \exp \left[\left(-\frac{\varepsilon_2}{\beta\varepsilon_{0,2}} \right)^2 \right] \quad (2.82)$$

со своими значениями $W_{0,1}$ и $W_{0,2}$ и энергетической константы $\varepsilon_{0,1}$ и $\varepsilon_{0,2}$ для каждой микропористой структуры адсорбента [37].

Позднее Дубинин и Стекли предложили обобщенный вариант уравнения (2.82), согласно которому адсорбционная изотерма в микропорах описывается уравнением [41]

$$W = \frac{\sum W_{0,i}}{v_m^*} \exp \left[\left(-\frac{\varepsilon_1}{\beta\varepsilon_{0,1}} \right)^2 \right], \quad (2.83)$$

в котором при непрерывном распределении видов микропор суммирование заменяется интегрированием и вводится допущение о нормальном, логнормальном или другом распределении объема микропор по их размерам. Развиваемый Стекли подход позволяет определять не только сум-

марный объем микропор W_0^2 , но и их средний размер и характеристики распределения пор по размерам.

При допущении о нормальном распределении величины адсорбции по полуширине микропор

$$\frac{da}{dx} = \frac{a_0}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x_0 - x)^2}{2(\Delta)^2}\right], \quad (2.84)$$

где a_0 – полная адсорбционная емкость микропор; x_0 – полуширина микропор в максимуме кривой распределения; Δ – дисперсия распределения.

Уравнение изотермы Дубинина – Стекли [41] в интегральной форме имеет вид

$$a = \frac{a_0}{\Delta\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(x_0 - x)^2}{2(\Delta)^2}\right] \exp[-mx^2 \varepsilon^2] dx, \quad (2.85)$$

где $m = (1/\beta\varepsilon_0x)$. Связь x_0 (нм) с характеристической энергией адсорбции ε_0 (кДж/моль) стандартного пара (бензола) на углеродных адсорбентах с порами в диапазоне 0,4÷2 нм Стекли предлагает выражать эмпирическим уравнением

$$x_0 = \frac{5,4}{\varepsilon_0 - 11,4}. \quad (2.86)$$

При этом, исходя из модели бесконечной щелевидной поры, можно получить уравнение для расчета удельной поверхности микропор [39, 42]:

$$s_{y\partial} = \frac{W_0}{x_0}. \quad (2.87)$$

Для однородной микропористой структуры дисперсия $\Delta = 0$ и вытекает обычное уравнение ТОЗМ:

$$\frac{W}{W_0} = \exp(-mx_0^2 \varepsilon^2). \quad (2.88)$$

Уравнения достаточно точно описывают изотермы адсорбции на углеродных адсорбентах в диапазоне относительных давлений $5 \cdot 10^{-5} \div 0,2$.

Список литературы

1. Rusanov A.I. // J. Colloid Interface Sci. 1978. V. 63. P. 330.
2. Erikson J.C. // Surface Sci. 1969. V. 14. P. 221.

3. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
4. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 400 с.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение / пер. с нем. Л., 1984. 214 с.
6. Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 564 с.
7. Фомкин А.А. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. М.: ИГ «Граница», 2011. С. 133.
8. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 789 с.
9. Шаскольская М.П. Кристаллография: учебник для вузов. М.: Высш. шк., 1976. 391 с.
10. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. М.: Интеллект, 2010. 504 с.
11. Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. 2-е изд., испр. и доп. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 442 с.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
13. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние РАН, 1999. 470 с.
14. Макаревич Н.А. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т. 41, № 2. С. 73–78; Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2002. № 2. С. 39–46; Там же. 2006. № 2. С. 34–43; Там же. 2006. № 3. С. 42–48.
15. Медведев Н.Н. Метод Вороного – Делоне в исследованиях структуры некристаллических систем. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000. 214 с.
16. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. // Докл. РАН. 1999. Т. 364. С. 337.
17. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористом теле. М.: Химия, 1982. 320 с.
18. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. S.-Francisco: Frimar, 1982.
19. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 260 с.
20. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. Минск: Наука и техника, 1977. 248 с.
21. Дубинин М.М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 996.
22. IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2. Pt. I // Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 578.
23. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2013. 624 с.
24. Беринг Б.П., Майерс А., Серпинский В.В. // ДАН СССР. 1970. Т. 193. С. 119.
25. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М.: ИЛ, 1948. 764 с.

26. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
27. Cohan L.H. // J. Am. Soc. 1938. V. 60.
28. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. 2. М.: Наука, 2005. 544 с.
29. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: ИЛ, 1962. 291с.
30. Макаревич Н.А. Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности // Материалы X Всерос. симпоз. с участием иностр. ученых. М.; Клязьма, 2005. С. 29.
31. Макаревич Н.А. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65, № 8. С. 1959; 1992. Т. 66, № 5. С. 1288.
32. Аранович Г.Л. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. С. 3000.
33. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ, 1963.
34. Ларионов О.Г. Адсорбация индивидуальных паров и растворов неэлектролитов: дис. ... д-ра хим. наук. М., 1975. С. 318.
35. Keenan A.G., Holmes J.M. // J. Col. Chem. 1949. Vol. 53. P. 1309.
36. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / пер. с англ. М.: Мир, 1976. 781 с.
37. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВХЗ, 1972. 126 с.
38. Беринг Б.П., Майерс А., Серпинский В.В. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 193. № 1. С. 119.
39. Гребенников С.Ф., Серпинский В.В., Пахомов Ю.И., Якубов Т.С. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 3. С. 498.
40. Quayle O.R. // Chem. Rev. 1953. V. 53. P. 439
41. Dubinin M.M., Stoeckli F.J. // Colloid Interface Sci. 1980. V. 75. P. 34.
42. Гребенников С.Ф., Ибрагимова Р.И. Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах. М.: ИГ «Граница», 2011. С. 233–250.
43. Цивадзе А.Ю., Фомкин А.А. Физическая химия адсорбционных явлений. М.: ИГ «Граница», 2011. 304 с.
44. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВХЗ, 1972. 126 с.
45. IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2. Pt. I // Colloid and Surface Chemistry. Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 578.
46. Фомкин А.А., Силиверстова И.И., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. 280 с.
47. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
48. Фазовые равновесия и поверхностные явления / Современная теория капиллярности. Л.: Химия, 1980. С. 25.
49. Guggenheim E.A. // Trans. Faraday Soc. 1940. Vol. 36. P. 397.
50. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов. М.: Изд-во МГУ, 2012. 239 с.

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Адсорбция – самопроизвольный процесс, сопровождающийся выделением тепла dH . Различают дифференциальную изостерическую q_{st} , кДж/моль, измеренную при постоянной степени заполнения θ , и интегральную Q , кДж/моль, теплоту адсорбции. Дифференциальная характеризует тепловой эффект в интервале изменения степени заполнения адсорбционного пространства, стремящемся к нулю. Зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения, как правило, носят убывающий характер. При наличии сильного взаимодействия адсорбированных молекул друг с другом в начальной области заполнения адсорбционной емкости возможно локальное увеличение теплоты адсорбции. Нижним пределом дифференциальной теплоты сорбции для степеней заполнения, близких к предельным является теплота конденсации пара. При интегрировании дифференциальной теплоты адсорбции q_{st} по степени заполнения получают интегральную теплоту адсорбции Q , кДж/моль. Интегральную теплоту адсорбции, отнесенную к числу молей адсорбата, называют средней теплотой адсорбции Q_{cp} , кДж/моль. Иногда пользуются понятием чистой изостерической теплоты адсорбции q_{st}^* , которая представляет собой разность тепловых эффектов фазового перехода при адсорбции Q и конденсации L .

В термодинамической теории адсорбции одним из обязательных условий является получение формулы для изотерической теплоты адсорбции q_{st} и выражения для этой теплоты через термодинамические функции адсорбции. Формально ее получают из уравнения Клаузиуса – Клапейрона для идеального равновесного флюида:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (3.1)$$

где p – давление первой фазы; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная; ΔH – теплота фазового перехода флюида.

Если рассматривать термодинамическую систему, состоящую из n молей однокомпонентного флюида (газа или жидкости) в объеме V и находящуюся в адсорбционном равновесии с адсорбентом, то основным следствием второго начала термодинамики является равенство, связывающее термическое и калорическое уравнение состояния термодинамической системы [4, 8]:

$$T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dV} \right)_T + p. \quad (3.2)$$

При переходе к переменным P и T получают эквивалентное уравнение:

$$V - T \left(\frac{dV}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dp} \right)_T. \quad (3.3)$$

В этих уравнениях U – внутренняя энергия, $H = U + pV$ – энтальпия термодинамической системы.

Эти классические уравнения применимы к любой термодинамической системе, включая и сложную адсорбционную систему «газ – твердое тело».

3.1. Теплоты адсорбции на основе двух и более экспериментальных изотерм адсорбции

Данные о теплоте адсорбции могут быть извлечены непосредственно при анализе экспериментальных изотерм, полученных для двух и более температур в узком температурном интервале. Для этого с одним и тем же адсорбентом и адсорбтивом экспериментально получают несколько изотерм адсорбции. Расчет теплот адсорбции можно провести графически по следующей схеме: выстраивают изотермы на одном и том же графике зависимости a или θ от давления p , относительного давления p/p_s или от концентрации c . И далее, начиная от меньших, для нескольких значений (не менее четырех) параллельно оси давлений (концентраций) проводят прямые линии, т. е. при $a = \text{const}$ для каждой температуры получают значения давления (концентрации), по которым в линейных координатах $\lg p - 1/T$ выстраивают семейства изостер – давления от температуры при постоянной адсорбции.

Для примера [1, с. 117] могут быть рассмотрены изостеры адсорбции н-бутана на промышленных адсорбентах, а также изостеры адсорбции уг-

лекистого газа на нанотрубах [31] в линейных координатах $\lg p - 1/T$ (рис 3.1). Каждой из этих прямых отвечают разные степени заполнения поверхности адсорбента. Изостеры адсорбции в координатах уравнения (3.5) удовлетворительно описываются прямыми линиями. Дифференциальные теплоты адсорбции рассчитывают по тангенсу угла наклона изостер. Метод расчета теплот адсорбции по изостерам основан на уравнении Клапейрона – Клаузиуса, представленного в форме

$$\left(\frac{d \ln p}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{\Theta = \text{const}} = - \frac{q_{st}}{R}. \tag{3.4}$$

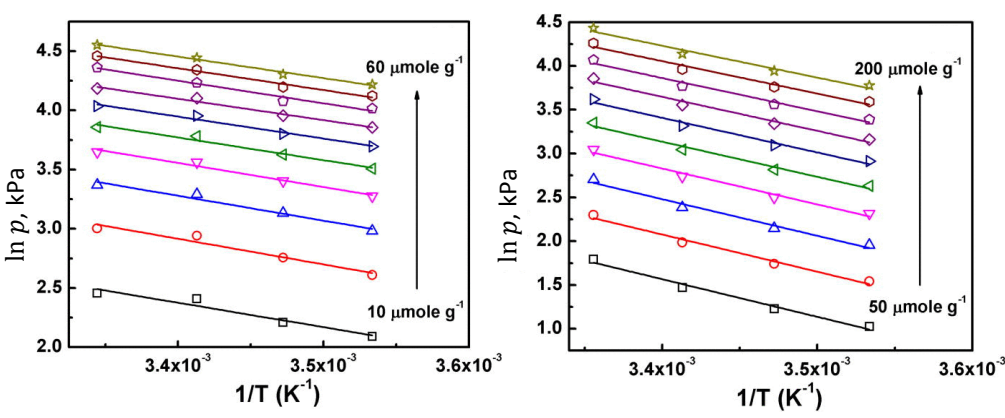


Рис. 3.1. Изостеры адсорбции CO_2 на нанотрубах в линейных координатах $\lg p - 1/T$ для различных степеней заполнения поверхностей [31]

Следовательно, изостерическая дифференциальная теплота адсорбции:

$$q_{st} = -R \left(\frac{d \ln p}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{\Theta = \text{const}}. \tag{3.5}$$

Из полученных данных, представленных на рис. 3.1, традиционно по уравнениям (3.4)–(3.5) вычисляют изостерические адсорбции q , затем, прибавляя теплоту конденсации адсорбата L (справочные данные), получают теплоты адсорбции q , сопоставимые с теплотами адсорбции калориметрического эксперимента.

В табл. 3.1 приведены вычисленные средние теплоты адсорбции предельных и непредельных углеводородов и других веществ по данным Н.В. Кельцева, А.В. Киселева и В.А. Астахова [1, с. 117].

Таблица 3.1

Средние теплоты адсорбции Q_{cp} , кДж/моль, и теплоты конденсации L , Дж/моль, предельных и непредельных углеводородов и других адсорбтивов на микропористых адсорбентах

Адсорбат	Теплота конденсации	Цеолиты		Активные угли		Адсорбат CaA	Теплота конденсации	Цеолиты	
		CaA	NaX	СКТ	XC			CaA	NaX
Метан	9,01	16,76	16,76	–	18,10	Пропилен	18,52	44,83	43,58
Этан	14,71	26,82	25,98	–	25,14	Бутилен	–	58,66	61,59
Пропан	18,73	36,03	36,03	–	35,74	Ацетилен	16,89	45,67	–
н-Бутан	22,33	44,00	41,90	39,81	41,73	Метил-ацетилен	–	54,05	–
н-Пентан	25,85	55,73	53,21	50,28	51,96	Винилацетилен	–	51,12	–
н-Гексан	29,12	66,20	62,85	60,34	60,55	Диацетилен	–	71,23	–
н-Гептан	32,05	76,68	72,91	69,14	63,69	Вода	–	75,42	75,42
н-Октан	35,03	87,15	82,96	79,1	71,2	Диоксид углерода	16,34	32,68	–
Метилциклогексан	31,63	61,59	59,50	–	–	Монооксид углерода	6,03	15,92	–
Этилен	13,53	37,71	36,87	–	–				

Из таблицы видно, что для предельных углеводородов, обладающих высокой дисперсионной составляющей тепловой энергии, с ростом длины углеводородной цепи теплоты адсорбции на микропористых адсорбентах – цеолитах всех типов и активных углях – линейно возрастают на 6–10 кДж/моль при увеличении длины цепи на одну метиленовую группу, а по абсолютной величине близки друг к другу и приблизительно в два раза выше их теплот конденсации [1]. На крупнопористых адсорбентах это соотношение уменьшается до 1,5 [2].

По данным работ Баррера, Хебгуда, Ширмера, Киселева и Петерсона (табл. 3.2) [1, 3], коэффициенты в уравнении, связывающие теплоту адсорбции с числом атомов углерода в молекуле нормального парафинового углеводорода, зависят от типа цеолита. Вклад специфической составляющей взаимодействия, обусловленной двойными и тройными связями в не-

предельных углеводородах, наглядно прослеживается при сопоставлении теплот адсорбции разных гомологических рядов.

Таблица 3.2

Теплоты адсорбции Q (кДж/моль) нормальных парафиновых углеводородов с n числом углеродных атомов в молекуле на разных цеолитах

Цеолит	Углеводороды	Степень заполнения θ	Формула для определения Q
H-шабазит	C_1-C_4	$\theta \rightarrow 0$	$11,5 + 8,4 n$
Ca-шабазит	$C_1 - C_7$	$\theta \rightarrow 0$	$27,2 + 10,5 n$
HL	C_1-C_4	$\theta \rightarrow 0$	$10,5 + 8,4 n$
KL	C_1-C_4	$\theta \rightarrow 0$	$10,9 + 9,2 n$
Na, Ca, MgA	C_1-C_{18}	0,2–0,8	$22,8 + 6,5 n$
H-морденит	C_1-C_4	$\theta \rightarrow 0$	$16,8 + 8,4 n$
CaX	C_1-C_4	$\theta \rightarrow 0$	$18,9 + 9,2 n$
CaA	C_1-C_4	$\theta \rightarrow 0$	$7,1 + 9,6 n$
NaX	C_1-C_6	0,8	$2,5 + 13,8 n$

Замена одной простой связи в молекуле углеводорода (например, пропана) на двойную (пропилен) в случае адсорбции на цеолитах вызывает увеличение дифференциальной теплоты адсорбции в среднем на 8,8 кДж/моль, а при переходе от двойной связи (пропилен) к тройной (метилацетилен) – на 9,2 кДж/моль. В случае молекул с двумя тройными связями разница теплот адсорбции, например, между диацетиленом и бутаном составляет 31 кДж/моль, а диацетиленом и бутиленом – 21 кДж/моль. По Барреру [3], вклад специфической составляющей, обусловленной энергией диполей и квадрупольных молекул, в общую теплоту адсорбции на различных типах цеолитов для часто встречающихся неорганических адсорбтивов может составлять доли: для азота – от 28 до 52 %; для диоксида углерода от 40 до 75 %; для аммиака – до 80 %.

Экспериментальные данные по теплотам адсорбции получают из калориметрических, хроматографических и термографических наблюдений. К экспрессным методам исследования относят хроматографический метод, дающий достаточную точность. Классические калориметрические методы исследования теплот и теплоемкостей трудоемки и требуют высокой квалификации от экспериментатора.

Существенный вклад в получение расчётных термодинамических характеристик адсорбции был сделан школой М.М. Дубинина. Берингом и Серпинским [4] были получены термодинамические критерии, определя-

ющие условия выполнения основного положения теории объемного заполнения микропор о температурной инвариантности характеристического уравнения. Эти критерии были распространены на уравнения для дифференциальных (молярных) теплоты и энтропии адсорбции. Авторы вывели уравнения, позволяющие вычислять дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции для различных степеней заполнения по *одной изотерме адсорбции*.

3.2. Термодинамика в теории объемного заполнения микропор

Беринг и Серпинский [4] исходили из общего термодинамического соотношения, характеризующего адсорбционное равновесие. То есть при температуре T и равновесном давлении p количество адсорбированного вещества составляет a . Если принять в качестве стандартного состояния для отсчета термодинамических функций адсорбата (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) состояние нормальной жидкой фазы адсорбтива при той же температуре, то максимальная работа A перехода 1 моль адсорбтива из объемной фазы на бесконечно большое количество адсорбента запишется по известному нам выражению:

$$A = -\Delta G = RT \ln \left(\frac{p_s}{p} \right), \quad (3.6)$$

где p_s – давление насыщенного пара.

На случай неидеальной газовой фазы в уравнение (3.6) и все дальнейшие уравнения можно вводить летучести вместо давлений. При соблюдении условия инвариантности характеристического уравнения дифференциальная молярная энтропия адсорбции выразится уравнением

$$\Delta S = \alpha \left(\frac{dA}{d \ln a} \right)_T < 0, \quad (3.7)$$

где α – термический коэффициент предельной сорбции.

Условие (3.7) выполняется для нижней границы области температурной инвариантности. Как показано в [4], оно соблюдается, если степень заполнения адсорбционного пространства превышает 0,15–0,20 – нижнюю границу применимости теории объемного заполнения микропор.

В условиях инвариантности общее выражение для дифференциальной молярной теплоты адсорбции [5]:

$$Q = \lambda + A - \alpha T \left(\frac{dA}{d \ln a} \right)_T, \quad (3.8)$$

где λ – теплота конденсации.

Величина A определяется по уравнению (3.6), откуда можно взять производную:

$$\left(\frac{dA}{d \ln a} \right)_T = -T \left(\frac{d \ln x}{d \ln a} \right)_T, \quad (3.9)$$

где $x = p/p_s$ – равновесное относительное давление.

С учетом (3.6) и (3.9) из (3.8) получаем

$$Q = \lambda - RT \ln x + \alpha T^2 \left(\frac{d \ln x}{d \ln a} \right)_T. \quad (3.10)$$

Используя уравнение теории объемного заполнения микропор Дубинина – Астахова [5]

$$a = a_0 \exp \left(-\frac{A}{E} \right)^n, \quad (3.11)$$

преобразовывая его с учетом (3.6) относительно x , получают

$$\ln x = -\left(\frac{E}{RT} \right) \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (3.12)$$

Дифференцируя (3.12), получают выражение для производной:

$$\left(\frac{d \ln x}{d \ln a} \right)_T = \frac{E}{nRT} \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1}. \quad (3.13)$$

По теории Дубинина – Радужкевича температурную зависимость выражают уравнением

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha(T - T_0)], \quad (3.14)$$

где a_0^0 – предельная адсорбция, найденная при температуре T_0 для исходной изотермы, служащей для нахождения характеристической энергии адсорбции и для оценки показателя степени n .

После подстановки (3.13) в (3.10) получим уравнение

$$Q = \lambda + E \left[\left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}} + \left(\frac{\alpha T}{n} \right) \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1} \right]. \quad (3.15)$$

Уравнение (3.15) может быть записано в форме

$$q = Q - \lambda = A + \left(\frac{aTE}{n} \right) \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1}, \quad (3.16)$$

где q – чистая дифференциальная теплота адсорбции.

Аналогичным образом получено уравнение для дифференциальной молярной энтропии адсорбции:

$$\Delta S = \frac{-aE}{n} \left(\ln \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1}. \quad (3.17)$$

Используя значение характеристической точки, соответствующей степени заполнения объема адсорбционного пространства, равной обратной величине основания натуральных логарифмов, т. е. 0,368, по формулам (3.16) и (3.17) получено

$$q_0 = E \left[1 + \left(\frac{a}{n} \right) T \right], \quad (3.18)$$

$$\Delta S_0 = -\frac{aE}{n}. \quad (3.19)$$

Обычно вклад члена aET/n в величину q_0 составляет около 10 %. Следовательно, для характеристической точки характеристическая энергия адсорбции близка к дифференциальной теплоте адсорбции. Выражение (3.19) показывает, что различие между q_0 и E определяется энтропийным членом.

Для удобства расчетов уравнения (3.15) и (3.17) представляют в форме десятичных логарифмов уравнения:

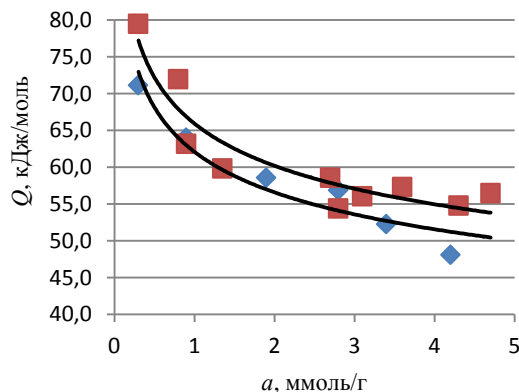
$$q = E \left[2,30^{\frac{1}{n}} \left(\lg \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}} + \frac{2,30^{\frac{1}{n}-1} - aT}{n} \left(\lg \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1} \right]; \quad (3.20)$$

$$\Delta S = -\frac{2,30^{\frac{1}{n}-1} - aE}{n} \left(\lg \frac{a_0}{a} \right)^{\frac{1}{n}-1}. \quad (3.21)$$

На рис. 3.2 сравниваются вычисленные по уравнению (3.20) дифференциальные теплоты адсорбции бензола (сплошные кривые) и экспериментальные изостерические теплоты адсорбции (обозначены ■ и ♦) для двух образцов активных углей, изученных Дубининым и Полстяновым [6].

При расчетах по уравнению (3.11) $n = 2$. Расхождения в теоретических расчетах и экспериментальных значениях, полученных методом калориметрии, не превышают 5 %.

Рис. 3.2. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции Q от количества адсорбированного бензола a для двух активных углей



Теория объемного заполнения микропор позволяет, помимо описания адсорбционных равновесий в достаточно широких интервалах температур и давлений, с удовлетворительной точностью вычислить дифференциальные (мольные) теплоты и энтропии адсорбции.

3.3. Термодинамика в теории полимолекулярной адсорбции

Вычисления изостерических теплот адсорбции можно провести и путем отыскания производной по уравнению

$$g_{st} = RT \left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_a = \frac{RT^2}{p} \left(\frac{dp}{dT} \right)_a. \quad (3.22)$$

Изостерическая теплота адсорбции численно равна энтальпии адсорбционного процесса, но противоположна по знаку:

$$g_{st} = RT^2(p)_a = -\Delta H = -\Delta U + RT \quad (3.23)$$

или

$$g_{st} = g_v + RT, \quad (3.24)$$

где g_v — дифференциальная теплота адсорбции, выраженная через внутреннюю энергию (ΔU). Как указано ранее, при адсорбции паров используется термин «чистая теплота адсорбции», т. е. дифференциальная изостерическая теплота минус теплота конденсации пара:

$$g_{st} - L = RT^2 \left(\frac{d \ln \frac{p}{p_s}}{dT} \right)_a. \quad (3.25)$$

Мы видели, что традиционно зависимость q_{st} как функцию от p (для газов, паров) или $q_{st} = f(c)$ (для растворов) рассчитывают, получив как минимум две или несколько изотерм адсорбции $a = f(p$ или $c)$. Здесь c – молярная концентрация раствора.

В отличие от подхода Беринга и Серпинского [4], рассматривающих расчет по единственной изотерме адсорбции *изостерических теплот* как функцию от величины адсорбции ($q_{st} = f(a)$) (только для адсорбции в микропорах), автор показал [7] принципиальную возможность расчета зависимостей $q_{st} = f(p$ или $c)$, т. е. из единственной полученной в эксперименте *изотермы адсорбции* в любом модельном приближении. Эта задача теоретически решена достаточно просто [7] путем дифференцирования термического уравнение адсорбции $a = f(p$ или $c)$ по температуре при $\theta = \text{const}$ для известных моделей полимолекулярной адсорбции (БЭТ, Делайса, Хюттига, Арановича и др.), включая и уравнения для адсорбции в микропорах, с последующей подстановкой полученного результата в уравнения Клапейрона – Клаузиуса (далее для краткости в q_{st} индекс «*st*» опустим):

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_{\theta} = \frac{q}{RT^2} x, \quad (3.26)$$

$$\left(\frac{dC}{dT}\right)_{\theta} = \frac{q_0}{RT^2} C, \quad (3.27)$$

где $x = p/p_s$ – относительное давление; p_s – давление насыщенного пара адсорбата; θ – степень заполнения адсорбционного слоя; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; C – константа адсорбционного равновесия, входящая в уравнение адсорбции; q, q_0 – текущая и «чистая» начальная (первая) изостерическая теплота адсорбции.

Если при нулевых заполнениях константа адсорбционного равновесия C переходит в константу Генри K_H , то справедливость выражения (3.27) не вызывает сомнения.

Из уравнения Генри

$$\theta = K_H p = K_H x, \quad (3.28)$$

согласно предлагаемому алгоритму дифференцирования $\theta = f(p)_{\theta = \text{const}}$ по температуре, следует

$$q = q_0. \quad (3.29)$$

Для ленгмюровской монослойной адсорбции

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}. \quad (3.30)$$

При степени заполнения поверхности адсорбента $\theta = \text{const}$ изостерическая теплота адсорбции, так же как и в (3.28),

$$q = q_0; \quad (3.31)$$

здесь и далее $\theta = a/a_m$ (a – текущая, a_m – максимальная величины адсорбции). Равенство $q = q_0$ говорит о том, что для однородной поверхности адсорбционные центры энергетически однородны, поскольку в этих моделях адсорбция рассматривается как процесс идеальный.

Для описания реальной адсорбции предпочтительно модифицированное уравнение Ленгмюра с фактором g [14, 15]

$$a = \frac{a_m K p^{1/g}}{1 + K p^{1/g}}, \quad (3.31a)$$

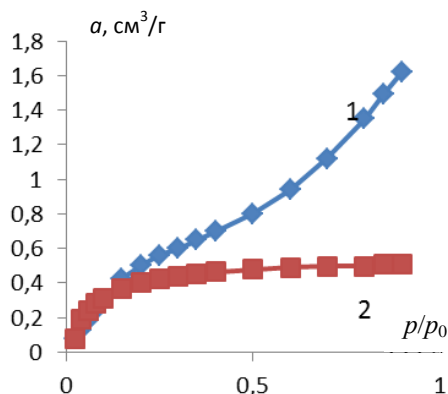
и изотерма дифференциальной теплоты адсорбции

$$q = g q_0. \quad (3.31б)$$

Для наглядности проведем обработку изотермы адсорбции аргона при 83 К на хлориде калия с удельной поверхностью $2,71 \text{ м}^2/\text{г}$ по экспериментальным данным Кинана и Холмса [20, с. 192] по изотерме (3.31a).

Максимальное значение идеальной адсорбции (рис. 3.3, изотерма 2) $a_m = 3,3 \text{ см}^3/\text{г}$ и ленгмюровской константы адсорбции $K = 0,98$ при величине достоверности $R^2 = 0,99$. Расчеты показывают, что при сравнении изотерм 1 и 2 первая из них описывается полиномом четвертой степени с $\frac{a}{a_m(p)} = -13,88p^4 + 32,74p^3 - 23,52p^2 + 7,90p + 0,37$, $R^2 = 0,999$. Зависимость $g(p) = -10,71p^4 + 24,403p^3 - 18,386p^2 + 7,0427p + 0,4738$, $R^2 = 0,984$ для этого примера показывает, что на начальном этапе адсорбции до относительного давления $0,15$ g возрастает, от $0,6$ до $1,0$ (сорбция на активных центрах), а затем от 1 до 3 (при $p/p_0 = 0,9$) – явный признак физической адсорбции. Используя алгоритм расчета (гл. 1.4), легко просчитать значения степеней и чисел ассоциации.

Рис. 3.3. Экспериментальная кривая 1 и теоретическая кривая 2 по (3.31a) изотермы адсорбции аргона на KCl при 83 К



Поэтому предложен ряд уравнений изотерм адсорбции и получены [7] уравнения изотерм дифференциальной теплоты адсорбции.

Для однородной непористой поверхности по *теории полимолекулярной адсорбции* (Брунауэр, Эмметт и Теллер) БЭТ [8] величина адсорбции определяется уравнением изотермы

$$\Theta = \frac{Cx}{(1-x)[1 + (C-1)x]} \quad (3.32)$$

Из этого уравнения так же вытекает *уравнение изотермы для дифференциальной теплоты адсорбции* как функция относительного давления [7]:

$$q = \frac{q_0(1-x)^2}{1-x^2 + Cx^2} \quad (3.33)$$

Для *пористой поверхности* сначала Брунауэр, Эмметт и Теллер [8], а затем Пиккетт и Делаис [9] получили более корректное *трехпараметрическое уравнение* при логичном предположении, что суммирование по числу монослоев n в поровом пространстве поверхности и объеме следует проводить не от 0 до n , как это делали Брунауэр с соавторами, а от 0 до ∞ :

$$\Theta = \frac{Cx(1-x^n)}{(1-x)[1 + (C-1)x]} \quad (3.34)$$

В этой адсорбционной модели дифференциальные теплоты адсорбции приняли вид [7]

$$q = \frac{q_0}{\left[\frac{1-x^2 + Cx^2}{(1-x)^2} - \frac{nx^n(1-x + Cx)}{(1-x^n)(1-x)} \right]} \quad (3.35)$$

Из ранее полученных модифицированных изотерм адсорбции типа БЭТ – *двухпараметрическая изотерма Хюттига* [10], в которой сняты ограничения на испарение молекул из i -го слоя (мешает $i+1$ слой)

$$\Theta = \frac{Cx(1+x)}{1+x} \quad (3.36)$$

выведено уравнение изотермы дифференциальной теплоты адсорбции [7], простое по виду:

$$q = \frac{q_0(1+x)}{1+2x+Cx^2} \quad (3.37)$$

Как отмечалось ранее, двухпараметрическая изотерма адсорбции Арановича [11] для плоской однородной полубесконечной поверхности с неограниченным числом адсорбционных слоев

$$\Theta = \frac{Cx}{(1 + Cx)(1 - x)^{1/2}} \quad (3.38)$$

принципиально отличается от приведенных выше уравнений изотерм (3.32)–(3.36), так как в нем при выводе нет ограничений на испарение молекул из любого адсорбционного слоя и на вакансии по «узлам решетки». Изотерма при низких давлениях переходит в ленгмюровскую, а затем в модель Генри. Изотерма, которую мы можем выразить через *дифференциальные теплоты сорбции*, будет, как и (3.38), качественно корректна в предельных случаях [7]:

$$q = \frac{q_0[2(1 - x)]}{(2 - x + Cx^2)}. \quad (3.39)$$

Изотерма (3.38) отвечает множеству экспериментальных адсорбционных данных, поэтому для расчета *дифференциальных теплот адсорбции* по единственной экспериментальной адсорбционной изотерме также широко может быть использовано (3.39).

Для пористых адсорбентов трехпараметрическое уравнение изотермы адсорбции автора [7]

$$a = \frac{a_m Cx \left[1 - (1 - (1 - x)^{1/2})^{n+1} \right]}{(1 + Cx)(1 - x)^{1/2}} \quad (3.40)$$

приводит к изотерме дифференциальной теплоты адсорбции [7]

$$q = q_0 \left[\frac{1 + (x + Cx^2)}{2(1 - x) - \varphi} \right]^{-1}, \quad (3.41)$$

$$\text{где } \varphi = \frac{(n + 1)(x + Cx^2)[1 - (1 - x)^{1/2}]^n}{2\{1 - [1 - (1 - x)^{1/2}]^{n+1}(1 - x)^{1/2}\}}.$$

В ленгмюровские зависимости с $q = q_0$ выражение (3.41) переходит при $n = 1$, а в трехпараметрическом уравнении БЭТ [8] – при $n = 0$.

В моделях БЭТ, Хюттига и Пиккета в выражениях для константы адсорбционного равновесия

$$C = A \exp \frac{q_0}{RT}, \quad (3.42)$$

предэкспоненциальный множитель A не имеет надежного теоретического обоснования, поэтому для расчетов *начальной дифференциальной теплоты адсорбции* q_0 предпочтительнее применять соотношение [11]

$$C = \frac{\rho_n}{\rho_{жс}} \left[\exp \frac{q_0}{RT} - 1 \right], \quad (3.43)$$

в котором этот множитель имеет смысл отношения плотностей адсорбата в состоянии насыщенного пара (ρ_n) и жидкости ($\rho_{жс}$) при заданной температуре (T , К).

На практике для вычисления дифференциальных теплот по любому из рассматриваемых уравнений изотерм адсорбции, за исключением моделей Генри и Ленгмюра, в которых $q = q_0$ при всех значениях x , необходимо выразить эту изотерму в линеаризованной форме, по экспериментальным данным в линейных координатах уравнения изотермы определить C и a_m по уравнению (3.43), рассчитать значения «чистой» начальной теплоты q_0 и по соответствующему выражению для теплоты адсорбции как функции от x найти текущие дифференциальные теплоты q . Для сопоставления калориметрических теплот адсорбции паров адсорбата с расчетными дифференциальными теплотами к последним добавляют величину *теплоты конденсации* L адсорбата.

На рис. 3.4 показано, как изменяется теоретически рассчитанная нормированная на начальную «чистую» теплоту дифференциальная теплота

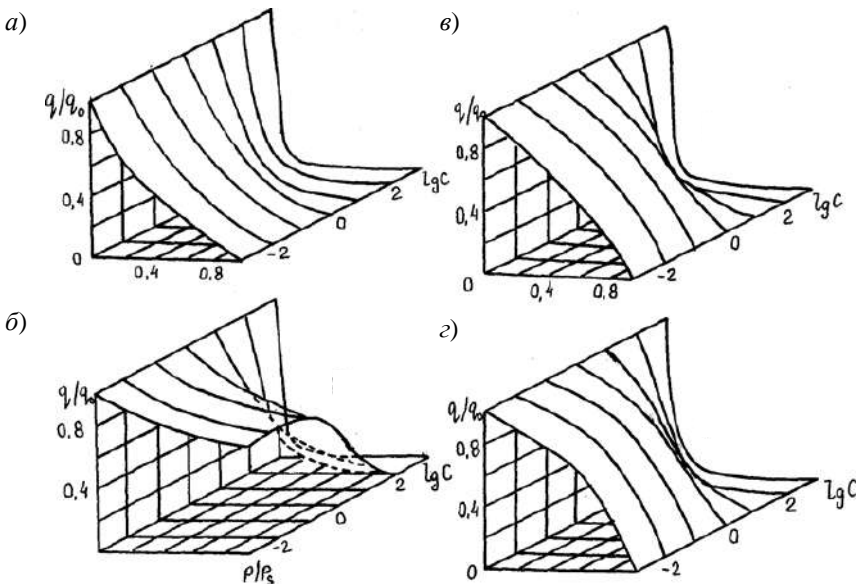


Рис. 3.4. Зависимости нормированной чистой дифференциальной теплоты адсорбции ($q - q_0$) от величин p/p_s и C в моделях адсорбции на непористых адсорбентах [7]: а – БЭТ (1.30); б – Хюттига (1.36); в, г – Арановича

адсорбции, полученная по уравнениям изотерм дифференциальных теплот для непористых адсорбентов в зависимости от p/p_s и C в двухпараметрических изотермах.

Приведенные зависимости наглядно показывают общность и различие этих моделей адсорбции. Основное различие в абсолютных расчетных значениях q/q_0 по сравниваемым изотермам наблюдается при малых значениях C , характерных для адсорбентов с низкой энергией поверхности, а с константами C порядка нескольких сотен единиц и выше просматривается общность лишь самой тенденции изменения $q(x)$.

Если эксперимент по определению величин адсорбции и дифференциальной теплоты (энтальпии) согласован, то, сопоставляя теоретическую зависимость $q(x)$ с экспериментальной, можно говорить об адекватности выбранной адсорбционной модели и исследуемой системы «адсорбент – адсорбат». К тому же будет получен ответ о правильности найденных из изотерм адсорбции параметров C и a_m , что принципиально важно для достоверного определения удельной поверхности адсорбента.

И, наконец, имея экспериментальную изотерму адсорбции $a = f(x)$ и расчетную изотерму дифференциальной теплоты адсорбции $q = f(x)$ в выбранном модельном приближении, исключив x , строим зависимость $q = f(a)$. Это важно для оценки энергетики поверхности в зависимости от ее заполнения различными адсорбатами.

3.4. Приложение термодинамической теории полимолекулярной адсорбции к адсорбции из газовой и жидкой фаз на твердой гладкой и пористой поверхностях

Для иллюстрации применимости уравнений (3.38) и (3.39) рассмотрим классическую изотерму адсорбции аргона и азота на однородной поверхности хлорида калия по данным [11], подчиняющуюся в соответствии с классификацией Брунауэра наиболее общему типу полислойной адсорбции – типу II. Как следует из рис. 3.5, б, изотерма (3.39) охватывает экспериментальные данные Ar и N₂ в широком диапазоне относительных давлений (от 0,1 до 0,8), в то время как в рамках изотерм БЭТ (рис. 3.5, а) этот диапазон значительно уже ($\sim 0,05 \div 0,3$). Найденные значения C по изотерме (3.38) для Ar и N₂ составили соответственно 13,0 и 27,9, а емкость монослоя – 0,80 и 0,62 см³/г (по БЭТ a_m равна 0,730 и 0,615 см³/г), а начальные дифференциальные теплоты для аргона и азота на поверхности хлорида калия, рассчитанные по соотношению (3.43), составили при этом

6,2 и 5,5 кДж/моль. По данным [35] энергия связи молекул аргона с центром ячейки хлорида калия соответствует 6,0 кДж/моль. Лучшими экспериментальными данными по адсорбции аргона на хлориде калия признаны данные Хаякавы [12] – 8,71 кДж/моль. Совпадение результатов расчета по изотерме (3.39) и по данным [12] указывает, с известной оговоркой, на соответствие уравнения (3.38) экспериментальным данным по адсорбции аргона на поверхности хлорида калия. Некоторое расхождение значения теплоты адсорбции с калориметрическими измерениями, по-видимому, связано с экспериментальными трудностями, вызванными малой удельной поверхностью хлорида калия ($\sim 2,7 \text{ м}^2/\text{г}$).

Отметим, что эти уравнения с соответствующими предосторожностями могут быть применены и для мезо-микропористых адсорбентов в негистерезисной области заполнения поверхности. Примером этому может служить изотерма адсорбции паров бензола на цеолите НЦВМ (рис. 3.5, в), которая спрямляется в линейных координатах $p/p_s / a(1 - p/p_s)^{1/2} \div p/p_s$ по уравнению (3.38) в диапазонах относительных давлений: $1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{-1} - 2 \cdot 10^{-1}$; $2 \cdot 10^{-1} - 7,5 \cdot 10^{-1}$ (при $p/p_s = 7,5 \cdot 10^{-1}$ начинается область капиллярной конденсации паров бензола). Для каждого из отмеченных диапазонов характерны и свои значения начальных дифференциальных теплот адсорбции.

С учетом теплоты конденсации паров бензола ($L = 30,72 \text{ кДж/моль}$ [37]) q_{st}^0 равны соответственно 56,0; 50,9; 48,0 кДж/моль. Текущие теплоты q_{st}^0 как функции относительных давлений рассчитаны из данных рис. 3.5 (кривая в) и представлены на рис. 3.6. Результаты расчета дифференциальных теплот адсорбции показывают, что адсорбция бензола на цеолите НЦВМ предположительно протекает по трехступенчатому механизму, связанному, видимо, с различием в энергетике внешней и внутренней поверхностей адсорбента. Для проверки возможности использования уравнений (3.38) и (3.40) при определении дифференциальных теплот адсорбции на микропористых адсорбентах были рассчитаны дифференциальные теплоты адсорбции паров воды на монокатионной форме клиноптилолита (LiКл) при 25 °С по данным совмещенного адсорбционно-калориметрического эксперимента. В отличие от цеолита НЦВМ изотерма адсорбции паров воды на цеолите LiКл в линейных координатах уравнения (3.38) спрямляется в двух диапазонах относительных давлений $1 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-1}$ и $6 \cdot 10^{-1} - 9 \cdot 10^{-1}$ (рис. 3.5, кривая в). При емкости монослоя 0,42 ммоль/г расчетные значения дифференциальных теплот адсорбции в области заполнения до $6 \cdot 10^{-1}$ отличаются от экспериментальных калориметрических не более чем на 10 % (рис. 3.6, кривые 4, 5). Следует отметить, что уравнениями (3.40) и (3.41) все же предпочтительнее пользоваться на макропористых адсорбентах, для которых они и получены.

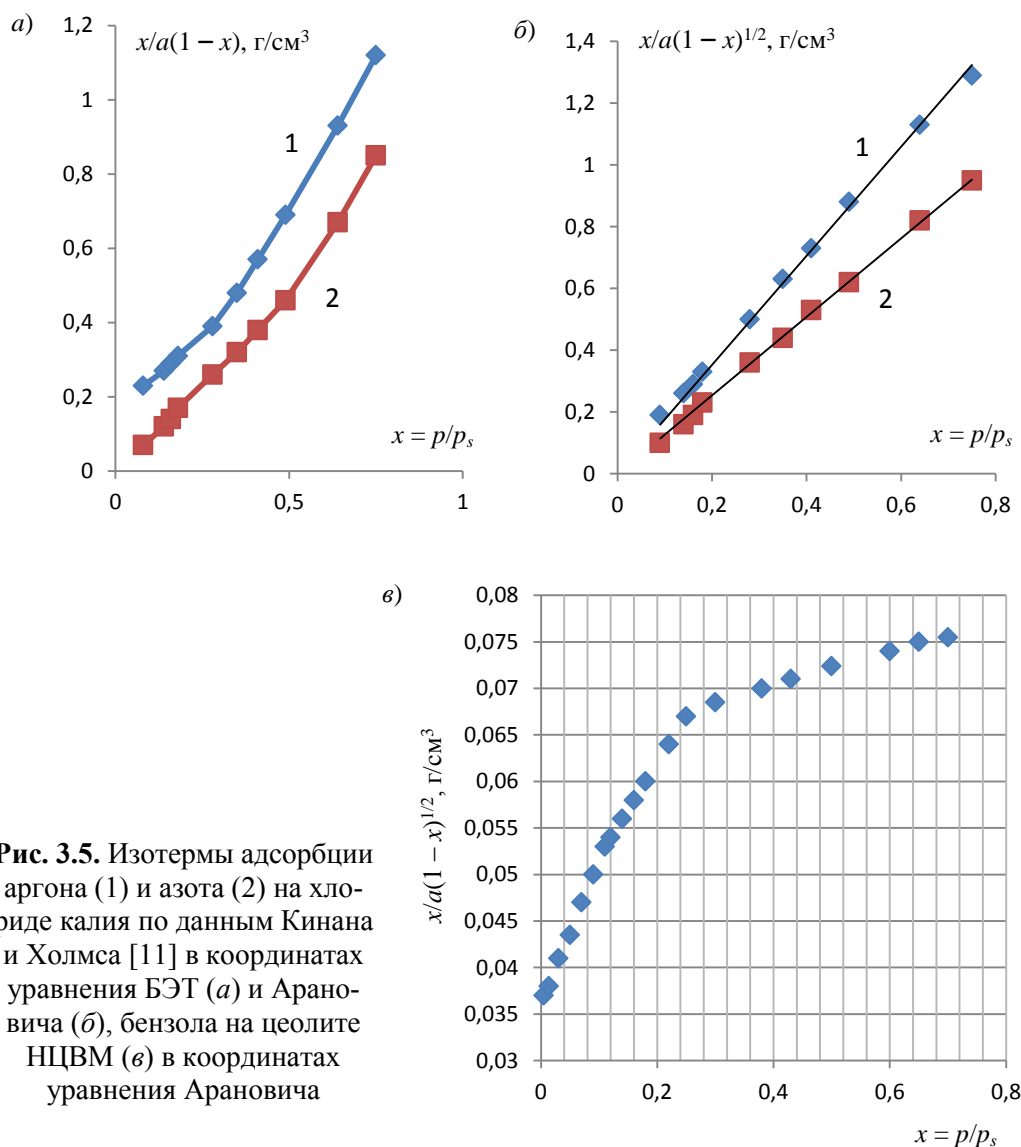


Рис. 3.5. Изотермы адсорбции аргона (1) и азота (2) на хлориде калия по данным Кинана и Холмса [11] в координатах уравнения БЭТ (а) и Арановича (б), бензола на цеолите НЦВМ (в) в координатах уравнения Арановича

Таким образом, с помощью изотерм адсорбции (3.39) и теплот адсорбции (3.40) можно провести расчеты дифференциальных изостерических теплот адсорбции на непористых и с известными ограничениями на пористых сорбентах в диапазоне относительных давлений адсорбата, для которых эти уравнения выполняются. Более детальную проверку применимости изотерм (3.39) и (3.40) для исследуемых типов адсорбентов можно осуществить сопоставлением расчетных и калориметрических теплот адсорбции [7].

Проследим применимость модели адсорбции (3.38) и (3.39) в согласованном адсорбционно-калориметрическом эксперименте по данным адсорбции паров н-гексана на поверхности промышленного образца γ – Fe_2O_3 [7]. Априори крупнопористый образец γ – Fe_2O_3 относится к адсорбентам с поверхностью, близкой к однородной, о чем качественно свидетельствует ход кривых дифференциальной теплоты адсорбции в зависимости от p/p_s (рис. 3.7, кривая 3). Для найденных из уравнения изотермы адсорбции (3.38) параметров $a_m = 3,64$ ммоль/м² и $C = 22,0$ «чистая» начальная теплота адсорбции для интервала p/p_s от 0,01 до 0,2 составит 24,1 кДж/моль, а соответствующие величины $q(x) + L$ будут представлены кривой 1 рис. 3.6.

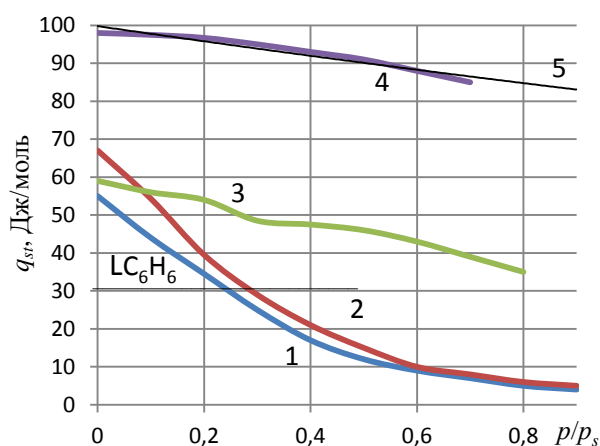


Рис. 3.6. Зависимость расчетной дифференциальной теплоты адсорбции от относительного давления аргона (1), азота (2) на хлориде калия, паров бензола (3) на цеолите НЦБМ и паров воды на LiКл (4) – экспериментальные калориметрические данные [13], 5 – расчетные

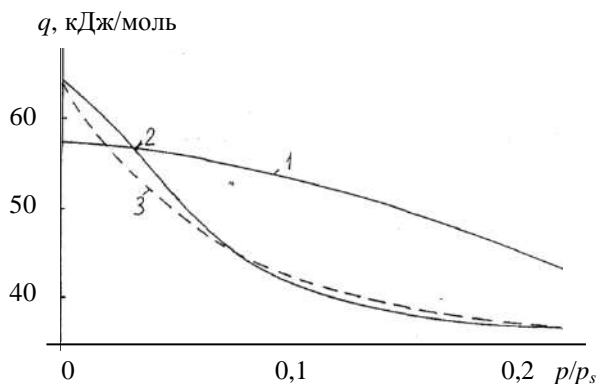


Рис. 3.7. Зависимости расчетных (по модели (3.40)) и калориметрических дифференциальных теплот адсорбции н-гексана на поверхности γ – Fe_2O_3 от p/p_s в согласованном адсорбционно-калориметрическом эксперименте; 1 – расчет при $C = 22$; 2 – при $C = 409$; 3 – эксперимент [7]

Если же изотермы (3.39) и (3.40) применить для интервала p/p_s от 0,001 до 0,004, то при найденном значении $C = 409$ расчетная начальная теплота ($31,5 + 33,1$ кДж/моль) фактически совпадает с начальной калориметрической. К тому же рассчитанные величины $q(x) + L$ (рис. 3.7, кри-

вая 2) не сильно отличаются от дифференциальных калориметрических (кривая 3). Факт, что для исследуемой адсорбционной системы мы не имеем полного совпадения теории с экспериментом, указывает, видимо, на недостаточную однородность поверхности промышленно приготовленных образцов $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, которую следует рассматривать как гомотактическую.

Зависимость чистой дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения можно получить, совмещая изотермы зависимостей дифференциальной теплоты $q = f(p/p_s)$ и адсорбции $a = f(p/p_s)$ либо степени заполнения $\theta = f(p/p_s)$ с получением зависимости $q = f(a)$ либо $q = f(\theta)$, т. е. исключая величины p/p_s во всем интервале $0 \div 1$ (совмещенный адсорбционно-калориметрический эксперимент либо совмещенная адсорбционная калориметрия по алгоритму, предлагаемому автором [7]).

На рис 3.8 показаны экспериментальные зависимости теплот адсорбции бензола в микропористых и непористых углеродных и кремнеземных адсорбентах в интервале относительных давлений $p/p_s = 0 \div 0,2$. В этом интервале гарантировано заполнение монослоя и объема микропор исследуемых адсорбентов.

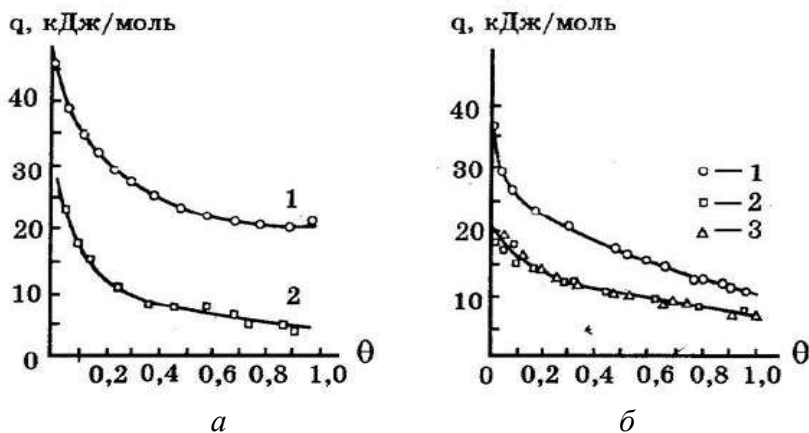


Рис. 3.8. Зависимость чистой дифференциальной теплоты адсорбции бензола от степени заполнения при 298 К: *а* – углеродные адсорбенты (1 – активированный уголь, 2 – непористая сажа); *б* – кремнеземные адсорбенты (1 – супермикропористый силикагель, 2 – «белая сажа» из полиорганасилоксана, 3 – мезопористый силикагель КСК) [16]

Из сравнительного эксперимента следует, что большей адсорбционной активности g_a соответствует и более высокая теплота дифференциальной теплоты адсорбции.

В микропорах g_a значительно выше, чем на непористых адсорбентах, теплоты адсорбции на которых существенно ниже.

Таким образом, сочетание уравнений изотерм адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции позволяет провести не только проверку самих адсорбционных моделей и уточнить величины удельных поверхностей адсорбентов, но уравнения могут быть применимы самостоятельно для количественной оценки $q(x)$ по единственной изотерме полислоистой адсорбции практически на любой межфазной границе: газ – твердое тело, жидкость – газ, жидкость – твердое тело. В частности, совместное использование изотерм адсорбции и дифференциальных теплот адсорбции позволит объективно оценить природу вновь синтезируемых адсорбентов, а главное, более точно определить величины их удельных поверхностей для более эффективного практического использования адсорбентов. Использование введенной автором [18] количественной характеристики адсорбционных потенциалов поверхности адсорбентов – адсорбционной активности g_a как первой производной адсорбции по давлению в различных модельных приближениях значительно расширяет возможности обсуждения экспериментальной адсорбции.

3.5. Дифференциальные теплоемкости в моделях полислоистой адсорбции

Интегральная теплота адсорбции для заданного заполнения поверхности ($\theta = \text{const}$), как правило, зависит от температуры при условии, что теплоемкости адсорбтива и адсорбата различаются. Тогда можно использовать известное соотношение

$$C_s = C_v + \left(\frac{dq_a/a}{dT} \right)_a, \quad (3.44)$$

где C_s – средняя молярная теплоемкость адсорбированного газа; C_v – молярная теплоемкость адсорбтива; q_a – интегральная теплота адсорбции.

Экспериментальное определение теплоемкости сопряжено с большими трудностями, связанными с необходимостью высокоточного определения интегральных теплот адсорбции. Измерения теплоемкости проводятся при постоянном объеме адсорбционной системы [2] с внесением соответствующих поправок на десорбцию адсорбата при повышении температуры. Следует обратить внимание, что при термодинамической интерпретации результатов калориметрических изменений необходимо учесть условия эксперимента.

Дифференциальное изменение теплоемкости в адсорбционном процессе получается при дифференцировании ΔU или ΔH по T [18]:

$$\Delta C = \left(\frac{d\Delta U}{dT} \right)_a = -2RT \left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_a - RT^2 \left(\frac{d^2 \ln p}{dT^2} \right)_a. \quad (3.45)$$

Теплоемкость адсорбированного вещества при условии инертности адсорбента

$$C_s = \frac{\Delta C}{a} + C_v, \quad (3.46)$$

где ΔC – интегральное изменение теплоемкости при адсорбции a . Дифференциальную молярную теплоемкость C_m получают из средней молярной теплоемкости C_m по уравнению

$$C_m - \bar{C}_m + a \left(\frac{dC_m}{da} \right)_m = C_v + \Delta \bar{C}. \quad (3.47)$$

Перейдем к моделям полислойной адсорбции. Как и ранее, продифференцировав по температуре уравнения изотерм дифференциальных теплот в соответствующих моделях с учетом (3.26) и (3.27), мы в явном виде получим выражения изотерм дифференциальных теплоемкостей, соответствующих двухпараметрической изотерме БЭТ (3.32), (3.33), изотермам Андерсона [7, 13], Делайеса (3.34), (3.35), Хюттига (3.36), (3.37), двухпараметрической (3.38) и (3.39) Арановича и трехпараметрической автора (3.40), (3.41) [7]. Для удобства и краткости рассмотрения полученных изотерм дифференциальной теплоемкости приведем их к общему виду

$$C_{st} = C_{st}^0 \frac{a}{\theta^3} \left[\theta^2 + \frac{kx \ln(CN + 1)}{1 + CN/(CN + 1)} \varphi \right]. \quad (3.48)$$

В этом выражении для всех рассматриваемых моделей, кроме модели Андерсона, $k = 1$, $x = p/p_s$; C – константа адсорбционного равновесия (при $p/p_s \rightarrow 0$ константа Генри); $N = \rho_n/\rho_{жс}$ – отношение плотностей адсорбента в паровой и жидкой фазах; C_{st} – «чистая» дифференциальная изостерическая теплоемкость; C_{st}^0 – начальная «чистая» дифференциальная теплоемкость, полученная дифференцированием по температуре начальной «чистой» дифференциальной теплоты адсорбции

$$C_{st}^0 = - \left(1 + \frac{CN}{CN + 1} \right) R \ln(CN + 1). \quad (3.49)$$

Значения коэффициентов a , b и φ приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Значения коэффициентов a , b и φ уравнения дифференциальной теплоемкости (3.48) для моделей полислойной адсорбции

Название модели	Коэффициенты		
	a	b	φ
1. БЭТ (двухпараметрическая)	$(1-x)^2$	$1+x^2(C-1)$	$2b(x-1)-2xa(C-1)+abCx$
2. Андерсона	$(1-kx)^2$	$(1+k^2x^2)(C-1)$	$2b(kx-1)-2kxa(C-1)+abckx$
3. Хюттига	$1+x$	$1+2x+Cx^2$	$(Cx^2-1)(1+Cx)$
4. Арановича (двухпараметрическая)	$2(1-x)$	$2-x+Cx^2$	$-b(2-xC)+a(1-2Cx)$
5. Арановича (с координационным числом $-Z$)	$2(1-x)$	$2-x+Cx^2$	$b(2-xc)-a(1-2cx)+$ $+\frac{Z}{Zo}\left[b(1+2cx)-\frac{Cxb}{a}-\frac{2a}{x}\right]$

Значения коэффициента φ определяются как через параметры адсорбции x , C и k , так и через коэффициенты a и b , представленные в этой таблице.

Как видим, уравнения имеют сложный вид, и для наиболее простой адсорбционной модели Хюттига уравнение дифференциальной мольной теплоемкости C_{st} в развернутой форме будет таким:

$$C_{st} = C_{st}^0 \frac{(1+x)}{(1+2x+Cx^2)^3} \frac{(1+2x+Cx^2)^2 + x \ln\left(\frac{C\rho_n}{\rho_{жс}} + 1\right)}{\left[1 + \frac{C\rho_n}{\rho_{жс}} \left(\frac{C\rho_n}{\rho_{жс}} + 1\right)\right] (Cx^2-1)(1+Cx)}. \quad (3.50)$$

Однако для компьютерных расчетов это просто.

3.6. Изотерма адсорбции и дифференциальной теплоты адсорбции в квазихимическом приближении. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции с учетом латеральных взаимодействий

Для характеристики взаимодействий «адсорбат – адсорбат» используется квазихимический подход, который применительно к межфазовым процессам не накладывает ограничений на виды взаимодействий и величины энергий взаимодействий при образовании ассоциатов. Квазихимический подход является универсальной формой выражения всех «неидеаль-

ных» взаимодействий. К квазихимическим реакциям применяют тот же аппарат химической термодинамики, что и для химических реакций. Говоря об образовании ассоциатов при адсорбции, имеют в виду взаимодействие двух или нескольких молекул, локализованных на соседних центрах в течение некоторого конечного промежутка времени. Модели адсорбции, в которых учитывается взаимодействие «адсорбат – адсорбат» (латеральные взаимодействия) [21, 24–28], построены на представлениях о локализованной адсорбции. Адсорбция при достаточно низких температурах и высоких потенциальных барьерах является преимущественно локализованной и, соответственно, при высоких температурах и относительно низких потенциальных барьерах – преимущественно нелокализованной.

Хотя, как отмечают Росс [29], Джейкок и Парфит [12], такое деление условно и все реальные процессы адсорбции следует рассматривать как псевдолокализованные. Одно из первых уравнений изотерм локализованной адсорбции с учетом латеральных взаимодействий было получено в 1925 г. Фрумкиным [24]. Впоследствии Фаулер и Гуггенгейм [26] приблизительно оценили энергию взаимодействий «адсорбат – адсорбат» в локализованном слое, используя решеточную модель адсорбции:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1 - \theta)} \exp\left(\frac{2\theta W_0}{RT}\right). \quad (3.51)$$

Уравнение известно как уравнение Фрумкина, Фаулера, Гуггенгейма.

Такое же уравнение изотермы было получено Волькенштейном [32], который рассматривал возможные типы взаимодействия между адсорбированными молекулами, сопоставляя теоретическое уравнения с экспериментальными изотермами. Позднее Дубинин и Серпинский [27] получили простую по виду изотерму адсорбции паров воды на углеродных адсорбентах, в которой рассмотрели механизм адсорбции воды как результат образования ассоциатов.

Среди моделей нелокализованной адсорбции наиболее часто применяют модель двумерного ван-дер-ваальсова газа – модель Хилла – де Бура [28], которую авторы получили, исходя из двумерного уравнения Ван-дер-Ваальса. Они вывели уравнение для подвижных монослоев

$$p = \frac{\theta}{K_1(1 - \theta)} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta} - K_2\theta\right). \quad (3.52)$$

В уравнениях (3.51) и (3.52) K_1 – константа Генри, определяемая из начального участка изотермы по котангенсу угла наклона; K_2 – константа, учитывающая латеральные взаимодействия; W_0 – энергия парных взаимодействий. Позднее В.А. Киселев [21], используя модель цепных локализо-

ванных ассоциатов, получил уравнение, в котором также учтены латеральные взаимодействия через константу K_n :

$$P = \frac{\theta}{K_1(1 - \theta)(1 + K_n\theta)}. \quad (3.53)$$

В рамках моделей полислоистой адсорбции учет энергии латеральных взаимодействий был проведен А. Киселевым и Г. Березиным [30, 31]. В методе квазихимических равновесий были развиты модельные представления для реакций типа «молекула пара + свободные места на горизонтальных комплексах \leftrightarrow двойные вертикальные комплексы» применительно к простой модели БЭТ [8]. Но, как известно, наибольшую критику выдержала именно теория БЭТ. В этой связи, несомненно, полезным является дальнейшее развитие изотермы [22, 7]. Автором настоящей работы эта задача частично выполнена, т. е. в рамках вывода новой изотермы адсорбции получены уравнения изотерм для дифференциальной теплоты и теплоемкости (3.39) и (3.48).

При полимолекулярной адсорбции наряду с первичной реакцией взаимодействия «адсорбат – адсорбент» (молекула адсорбата + адсорбционный центр поверхности \leftrightarrow вертикальный адсорбционный комплекс) непременно протекает вторичный, квазихимический процесс: взаимодействие «адсорбат – адсорбат». Как отмечал А.В. Киселев [21], при адсорбции молекул их ассоциация, т. е. образование n -меров ($n = 1, 2, 3, \dots$), должно проявляться сильнее, чем в трехмерном состоянии. Двумерные ассоциированные комплексы образуются по схеме цепных последовательных квазихимических реакций: вертикальный адсорбционный комплекс + вертикальный адсорбционный комплекс \leftrightarrow двумерный (горизонтальный) ассоциат + вертикальный адсорбционный комплекс \leftrightarrow трехмерный ассоциат + \leftrightarrow n -мерный ассоциат + вертикальный адсорбционный комплекс \leftrightarrow $(n + 1)$ -мерный ассоциат.

Рассмотрим адсорбционный слой для локализованной адсорбции при условии однородности энергетической поверхности. При таких ограничениях молекулы адсорбата будут связываться с поверхностью *адсорбента с одной и той же для всех* центром энергией связи, образуя вертикальные адсорбционные комплексы. По мере заполнения поверхности появляются ассоциаты и возникает латеральная подвижность между ассоциированными и единичными молекулами на поверхности в объемной фазе.

Пусть общее число единичных молекул свободных (кратность $i = 1$) и вошедших в ассоциаты с кратностью ($i = 2, 3, \dots$) составляет

$$n = \sum_{i=1} in_i, \quad (3.54)$$

а общее число ассоциатов и единичных молекул

$$n_{as} = \sum_{i=1} n_i, \quad (3.55)$$

где n_i – число ассоциатов, образованных единичными молекулами. Выразим степени заполнения поверхности единичными молекулами и ассоциатами соответственно через

$$\theta_i = \frac{n_i}{n_m} \quad \text{и} \quad \theta_{as} = \frac{n_{as}}{n_m}, \quad (3.56)$$

где n_m – число единичных молекул в заполненном монослое.

Тогда

$$\theta_{as} = \sum_{i=1} \theta_i, \quad (3.57)$$

а общая степень заполнения поверхности

$$\theta = \sum_{i=1} i \theta_i. \quad (3.58)$$

При ассоциации паров для первичной реакции, т. е. для взаимодействия «адсорбат – адсорбент»,

$$\theta_i = K(1 - \theta)x, \quad (3.59)$$

где K – константа равновесия взаимодействия «адсорбат – адсорбент»; $x = p/p_s$ (относительное давление паров адсорбата); $(1 - \theta)$ – доля свободной поверхности.

Сделаем грубое на первый взгляд допущение о равноценности стадий образования дву-, три-, ... n -мерных ассоциатов [48]:

$$K_2 \approx K_3 \approx K_4 \approx \dots \approx K_n. \quad (3.60)$$

Г.И. Березин и Н.К. Казарян [46] молекулярно-статистическими расчетами показали, что значения K_2 , K_3 , K_4 могут отличаться друг от друга на ~30 %, выше ассоциаты не различимы. Для изотерм, по-видимому, это различие несущественно. То есть для каждого элементарного акта квазихимического процесса при образовании мерного ассоциата из $(n - 1)$ -мерного ассоциата по ценному механизму константа равновесия

$$K_n = \frac{\theta_n}{\theta_{n-1}\theta_1}. \quad (3.61)$$

Учитывая, что общая степень заполнения монослоя определяется по (3.58),

$$K_{as} = \frac{\theta_{as}}{\theta \theta_i} \quad (3.62)$$

или

$$K_{as} = \frac{\theta - \theta_i}{\theta \theta_i}, \quad (3.63)$$

то

$$\theta_i = \frac{\theta}{1 + K_{as}\theta}. \quad (3.64)$$

Решая уравнение (3.59) и (3.64) относительно θ придем к известной изотерме А.В. Киселева (3.53) для монослойной адсорбции с приближенным взаимодействием «адсорбат – адсорбат». В принятых нами обозначениях ($C = K$, $C_1 = K_{as}$):

$$x = \frac{\theta}{C(1 - \theta)(1 + C_1\theta)}. \quad (3.65)$$

Для полислойной адсорбции при допущении, что константы квазихимических реакций пар + i -молекулярный комплекс $\leftrightarrow (i + 1)$ -молекулярный комплекс и что нет запрета на испарения неассоциированных молекул из любого слоя, в том числе и на вакансии по узлам решетки поверхности, можно решить совместно уравнение (3.64) для монослоя с учетом взаимодействий «адсорбат – адсорбат» и уравнение (3.38) для адсорбции молекул на плоской полубесконечной поверхности с неограниченным числом адсорбционных слоев. Квазихимический подход не накладывает ограничений на типы взаимодействий, поэтому общую степень заполнения θ в уравнениях (3.38) и (3.65) можно считать тождественной. Решая (3.38), (3.65), мы придем к изотерме полимолекулярной адсорбции, приближенно учитывающей взаимодействие «адсорбат – адсорбат» в первом монослое:

$$x = \frac{\theta(1 - x)^{1/2}}{C[1 - \theta(1 - x)^{1/2}][1 + C_1\theta(1 - x)^{1/2}]}. \quad (3.66)$$

В последующих конденсированных слоях будем приближенно считать энергию взаимодействия «адсорбат – адсорбат» равной энергии конденсации молекул пара в неадсорбированном состоянии.

В линейной форме уравнение (3.66) будет иметь простой, удобный для графического определения констант C и C_1 , вид

$$\frac{1}{x}[1 - \theta(1 - x)^{1/2}] = CC_1 + \frac{C}{\theta(1 - x)^{1/2}}. \quad (3.67)$$

В отсутствии взаимодействий «адсорбат – адсорбат» ($C_1 = 0$) уравнение (3.66) переходит в (3.38).

Степень заполнения поверхности монослоем неассоциированных молекул в уравнениях (3.66) и (3.67) определяется через емкость монослоя из (3.38), а константы C и C_1 – графически из зависимости $\frac{1}{x} [1 - \theta(1-x)^{1/2}]$ от $\frac{1}{\theta(1-x)^{1/2}}$.

Дифференцированием уравнения (3.67) или (3.65) по температуре с подстановкой уравнения Клаузиуса – Клапейрона (3.26) и (3.27) мы получим изотерму дифференциальной теплоты адсорбции в квазихимическом приближении:

$$q_{st} = \frac{q_0 + (q_0 + q_0^1)C_1\theta(1-x)^{1/2}}{1 + \frac{x}{2(1-x)} + C_1\theta(1-x)^{1/2} + \frac{\theta^2}{2C[1 - \theta(1-x)^{1/2}]^2}}. \quad (3.68)$$

При $C_1 = 0$ (отсутствие латеральных взаимодействий) и

$$\theta = \frac{Cx}{(1 + Cx)(1-x)^{1/2}}$$

уравнение (3.68) переходит в уравнение (3.39). В уравнении (3.68) начальные теплоты

$$q_0 = RT \ln(CN + 1).$$

Изотерма дифференциальной теплоемкости адсорбции в квазихимическом приближении будет иметь очень сложный вид, поэтому введем обозначения и запишем ее в сокращенной форме:

$$C_{st} = \frac{C_{st}^0 + \frac{\xi - q\psi}{RT^2}}{y}, \quad (3.69)$$

Здесь

$$\xi = C_1\theta(C_{st}^0 + C_{st,1}^0)(1-x)^{1/2} - \theta(q_0 + q_0^1)[2C_1q_0^1(1-x)^{1/2} + qx];$$

$$\psi = \frac{xq}{2(1-x)^{1/2}} - q_0^1C_1\theta - \frac{qC_1\theta x}{2(1-x)^{1/2}} - \frac{\theta^2 \frac{qx_0}{(1-x)^{1/2}} - q_0[1 - \theta(1-x)^{1/2}] - qCx\theta_2}{2C[1 - \theta(1-x)^{1/2}]^4};$$

$$y = 1 + \frac{x}{2(1-x)} + C_1\theta(1-x)^{1/2} + \frac{\theta^2}{2C[1 - \theta(1-x)^{1/2}]^2};$$

$$C_{st}^0 = \frac{R \ln(CN + 1)}{CN + 1}; \quad C_{st,1}^0 = \frac{R \ln(C_1N + 1)}{C_1N + 1}; \quad N = \frac{\rho_{жс}}{\rho_n}.$$

3.7. Расчеты термодинамических характеристик в моделях полислойной адсорбции

Как правило, при исследовании в области физической адсорбции стремятся к установлению связи между изостерической теплотой адсорбции – калорической величиной, которую можно получить из двух или нескольких изотерм адсорбции (в нашем исследовании – по единственной адсорбционной изотерме), и теплотами, которые дают калориметры. Это возможно, если адсорбированный газ и адсорбент рассматривать в виде двухкомпонентной системы, тогда мы придем к термодинамике растворов, где основную роль выполняют парциальные молярные объемы. Если адсорбент считать инертным (в моделях полимолекулярной адсорбции его таковым и считают), то систему «адсорбент – адсорбат» рассматривают как однокомпонентную, что приводит к дифференциальным молярным величинам. Как показал Хилл [2], термодинамика адсорбции, основанная на теории растворов и термодинамика, основанная на рассмотрении системы «адсорбент – адсорбат» в виде однокомпонентной системы, эквивалентны при условии независимости свойств поверхности и адсорбата от T и p .

В общем случае избыточная свободная энергия Гельмгольца (F) и энергия Гиббса (G):

$$\begin{aligned}\Delta F &= \Delta U - T\Delta S \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S.\end{aligned}\tag{3.70}$$

При адсорбции из идеального газа для локализованной адсорбции

$$\Delta\mu = \Delta F - RT = \Delta G = RT \ln \frac{p}{p_s},\tag{3.71}$$

то есть

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{p}{p_s} + 1 \right),\tag{3.72}$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{p}{p_s}.\tag{3.73}$$

Для нелокализованной адсорбции свободная энергия Гиббса

$$\Delta G_{adt} = RT \left(\ln \frac{p}{p_s} + \ln \frac{a}{a_s} \right).\tag{3.74}$$

Здесь $RT \ln \frac{a}{a_m}$ определяет миграцию адсорбированных молекул на поверхности адсорбента. Для случая (3.73), зная дифференциальные теп-

лоты $q_{st} = -\Delta H$ (изостерические или калориметрические), из (3.70) оценивают энтропию адсорбции:

для газа

$$S = S_z^0 + \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{q_c RT \ln \frac{p_s}{p}}{T} + S_z^0; \quad (3.75)$$

для паров

$$S_{a,пар} = S_{жс}^0 + \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{(q_{cal} - L) + RT \ln \frac{p_s}{p}}{T} + S_{пар}^0, \quad (3.76)$$

где S_z^0 и $S_{жс}^0$ – стандартная энтропия адсорбата в газообразном и жидком состоянии; L – теплота конденсации паров адсорбата; q_c – «чистая» теплота адсорбции; q_{cal} – калориметрическая; $\Delta S = S_a - S^0$ – изменения энтропии при адсорбции из стандартного состояния.

Общее значение энтропии адсорбции S_a является величиной аддитивной, состоящей из термической ($S_{a,th}$) и конфигурационной ($S_{a,\kappa}$) энтропии адсорбции.

О состоянии адсорбированного вещества говорит лишь $S_{a,th}$. Конфигурационная энтропия адсорбции связана с моделью адсорбции. Например, при соответствии изотермы адсорбции ленгмюровской модели

$$S_{a,\kappa} = R \ln \left(1 - \frac{\theta}{\theta} \right), \quad (3.77)$$

где θ – степень заполнения. Начальные $\Delta S_{a,0}$ определяются из начальных q_{st}^0 и ΔG_0 , если учесть, что на начальных участках адсорбционных изотерм константа адсорбционного равновесия C в моделях полимолекулярной адсорбции $C = \lim a / P = K_H$ является константой Генри, то есть

$$\Delta G_0 = RT \ln C. \quad (3.78)$$

Автором настоящей работы предпринята попытка теоретического расчета зависимостей основных термодинамических характеристик как функции относительного давления и константы адсорбционного равновесия для шести известных полимолекулярных моделей адсорбции, включая и модель адсорбции в квазихимическом приближении. Большая по объему работа выполнена с помощью универсальной сервисной диалоговой компьютерной программы расчетов адсорбционно-термодинамических характеристик по единственной изотерме адсорбции, разработанной автором совместно с А.Б. Рабиновичем и А.В. Неймарком. В основу программы заложены уравнения изотерм адсорбции, теплоты и теплоемкости в рас-

смотренных нами ранее полислоистых моделях. Результаты расчетов, нормированных на начальные значения ΔH^* , $T\Delta S^*$, ΔC_m^* , приведены на рис. 3.9–3.17. Расчеты термодинамических характеристик выполнены в теоретически возможном интервале относительных давлений, т. е. от 0 до 1. Интервал констант равновесия C (в логарифмическом масштабе $\lg C$), определяющих энергетику поверхности адсорбентов, выбран от 10^{-3} до 10^3 , что значительно шире реально встречаемого в реальных адсорбционных процессах.

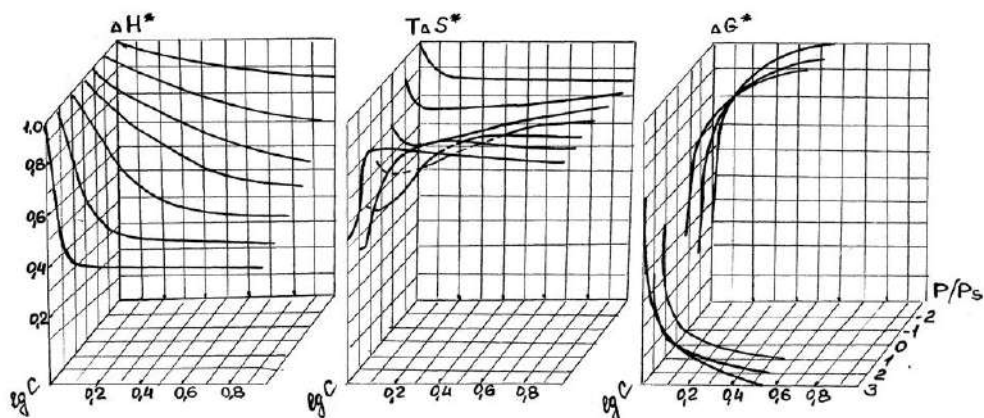


Рис. 3.9. Расчет нормированных дифференциальных термодинамических характеристик адсорбции как функции p/p_s и C в двухпараметрической модели БЭТ

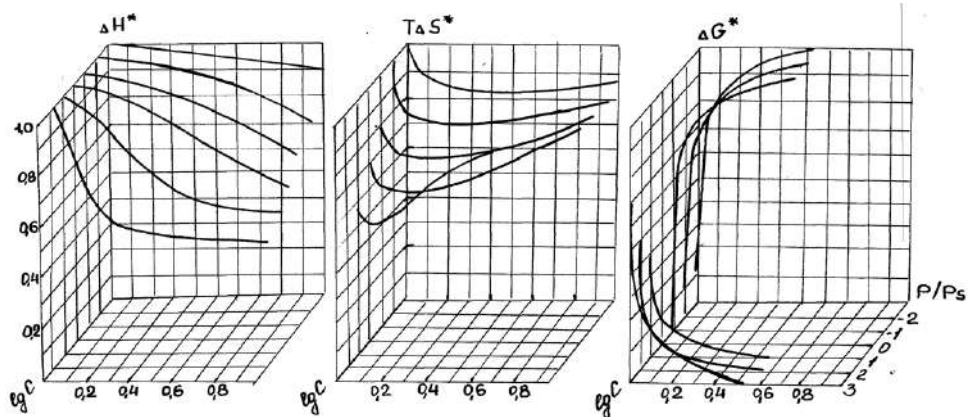


Рис. 3.10. Расчет нормированных дифференциальных термодинамических характеристик адсорбции как функции p/p_s и C в двухпараметрической модели Арановича

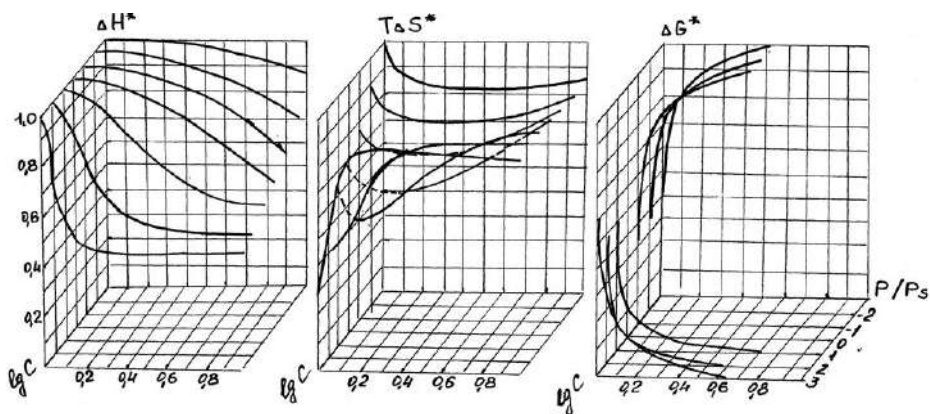


Рис. 3.11. Расчет нормированных дифференциальных характеристик адсорбции как функции p/p_s и C в модели Арановича с координационным числом Z

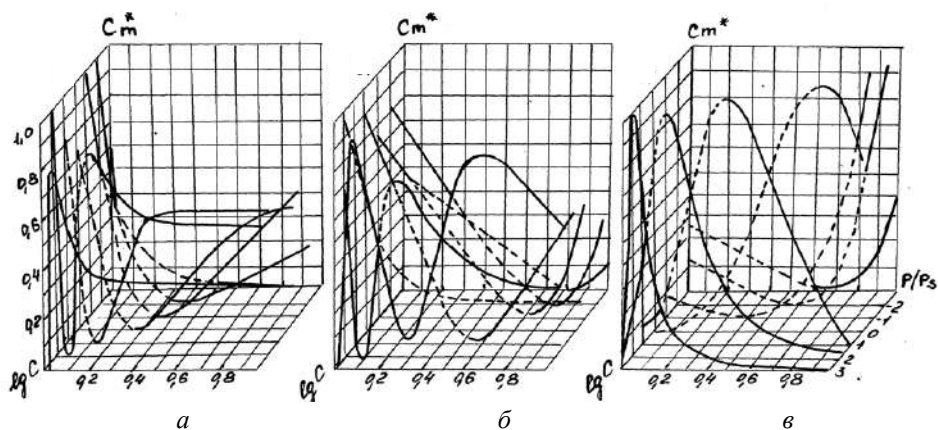


Рис. 3.12. Расчет нормированных дифференциальных теплоемкостей как функции p/p_s и C в двухпараметрических моделях БЭТ (а) и Арановича (б) с координационным числом Z (в)

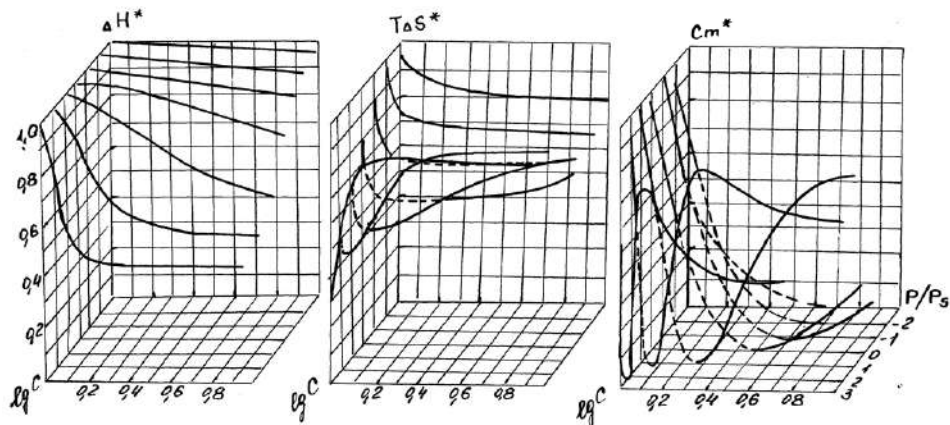


Рис. 3.13. Расчет нормированных дифференциальных термодинамических характеристик адсорбции как функции p/p_s и C в модели Андерсона

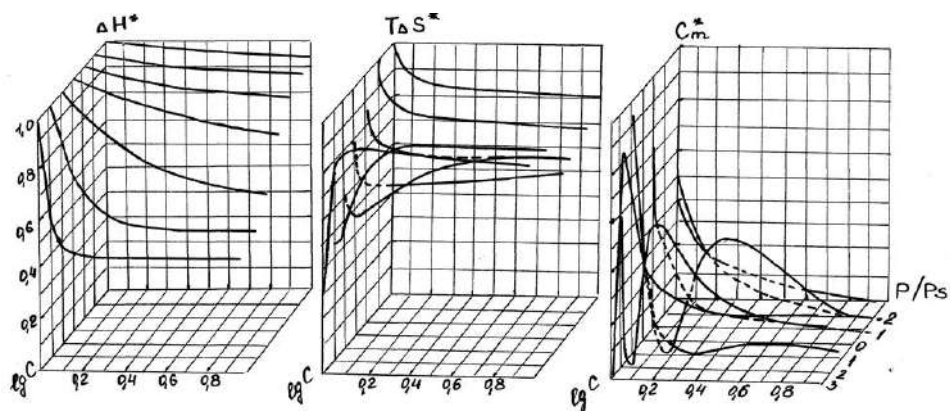


Рис. 3.14. Расчет нормированных дифференциальных термодинамических характеристик адсорбции как функции p/p_s и C в модели Хюттига

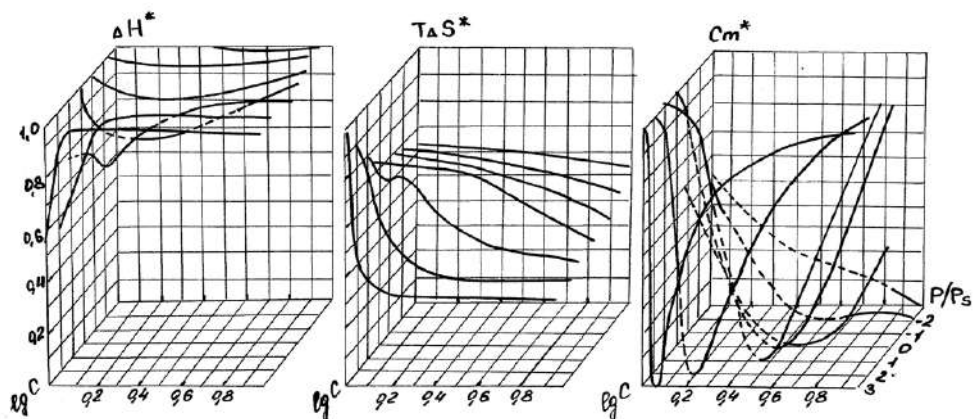


Рис. 3.15. Расчет нормированных дифференциальных термодинамических характеристик адсорбции как функции p/p_s и C в модели Делайеса

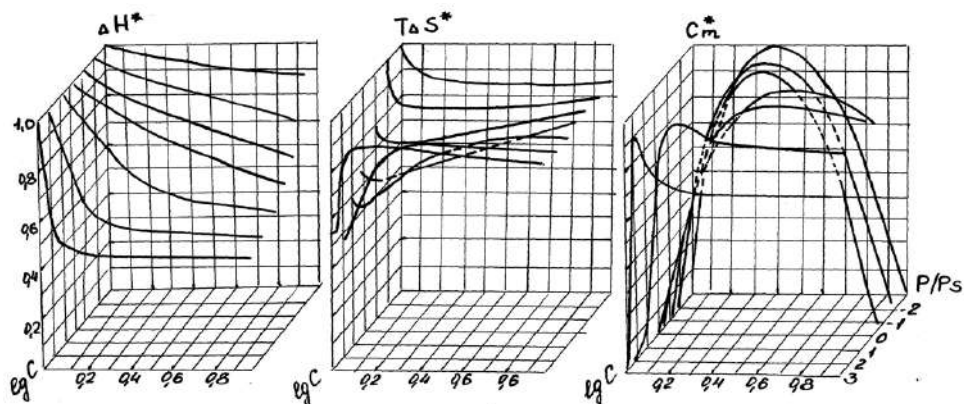


Рис. 3.16. Расчет нормированных дифференциальных термодинамических характеристик адсорбции как функции p/p_s и C в модели с квазихимическим приближением ($C_1 = 1$)

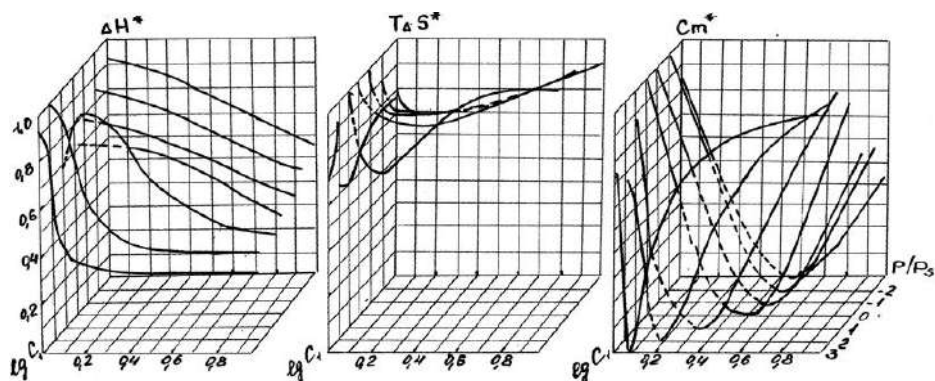


Рис. 3.17. Расчет нормированных дифференциальных термодинамических характеристик адсорбции как функции p/p_s и C_1 в модели с квазихимическим приближением ($C_1 = 1$)

Практическая ценность полученных зависимостей состоит в том, что их можно рассматривать, прежде всего, как номограммы при выборе необходимой адсорбционной модели по результатам калориметрического эксперимента. Точно так же делается при выборе модели по результатам адсорбционного эксперимента. А с позиций теории адсорбции расчетные зависимости позволяют предсказать вид экспериментальной зависимости той или иной термодинамической характеристики, если *a priori* известны тип адсорбента и адсорбата. Что касается теплоемкости, то автору, к сожалению, неизвестно ни одной теоретической или экспериментальной работы, где рассматривается зависимость теплоемкости от давления адсорбата в адсорбционной системе. Объясняется это лишь отсутствием соответствующих теоретических предпосылок. Но, как уже ранее указывалось, именно теплоемкость является последним истинным критерием адекватности теоретической и реальной моделей адсорбции.

Детальное рассмотрение теоретических зависимостей термодинамических характеристик как функции от p/p_s в отрыве от реальных адсорбционных систем, очевидно, не имеет смысла. Отметим лишь самые общие тенденции в изменении этих величин.

Энтальпия (дифференциальная теплота адсорбции) с давлением в системе падает тем значительнее, чем выше значения параметра C в уравнениях изотерм. Это присуще для всех моделей. Нормированная дифференциальная свободная энергия для данного адсорбата при локализованной адсорбции во всех моделях при $C < 1$ растет, при $C > 1$ экспоненциально падает, при $C = 1$ имеет точку перегиба. Дифференциальная энтропия при $C > 100$ растет с выходом на плато, а при $C \leq 100$ проходит с увеличением относительного давления через минимум. Нормированная на начальные значения дифференциальная теплоемкость очевидно и является самой

наглядной и отличительной для каждой модели характеристикой, т. е. принимает ярко выраженные экстремальные значения (рис. 3.12–3.17). В моделях для плоской поверхности с неограниченным числом слоев адсорбции при высоких C (более 100) зависимость $C_m^* = f(p/p_s)$ проходит через максимум, а затем с уменьшением C – через минимум. Учет парных взаимодействий в адсорбционной модели (рис. 3.12, $Z = 6$) приводит к значительному смещению максимума теплоемкости в область низких значений (минимум появляется только при $C < 1$).

В модели с ограниченным адсорбционным пространством (модель Делайеса, рис. 3.15) минимум вообще не отмечается. А вот для модели в квазихимическом приближении, учитывающей нормальные (C) и тангенциальные (C_1) взаимодействия в первом адсорбционном слое, напротив, не характерен максимум, а точнее он при $C_1 = 1$ и при малых C слегка обозначается (рис. 3.16–3.17). Очевидно, при $C_1 \gg 1$ он будет более характерен. Вообще, эта модель адсорбции как еще совсем неисследованная требует особого внимания.

Наше краткое и самое поверхностное рассмотрение поведения термодинамических характеристик в представленных адсорбционных моделях показывает, насколько различным и непредсказуемым может быть поведение термодинамических свойств модельной системы в зависимости от допущений и ограничений, накладываемых при ее выводе.

Подводя итоги результатов вышеприведенных теоретических исследований, отметим, что вывод изотерм для дифференциальных теплот и дифференциальных теплоемкостей в рамках известных и широко применяемых в адсорбционной практике изотерм адсорбции, а также вновь полученных автором позволяет на качественно новой ступени взглянуть на модельные представления о полимолекулярной адсорбции вообще и на выбор той или иной модели применительно к исследуемому объекту, в частности. Автор надеется, что полученные изотермы теплот и теплоемкостей послужат стимулом для исследователей для более широкого проведения рядового и прецизионного калориметрического эксперимента и более разнообразной интерпретации результатов как чисто адсорбционного и калориметрического, так и согласованного адсорбционно-калориметрического экспериментов.

3.8. Адсорбционная активность в некоторых модельных приближениях адсорбции на непористых и пористых поверхностях

Для каждого исследователя адсорбционных процессов даже формальное рассмотрение графиков изотерм адсорбции на непористых и пористых

адсорбентах показывает, что все они различаются своей крутизной S_{ism} — *isotherms steepness* (в авторском обозначении), определяемой тангенсом угла наклона линейного участка изотермы к оси давлений (концентраций), т. е. по отношению приращений $\Delta a/\Delta p$, измеренных на линейных участках изотермы. На изотермах микропористых адсорбентов она практически всегда больше, чем на непористых. *Крутой подъем изотермы* при малых равновесных концентрациях обусловлен тем, что последние количества адсорбата десорбируются с поверхности адсорбента с большим трудом. Понятие «крутизна изотермы» применяется в адсорбционной практике для характеристики адсорбционных процессов, не привязанных к модельным приближениям.

В литературе нет четкого количественного выражения S_{ism}^S . Определим крутизну изотермы как первую производную адсорбции a по давлению p (либо по концентрации c , моль/дм³):

$$S_{ism}^S = \left(\frac{da}{dp} \right)_{p \rightarrow 0}. \quad (3.79a)$$

Здесь a — абсолютная величина адсорбции, отнесенная к единице поверхности, мкмоль/м² либо мкмоль/г, т. е. в размерностях для плоской или макропористой поверхности адсорбента.

Для адсорбции в микропористом адсорбенте

$$S_{ism}^\mu = \left(\frac{da}{dp} \right)_{p \rightarrow 0} = \left(\frac{da}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}. \quad (3.79б)$$

Здесь α — абсолютная величина адсорбции, отнесенная к единице объема, мкмоль/м³ либо мкмоль/г, т. е. в размерностях для микропористой поверхности адсорбента, поскольку адсорбат практически весь сосредоточен в объеме микропор, и адсорбцией на внешней поверхности адсорбента можно пренебречь.

Исключить размерности из приведенных определений крутизны изотерм адсорбции S_{ism}^S и S_{ism}^μ можно с помощью полезных выражений

$$S_{ism} = S_{ism}^S s_{sp}; \quad (3.80a)$$

$$S_{ism} = S_{ism}^\mu V_\mu, \quad (3.80б)$$

в которых s_{sp} — specific surface area (удельная поверхность s_{y0} , м²/г), V_μ — объем микропор, м³/г, $S_{ism} = da/dp_{p \rightarrow 0}$ — крутизна изотермы адсорбции безотносительно к размерности адсорбции. Теоретически и экспериментально доказано, что приращение адсорбции Δa в интервале давлений

Δp при фиксированных внешних условиях прямо пропорционально удельной поверхности $s_{yo} (s_{sp})$ адсорбента [17].

Из теории адсорбции в микропорах следует, что величина адсорбции, а следовательно, и крутизна изотерм напрямую зависят от величины адсорбционного потенциала $\varepsilon = RT \ln(p_s/p)$. Потенциал адсорбционных сил $\varepsilon = -\Delta G = -\Delta\mu$ в трактовке Поляни является дифференциальной свободной энергией адсорбции ΔG , лежащей в основе теории адсорбции в микропорах Дубинина – Радужкевича, Дубинина – Астахова [5].

К сожалению, характеристике «кривизна изотермы адсорбции» в адсорбционной практике уделяется очень мало внимания как тривиальной, а в теории адсорбции вообще игнорируется. Однако S_{ism} может быть с успехом использована и для характеристики, и для классификации адсорбентов любой природы.

В свое время в коллоидной химии для характеристики огромного класса поверхностно активных веществ П.А. Ребиндером в адсорбционное уравнение Гиббса введено понятие «поверхностная активность g_G » как первая производная поверхностного натяжения по концентрации $g_G = d\sigma/dc$, широко используемое в коллоидной химии для сравнения разных классов ПАВ.

По аналогии с термином «поверхностная активность» автор [18] предлагает термин «адсорбционная активность $g_a = da/dp_{p \rightarrow 0}$ ». Эта характеристика выражена в виде уравнений изотерм адсорбционной активности для различных (любых) модельных приближений, включая моно-, полимолекулярную адсорбцию на непористых поверхностях и объемное заполнение в микропористых адсорбентах.

Заменяем для ясности понятие «крутизна изотерм адсорбции» $S_{ism} = da/dp_{p \rightarrow 0}$ понятием «адсорбционная активность» $g_a = \partial a / \partial p_{p \rightarrow 0}$ и придадим этому термину более глубокий смысл как характеристике адсорбента и адсорбата. Для строгости понятия g_a будем оперировать абсолютными величинами адсорбции α , мл НТД/м², либо α , мкмоль/м². Тогда $g_a = \partial \alpha / \partial p_{p \rightarrow 0}$.

Теперь заменим S_{ism} на g_a :

$$g_a = S_{ism}^s s_{sp}, \quad (3.80a)$$

т.е. получим выражения адсорбционной активности через кривизну изотерм на непористых и микропористых поверхностях, их удельную поверхность s_{sp} и объем микропор V_μ .

В рамках допущений, с которыми выведены известные изотермы адсорбции, впервые [18] получены уравнения изотерм адсорбционной ак-

тивности g_a как функции относительного давления $x = p/p_s$, где p – текущее давление, p_s – давление насыщенного пара при данной температуре.

В простейшей адсорбционной модели Генри для идеальной адсорбции (отсутствие межчастичных взаимодействий)

$$a = K_H p \quad (3.81)$$

адсорбционная активность g_a выражается адсорбционной константой Генри K_H :

$$g_a = K_H. \quad (3.81')$$

Собственно, константа Генри и определяет физический смысл адсорбционной активности.

Нередко применяемая в технологических расчетах параметров адсорбции изотерма Фрейндлиха – формальный аналог уравнения Генри с подгоночным параметром n

$$\frac{a}{a_m} = k p^n \quad (3.82)$$

дает выражение изотермы адсорбционной активности в виде

$$g_a = n a_m k p^{n-1}. \quad (3.82')$$

Для монослойной адсорбции в рамках вывода уравнения Ленгмюра [2], широко применяемого (однако не всегда обоснованно) для описания экспериментальных изотерм адсорбции на твердых и жидких поверхностях,

$$\frac{a}{a_m} = \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (3.83)$$

где K – константа адсорбционного равновесия.

Изотерма адсорбционной активности выразится в форме

$$g_a = \frac{a_m K}{(1 + Kp)^2}, \quad (3.83')$$

где $a/a_m = \theta$ – степень заполнения поверхности; a – текущая адсорбция; a_m – максимальная адсорбция.

Полимолекулярная адсорбция на непористых и мезопористых поверхностях, описываемая уравнениями полимолекулярной адсорбции, например моделью Брунаура – Эмметта – Теллера (БЭТ) [3],

$$\frac{a}{a_m} = \frac{C_x}{(1 - C_x)(1 + (C - 1)x)} \quad (3.84)$$

с ее линейной формой

$$\frac{x}{a(1-x)^{1/2}} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} x,$$

также может быть охарактеризована с помощью изотермы адсорбционной активности

$$g_a = \frac{a_m C}{1 + (C-1)(1-x)^2}, \quad (3.84')$$

где C – константа адсорбционного равновесия,

или моделью Арановича [4]

$$\frac{a}{a_m} = \frac{Cx}{(1-Cx)(1+x)^{1/2}} \quad (3.85)$$

в линейной форме

$$\frac{x}{a(1-x)^{1/2}} = \frac{1}{a_m} + \frac{x}{a_m},$$

для которой

$$g_a = \frac{a_m(1-2x+Cx^2)}{2(1+Cx)(1x)^{3/2}}. \quad (3.85')$$

Аналогично получены уравнения изотерм адсорбционной активности для моделей, с помощью которых проводят обработку экспериментальных изотерм на пористых адсорбентах.

Для практических расчетов часто берут удобное уравнение изотермы адсорбции Кисарова [5], которое является аналогом уравнения Ленгмюра, но в отличие от него учитывает силы притяжения между молекулами адсорбата, а в случае микропористого адсорбента и силы притяжения молекул адсорбата – стенками адсорбента

$$\frac{a}{a_0} = \frac{Bx^n}{1+Bx^n} \quad (3.86)$$

или в линейном виде

$$\ln\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a_0}\right) = \ln \frac{1}{a_0 B} + n \ln \frac{p_s}{p}.$$

Здесь $a_0 = W_n/\nu$ (W_n – предельный сорбционный объем за вычетом части объема, в котором возможна капиллярная конденсация, $\text{см}^3/\text{г}$; ν – объ-

ем одного ммоль вещества в адсорбированном состоянии, см³/ммоль); B – константа; $n = \alpha RT/\beta$ (R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, α – постоянная, зависящая от природы адсорбата и адсорбента, β – коэффициент подобия, равный отношению парадоров адсорбтива p_a к парадору стандартного вещества p_{cm} , для углей часто берут бензол, для других адсорбентов – азот); $p = M\sigma^{1/4}\rho$ – парадор вещества (M – молярная масса вещества, σ – поверхностное натяжение, ρ – плотность вещества). Для этой адсорбционной модели адсорбционная активность принимает вид

$$g_a = \frac{a_0 n B x^{n-1}}{(1 + Bx^n)^2}. \quad (3.86')$$

Для микропористых адсорбентов термическое уравнение Дубинина – Астахова [6]

$$\frac{a}{a_0} = \exp - \left(\frac{A}{E} \right)^n, \quad (3.87)$$

где A и E – соответственно текущая дифференциальная молярная работа адсорбции и ее характеристическое значение при $\theta = 1/e$; n – подгоночный параметр. При выражении работы адсорбции $A = -T \ln x$ и $E = -RT \ln x_{\theta=1/e}$ уравнение (3.87) преобразуется к виду $a/a_0 = \exp\{[-(\ln x/\ln(x_{\theta=1/e}))]^n\}$, из которого следует уравнение для адсорбционной активности:

$$g_a = -a_0 \frac{n}{x \ln x} \left[\frac{\ln x}{\ln x_{\theta=1/e}} \right]^n \exp \left(- \frac{\ln x}{\left(\ln x_{\theta=1/e} \right)^n} \right). \quad (3.87')$$

Все уравнения изотерм адсорбционной активности (3.87')–(3.87') получены автором на основе ставшими классическими уравнений изотерм адсорбции для «гладких» и пористых твердых поверхностей (3.81)–(3.87). Уравнения (3.81)–(3.85) и (3.81')–(3.85') можно применять и для адсорбции из растворов на границе «раствор – газ», например адсорбции из растворов ПАВ, полимеров и др.

Кроме того, мы предлагаем собственные изотермы реальной адсорбции – аналог уравнения Генри с фактором неидеальности g :

$$a = K_H p^{1/g}, \quad (3.88)$$

которое дает выражение изотермы адсорбционной активности в виде

$$g_a = \frac{1}{g} K_H p^{(1/g)-1}, \quad (3.88')$$

и аналог уравнения Ленгмюра с универсальным термодинамическим множителем $g[1]$

$$\frac{a}{a_m} = \frac{Kx^{1/g}}{1 + Kx^{1/g}}. \quad (3.89)$$

Уравнение (3.89) перепишем в линейной форме:

$$\ln\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{a_m}\right) = \ln\frac{1}{a_m K} + \frac{1}{g} \ln\frac{p_s}{p}.$$

Соответственно, изотерма адсорбционной активности

$$g_a = \frac{a_m K x^{(1/g)-1}}{g(1 + Kx^{1/g})^2}. \quad (3.89')$$

Уравнение (3.89) относительно x имеет вид

$$x^{1/g} = \frac{\theta}{K(1 - \theta)}. \quad (3.89'')$$

Нетрудно заметить, что при $g = 1$ уравнения (3.88), (3.88') переходят в зависимости, подчиняющиеся закону Генри (3.81), (3.81'), а (3.89), (3.89') превращаются в лэнгмюровские зависимости.

Уравнения (3.88) и (3.89) по форме отвечают соответственно уравнениям Фрейндлиха и Кисарова, однако, в отличие от последних, параметры K_H и K являются константами адсорбционного равновесия, а множитель g получен нами строгим термодинамическим путем для растворов неэлектролитов и электролитов с ясным физическим смыслом [7, 8].

На рис. 3.18 приведены расчетные изотермы мономолекулярной (Ленгмюр) и полимолекулярной (БЭТ, Хюттиг, Аранович) адсорбции, построенные при одинаковых значениях адсорбционной постоянной, равной 10, и соответствующие им изотермы адсорбционной активности.

1. Используя в конкретном исследовании одно из уравнений (3/81')–(3.89') теоретических зависимостей адсорбционной активности $g_a = f(p/p_s)$ с предварительно определенными по традиционной схеме [3, 6, 9] из экспериментальной изотермы адсорбции параметрами a_m , a_0 , K , n , g (считая их постоянными), строим теоретические зависимости $g_{a, теор} = f(p/p_s)$. Затем по данным экспериментальной изотермы адсорбции $a_{эксн} = f(p/p_s)$ путем графического дифференцирования величин адсорбции по относительному давлению, строим экспериментальную зависимость $g_{a, эксн} = f(p/p_s)$, т. е. берем отношения дифференциально малых интервалов на кривой адсорбции и делим их на соответствующие интервалы давления (концентрации), последовательно проходя всю кривую адсорбции для

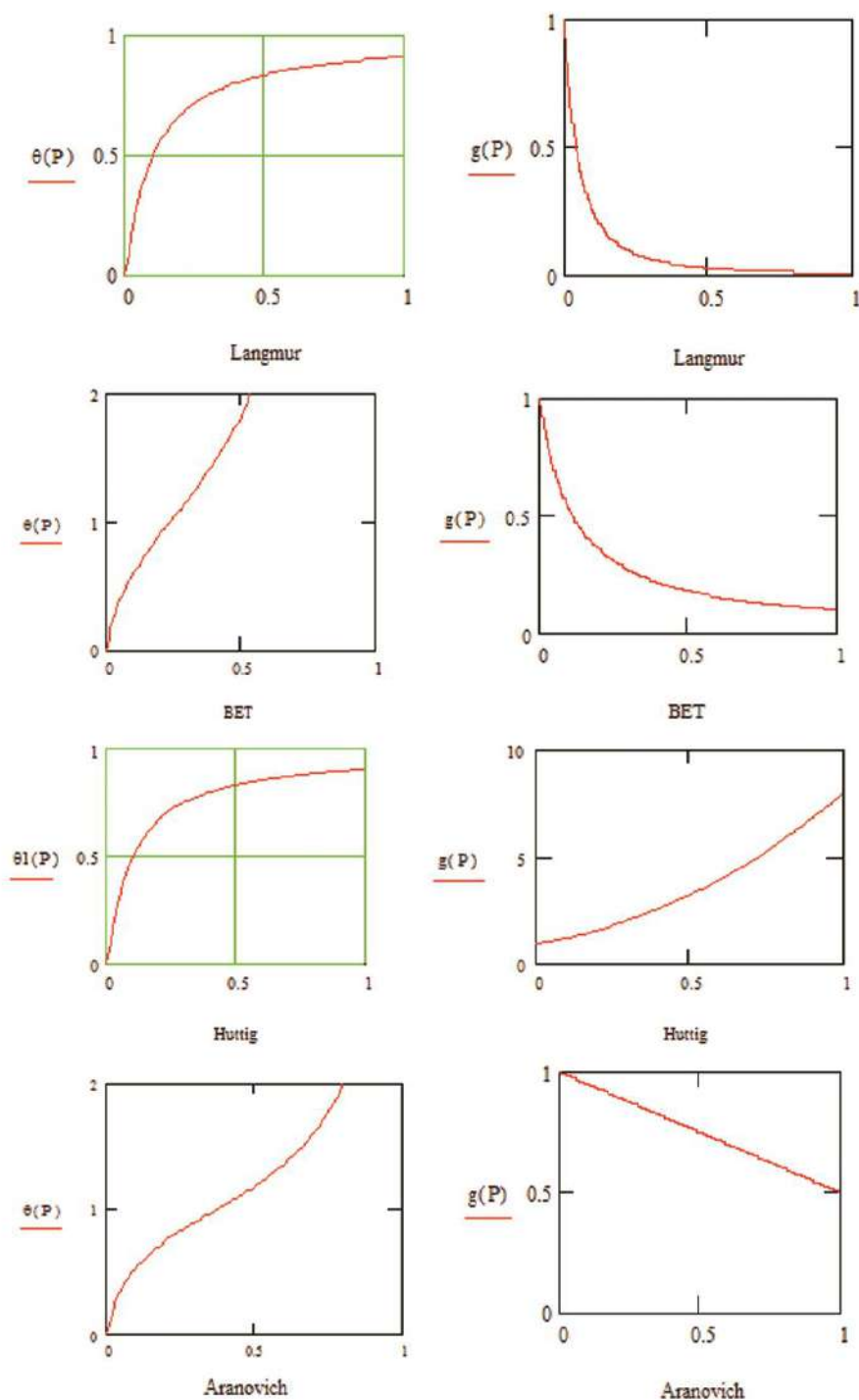


Рис. 3.18. Теоретические изотермы адсорбции $\theta(p)$ и адсорбционной активности $g(p)$ в различных модельных приближениях

получения $g_{a.эксп} = f(p/p_s)$. Далее сравниваем эти зависимости и ведем обсуждение полученных результатов.

2. Сравниваем две зависимости $g_{a.теор} = f(p/p_s)$ и $g_{a.эксп} = f(p/p_s)$, выстраивая на один график, т. е. берем отношения $g_{a.эксп}/g_{a.теор}$ при фиксированных значениях давления (концентрации) и получаем

$$g = \frac{g_{a,эксп}}{g_{a,теор}}. \quad (3.90)$$

Таким способом находим концентрационную зависимость g . При необходимости $g = f(p/p_s)$ аппроксимируем одной из функций, заложенных в математических редакторах Microsoft. Для неэлектролитов из (1.96) $g = 1 - \beta$ находим степени ассоциации $\beta = a_{as}$ и по формуле (1.79) $n = 1/1 - a_{as}$ проводим расчет средних чисел ассоциации n для любых значений концентрации (давлений). Для электролитов из формулы $g = 1 - \beta + \alpha(v - 1)$, но в этом случае независимым методом (потенциометрическим, кондуктометрическим или др.) определяем концентрационную зависимость степени ионизации (диссоциации) электролита α_i и затем рассчитываем α_{as} и n .

Величину адсорбции в предложенном варианте можно рассматривать как одну из характеристик для определения степеней и чисел ассоциации. Подробнее об определении среднемассовых и среднечисленных величин степеней агрегации и ассоциации, а также чисел агрегации и ассоциации для методов исследования, чувствительных к природе частиц, и методов, чувствительных только к числу частиц, автором изложено в [7, 8].

Адсорбционная активность $g_a = (da/d(p,c))_{p,c \rightarrow 0}$ (в строгой форме $g_a = (da/da)a \rightarrow 0$, a – активность) сама по себе является объективной и не зависимой характеристикой каждого конкретного адсорбционного процесса, поэтому ее используем как пробную для сравнения разных по природе процессов. Из уравнения гиббсовской адсорбции [9] следует, что адсорбционная активность g_a и поверхностная активность по Гиббсу g_G на линейном участке изотермы связаны простым соотношением:

$$g_G = RT g_a, \quad (3.91)$$

где $g_G = -(\partial\sigma/\partial a)_{a \rightarrow 0}$, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Это означает, что в области Генри (идеальный процесс), если поверхностная активность растет (снижается поверхностное натяжение σ), то растет и адсорбционная активность. К тому же для моля вещества величина поверхностной активности в RT раз выше адсорбционной. То есть для идеальной адсорбции по Генри можно записать в виде $g_G = RTK_H$. Для тео-

рии и практики адсорбции выявленная зависимость (3.91) имеет принципиальное значение и требует дальнейшего рассмотрения.

Для общей наглядности результатов теоретических исследований автора, рассмотренных в данной главе, в табл. 3.4 представлены некоторые изотермы адсорбции в известных модельных приближениях $a = f(p/p_s)$, изотермы адсорбционной активности $g_a = f(p/p_s)$ и изотермы изостерических дифференциальных теплот адсорбции $q_{st} = f(p/p_s)$ паров и газов на непористых и пористых сорбентах (за исключением изотерм дифференциальных теплоемкостей адсорбции $C_{st} = f(p/p_s)$, приведенных в этой главе).

Таблица 3.4

Уравнения изотерм $a = f(p/p_s)$, $g_a = f(p/p_s)$, $q_{st} = f(p/p_s)$

Авторы изотермы адсорбции	Изотерма адсорбции $A = f(p/p_s)$	*Изотерма адсорбционной активности $g_a = f(p/p_s)$	*Изотерма дифференциальной теплоты адсорбции $q_{st} = f(p/p_s)$
Генри	$\theta = K_H p$	$g_a = K_H$	$q_{st} = q_0$
Фрейндлих	$\theta = K p^n$	$g_a = n K p^{n-1}$	$q_{st} = \frac{q_0}{n}$
Ленгмюр БЭТ	$\theta = \frac{K p}{1 + K p}$ $\theta = \frac{C x}{(1 - C x)(1 + (C - 1)x)}$	$g_a = \frac{K}{(1 + K p)^2}$ $g_a = \frac{C}{1 + (C - 1)(1 - x)^2}$	$q_{st} = q_0$ $q_{st} = \frac{q_0(1 - x)^2}{1 - x^2 + C x^2}$
Хюттиг	$\theta = \frac{C x(1 + x)}{1 + C x}$	$g_a = \frac{C}{1 + (C - 1)(1 - x)^2}$	$q_{st} = \frac{q_0(1 + x)}{1 + 2x + C x^2}$
Аранович	$\theta = \frac{C x}{(1 - C x)(1 + x)^{1/2}}$	$g_a = \frac{1 - 2P + K p^2}{2(1 + K p)(1 - p)^{1.5}}$	$q_{st} = \frac{q_0[2(1 - x)]}{2 - x + C x^2}$
Кисаров	$\theta' = \frac{B x^n}{1 + B x^n}$	$g_a = \frac{n B p^n}{p(1 + B p^n)^2}$	$q_{st} = \frac{q_0}{n}$
Автор*	$\theta = \frac{K x^{1/g}}{1 + K x^{1/g}}$	$g_a = \frac{K P^{1/g}}{g P(1 + K P^{1/g})^2}$	$q_{st} = g q_0$
Дубинин – Астахов	$\theta' = \exp \left\{ - \left[\frac{\ln x}{\ln(x_{\theta=1/e})} \right]^n \right\}$	$g_a = - \frac{n}{x \ln x} \frac{\ln x}{\ln(x_{\theta=1/e})^n} \times$ $\times \exp \left[- \frac{\ln x}{\ln(x_{\theta=1/e})^n} \right]$	$q_{st} = - q_{\theta=1/e} \frac{\ln x}{\ln x_{\theta=1/e}}$

Примечание. $x = p/p_s$; $\theta = a/a_m$; $\theta' = a/a_0$; K, C, B – const; n – подгоночный параметр.

*Изотермы получены автором книги.

Используя арсенал уравнений изотерм адсорбции $a = f(p/p_s)$, изостерических дифференциальных теплот адсорбции $q_{st} = f(p/p_s)$, дифференциальных теплоемкостей адсорбции $C_{st} = f(p/p_s)$ и адсорбционной активности $g_a = f(p/p_s)$ паров и газов на непористых и пористых сорбентах, можно получить обширную информацию об адсорбционно-термодинамических свойствах исследуемой системы по *единственной изотерме адсорбции* для каждой из выбранных адсорбционных моделей. Заметим, что адсорбционная модель автора получена для реальной адсорбции и через фактор неидеальности g учитывает отклонения системы от идеальности.

Список литературы

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. М.: Химия, 1984. 592 с.
2. Biachell H.C., Lange K.R. // Phys. Chem. 1956. V. 60, № 3. P. 307.
3. Barrer R.M. // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21, № 4. P. 415.
4. Беринг Б.П., Серпинский В.В. // ДАН СССР. 1963. Т. 148, № 6. С. 1331; Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. № 4. С. 847.
5. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАНЗ, 1972. 126 с.
6. Дубинин М.М., Полстянов Е.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. № 9. С. 1507.
7. Макаревич Н.А. // ЖФХ. 1992. Т. 66, № 5. С. 1288; Там же. 1991. Т. 65, № 8. С. 1959.
8. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.J. // Amer. Chem. Soc., 1938. № 60. P. 309; Брунауэр С., Коупленд И., Кантро Д. Межфазовая граница: газ – твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 77 – 97.
9. Pickett G. // J. Amer. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 1958.
10. Huttig G.P. // Monatsh. Chem. 1948. V. 78. P. 177.
11. Аранович Г.Л. // Журн. физ. Химии. 1988. Т. 62, № II. С. 3000.
12. Джейкок М., Парфит Дж. химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. 269 с.
13. Anderson R.B. // Amer. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 686.
14. Макаревич Н.А. Фактор неидеальности в классических уравнениях для газов и конденсированных систем // Докл. АН Беларуси. 2016. Т. 60, № 1. С. 94–101.
15. Makarevich N.A. XVII Int. Conf. on Chemical Thermodynamics in Russia. Kazan, 2009. P. 54.
16. Бабаев П.И., Дубинин М.М., Исирикян А.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1929.
17. McNaughtand A.D. IUPAC Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book") 2.3.3 (2nd ed.). / Ed. by A. Wilkinson. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. doi:10.1351/goldbook.S05806.

18. Макаревич Н.А. Адсорбционная активность в различных модельных приближениях // Докл. АН Беларуси. 2005. № 5. С. 62–68.
19. Макаревич Н.А. Модельные расчеты адсорбционно-термодинамических характеристик при исследовании межфазовых взаимодействий: дис. ... д-р хим. наук. Минск, 1993. 397 с.
20. Хилл Т.Л. Теория физической адсорбции // Катализ, вопросы теории и методы исследования: пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С. 276–327.
21. Киселев А.В. Проявление взаимодействия адсорбат–адсорбат при адсорбции паров на графитированных сажах // Коллоид. журн. 1958. Т. 20, № 3. С. 338–347.
22. Аранович Г.Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции // Журн. физ. Химии. 1988. Т. 62, № II. С. 3000–3008.
23. Keenen A.G., Holmes J.M. // Phys. Colloid. 1949. Vol. 53. P. 1309–1315.
24. Фрумкин А.Н. // Труды хим. ин-та им. Карпова. 1925. Т. 56, № 4.
25. Де Бур Я.Х. Динамический характер адсорбции / пер. с англ. под ред. В.М. Грязнова. М.: ИЛ, 1962. 290 с.
26. Фаулер Р.Х., Гуггенгейм Э.А. Статистическая термодинамика. М.: ИЛ, 1949.
27. Дубинин М.М., Серпинский В.В. // ДАН СССР. 1954. Т. 99. С. 34–37.
28. Хилл Т. Статистическая механика. М.: ИЛ, 1960.
29. Росс С. Гомотактическая поверхность и адсорбционные потенциалы // Межфазовая граница: газ – твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 404–413.
30. Березин Г.И., Киселев А.В. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42, № 8. С. 1987–1991.

АДСОРБЦИОННО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ

4.1. Общепринятые представления о природе межчастичных взаимодействий

Предметом настоящего исследования является поверхность, т. е. граница раздела двух фаз и протекающие на ней процессы. Как отмечалось ранее, граница – это переходная область от свойств одной объемной среды к свойствам другой. Толщину переходного слоя в зависимости от постановки задачи можно воспринимать по-разному: для газокинетических явлений на макроуровне в системах «газ – твердое тело» переходный слой бесконечно тонкий, на микроуровне требуется учет толщины самого верхнего монослоя твердого тела.

В системе «жидкость – твердое тело» на микроуровне к переходной области следует относить уже десятки монослоев жидкости и несколько монослоев твердого тела. Влияние переходной области на объемные свойства контактирующих фаз общеизвестно [1], а саму переходную область рассматривают как конденсированную систему, свойства которой существенно отличаются от свойств каждой из отдельно взятых фаз [1, 4–9]. К тому же поверхность – это не консервативная система: на микроуровне ее физические и химические свойства непрерывно флуктуируют. Таким образом, современные представления о поверхности исключительно многогранны, следовательно, и методы исследования поверхности должны быть разнообразными. В настоящее время поверхностные явления исследуются несколькими десятками методов [10]. Несмотря на многообразие методов, классическими считаются адсорбционный, адсорбционно-радиоизотопный, ИК- и КР-спектроскопический, сканирующая зондовая атомно-силовая, туннельная, автоионная микроскопия, рентгеновская и фотоэлектронная спектроскопия и др. [10], а в последние годы бурный всплеск получил ЯМР-спектроскопический метод, благодаря работам Цимермана – Бритина [11], обнаружившим явление многоэкспоненциальности в связанной с неоднородностью поверхности адсорбента спин-решеточной и спин-спиновой релаксациях. Теории адсорбции на неодно-

родных поверхностях посвящено огромное количество исследований [6, 11–13]. По общепринятым представлениям неоднородная поверхность – это грань идеального кристалла, «испорченная» различными дефектами [6]. Прежде всего, это геометрическая неоднородность, которая обусловлена выходом на поверхность различных граней кристалла с различной адсорбционной и химической активностью. Геометрическая неоднородность может определяться дефектами структуры, такими как поры, щели, ступени роста, выходы дислокаций, ямки травления и другие [9]. Говоря о микродефектах, имеют в виду вакансии (дефекты Шотки), атомы в междоузлиях (дефекты Френкеля), атомы замещения или внедрения и т. д. Как отмечал О.М. Полтарак [17], концентрация дефектов на кристаллах экспоненциально возрастает с уменьшением размеров кристалла, а для высокодисперсных материалов концентрация дефектов близка по порядку величины концентрации активных центров в катализе. С.З. Рогинский [6] классифицировал неоднородные поверхности как физические и химические. Под физическими поверхностями он понимал отклонения от идеальности по типу дислокаций, а под химическими – отклонения химического состава от термодинамически устойчивого для данного соединения. Такие разграничения условны, что прекрасно понимают большинство исследователей. Принципиально иной подход к определению неоднородности поверхности выдвинул В.А. Бакаев [12], согласно которому «неоднородная поверхность – это поверхность аморфного тела, в атомную структуру которого, возможно, внесена некоторая степень упорядоченности».

Указанные определения неоднородности поверхности принципиально важны для математического моделирования реальной адсорбции. При экспериментальной же оценке неоднородности тем или иным методом важно знать, какой тип неоднородности исследуется и насколько выбранный метод исследования адекватен той информации, которую с его помощью получают.

В нашем исследовании основное внимание акцентировано на энергетической неоднородности поверхности в присутствии того или иного адсорбата при существенном взаимном влиянии адсорбата и адсорбента друг на друга. Именно это очень важно для многих реальных физико-химических процессов, например гетерогенного катализа. Если говорить о взаимодействии молекул с поверхностью твердого тела в деталях, то эти взаимодействия отличаются сложностью, определяемой наличием всевозможных факторов. Очевидно, самыми важными из них являются свойства активных центров поверхности. Сведения о природе центров, ответственных за активацию адсорбирующихся молекул, позволяют подойти к решению проблемы о направленном воздействии на эти центры с целью из-

менения их свойств. В самом общем случае межчастичные (межмолекулярные) взаимодействия принято подразделять на неспецифические, обусловленные физическими силами или силами Ван-дер-Ваальса (дисперсионные, индукционные и ориентационные), и на специфические электроно- (протоно-), донорно-акцепторные, имеющие сложную физико-химическую природу. Опять же следует обратить внимание на условность такой классификации для адсорбции, так как разнообразие форм адсорбционной связи не укладывается в узкие рамки классической физической и химической адсорбции. Например, основная составляющая неспецифической адсорбции обусловлена дисперсионными взаимодействиями и может проявлять определенную специфичность, приводя к заметным возмущениям в твердом теле в результате действия индуктивного эффекта. И, тем не менее, такое разделение оказывается продуктивным, в особенности, когда сравниваются соединения различных классов либо одного негомологического ряда [14]. Весьма удобной формой разделения межчастичных взаимодействий является деление их на короткодействующие и далекодействующие [15]. Короткодействующие взаимодействия обусловлены валентными силами, возникающими при перекрывании электронных облаков в атомах, молекулах, ионах и т. д. Эти силы по своей природе являются силами отталкивания с ярко выраженным направленным действием. Имеются отдельные экспериментальные указания на природу короткодействующих межчастичных взаимодействий из свойств кристаллической структуры, поверхностных явлений [7] и др. Составляющая межмолекулярного потенциала, обусловленная короткодействующими силами ($\varphi_{кор}$), изменяется экспоненциально в зависимости от расстояния. Простейшая форма этого потенциала имеет вид

$$\varphi_{кор} = ae^{-b(r/r_0)}, \quad (4.1)$$

где a и b – постоянные;

$$b = \left(\frac{2r_0}{e^2}\right)^{1/2} (E_1^{1/2} + E_2^{1/2}); \quad (4.2)$$

E_1 и E_2 – потенциалы ионизации первой и второй молекул соответственно; $r_0 = 0,5292$ – радиус первой боровской орбиты; e – заряд электрона.

В отличие от короткодействующих сил далекодействующая составляющая межмолекулярного потенциала рассматривается более строго. Для различных типов далекодействующих сил получены достаточно строгие функциональные зависимости, применяемые к различным видам молекул. Дальнодействующие составляющие потенциала взаимодействия удобно делить на четыре части: электростатическая составляющая $\varphi_{эл}$, ин-

дуцированная составляющая $\varphi_{инд}$ и дисперсионная $\varphi_{дис}$, каждая из которых меняется обратно пропорционально различным степеням межмолекулярного расстояния, а также резонансная составляющая $\varphi_{рез}$. Первая ($\varphi_{эл}$) и вторая ($\varphi_{инд}$) трактуются с позиций электростатики, а третья ($\varphi_{дис}$) и четвертая ($\varphi_{рез}$) – с помощью квантовой механики. *Электростатическая составляющая* межмолекулярной потенциальной энергии складывается из взаимодействий мультипольных моментов молекул: зарядов (q) дипольных моментов (μ), квадрупольных моментов (Q)² и т. д. Соответственно потенциалы для различных типов взаимодействия между молекулами a и b могут быть представлены формулами:

$$\varphi_{ab}^{(q,q)} = \frac{q_a q_b}{r}; \quad (4.3)$$

$$\varphi_{ab}^{q,\mu} = \frac{q_a q_b}{r^2} \cos \theta_b; \quad (4.4)$$

$$\varphi_{ab}^{q_1,\theta} = \frac{q_a Q_b}{4r^3} (3 \cos^2 \theta_b - 1); \quad (4.4a)$$

$$\varphi_{ab}^{\mu,\mu} = \frac{\mu_a \mu_b}{r^3} [2 \cos \theta_a \cos \theta_b - \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\varphi_a - \varphi_b)] \quad (4.5)$$

и т. д. Углы θ_a и θ_b определяют ориентацию молекул a и b .

Индукцированная составляющая межмолекулярной потенциальной энергии возникает, когда заряженная частица (например, ион или активный центр поверхности) взаимодействует с центральной молекулой (углеродом), индуцирует дипольный момент в нейтральной (неполярной) молекуле, а энергия между q и индуцированным моментом (μ_e)

$$\varphi_{ab}^{q,\mu_e} = -\frac{c_a^2 \alpha_b}{2r^4}, \quad (4.6)$$

где α_b – поляризуемость молекулы b , а дипольный момент $\mu_{ин}^b = \frac{q_a \alpha_b}{r^2}$. Для энергии взаимодействия между постоянным точечным диполем (μ) и индуцированным в нейтральной молекуле

$$\varphi_{ab}^{\mu,\mu_e} = \frac{\mu_a^2 \alpha_b (3 \cos^2 \theta_a - 1)}{2r^6}. \quad (4.7)$$

Эта формула характеризует потенциальную энергию взаимодействия между полярной и неполярной молекулами.

Дисперсионная составляющая межмолекулярной потенциальной энергии (Лондон) возникает в процессе взаимодействия двух неполярных молекул с мгновенно наведенными дипольными моментами

$$\varphi_{a\beta}^{(дис.6)} = -\frac{3}{2} \left(\frac{h\nu_a h\nu_\beta}{h\nu_a + h\nu_\beta} \right) \frac{\alpha_a \alpha_\beta}{r^6}, \quad (4.8)$$

где $h\nu_a$ и $h\nu_\beta$ — характеристическая энергия молекул a и β , приблизительно равная их потенциалу ионизации (J). Индекс «6» показывает, что дисперсионная энергия изменяется пропорционально r^{-6} (для индуцированных дипольно-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействия $\varphi^{(дис,8)}$ и $\varphi^{(дис,10)}$ соответственно).

Наиболее убедительным и достаточно точно описывающим в практике расчетов дисперсионной составляющей потенциальной функции является потенциал Леннарда – Джонса [15]:

$$\varphi(r) = 4 \sum \left[\left(\frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r} \right)^6 \right], \quad (4.9)$$

обычно называемый потенциалом (6–12) Леннарда – Джонса. Здесь δ — значения r , для которого $\varphi(r) = 0$; ε — глубина потенциальной ямы, которая достигается при $r = 2^{\frac{1}{6}} \delta$ степени «12» (введен для математического удобства и совсем не обязательно является единственно возможным).

Резонансная составляющая межмолекулярной потенциальной энергии (Эйзеншиц и Лондон) возникает между двумя одинаковыми молекулами, находящимися в вырожденном состоянии, когда квантовые числа этих молекул таковы, что правило отбора разрешает свободный обмен между молекулами квантом энергии. Для возникновения резонанса необходимо, чтобы одна из молекул находилась в возбужденном состоянии.

Наше обращение к хорошо известным, ставшим классическими формулам (4.1)–(4.10) потребовалось для изображения самой общей картины простейших межчастичных взаимодействий. Для реальной системы «адсорбат – адсорбент» общие закономерности будут сохраняться, но записать их в строгом аналитическом виде не представляется возможным. При установлении характера межчастичного взаимодействия и определении энергетических вкладов в общую потенциальную энергию взаимодействия наиболее продуктивным остается путь установления электрических зависимостей, по возможности наиболее полно учитывающий реальную картину исследуемых явлений. К таким можно отнести адсорбционно-термодинамический метод исследования природы поверхностей (АТМИП) адсорбентов, катализаторов, носителей и других твердых объектов [19, 21].

4.2. Обоснование адсорбционно-термодинамического метода исследования поверхностей (АТМИП)

Из самого названия метода вытекает, что в его основу могут быть положены адсорбционные или адсорбционно-калориметрические измерения, полученные с помощью молекулярных зондов (щупов, тестов, индикаторов) донорно-акцепторного типа (типичные доноры протонов или электронов либо типичные акцепторы протонов и электронов) на твердой поверхности. Несмотря на то, что идея метода молекулярных законов давно известна и очень широко применяется на практике при исследовании поверхности твердых тел и протекающих на ней реакций различными индивидуальными методами: ИК-спектроскопии, ЭПР, ЯМР, СДО, адсорбции-термодесорбции, калориметрии [11, 16, 18–20] и их всевозможными сочетаниями [21–23], комплексного исследования по определению полного набора термодинамических характеристик основных энергетических вкладов в общую энергию межмолекулярных взаимодействий проведено не было, хотя ряд исследователей были близки к этой цели [23, 14, 25–33]. Препятствовали этому вполне объективные причины: крайне малый набор экспрессных методов определения термодинамических характеристик адсорбции, ограниченность в выборе молекулярных зондов, недостаточное теоретическое обоснование

3 методов исследования различных энергетических вкладов в общую энергию межчастичных взаимодействий, каковыми и являются взаимодействия «адсорбат – адсорбент». Одним из первых, кто предложил использовать систему из набора сорбат-тестов для характеристики природы избирательности неподвижных фаз в газожидкостной хроматографии, были Роршнайдер и Мак-Рейнольдс [27, 32], использовавшие индексы Ковача [26]. Основными веществами для тестирования фаз были выбраны бензол-электронодонорное, этанол- или бутанол-протонодонорное, метилэтилкетон-ориентационное, нитрометан-электроноакцепторное и пиридин-протоноакцепторное, нитрометан-электроноакцепторное взаимодействия и для оценки так называемой «полярности» за крайнюю нулевую точку шкалы полярности – сквалан (смесь высококипящих углеводородов). Метод констант Роршайдера нашел широкое распространение в газовой хроматографии для относительной оценки избирательности и полярности неподвижных фаз [29]. Несмотря на бесспорные достоинства, метод содержит принципиальные недостатки, которые снижают его эффективность из-за неверного учета дисперсионной составляющей энергии взаимодействия «адсорбат – адсорбент». Этот вопрос мы рассмотрим позднее.

4.3. Полярность как мера взаимодействия в системе «адсорбент – адсорбат»

Рассмотрим такие признаки неподвижных фаз, как полярность. По Литтвуду [25], стационарная фаза тем полярнее, чем она дольше удерживает полярное вещество по сравнению с удерживанием неполярного вещества, при этом определяющей считается величина ориентационного (диполь-дипольного) взаимодействия. Делались неоднократные попытки связать структуру неподвижных фаз с полярностью через поляризуемости, дипольные моменты и диэлектрическую проницаемость [7]. Неудачность этих попыток привела к более широкой трактовке полярности как способности неподвижных фаз к электронодонорно-акцепторному взаимодействию с молекулой адсорбата [34]. Возможно, более удачной можно признать определение полярности как вероятности осуществления максимального ориентационного взаимодействия молекулы адсорбата с неподвижной фазой [35]. Все эти дефиниции касаются определения полярности неподвижных фаз в газохроматографическом анализе. Во-первых, каждое из определений полярности, даваемое разными авторами, не является количественной мерой состояния адсорбционной системы. Во-вторых, если в этих определениях и просматривается тенденция к количественной оценке взаимодействия частиц (молекул, атомов и т. д.), то отдается предпочтение какому-либо одному типу взаимодействия, например ориентационному (дипольно-дипольному). Чтобы привести в систему бытующие в научной практике определения полярности, полезно обратиться к классическим представлениям о процессах, протекающих в диэлектриках, поскольку молекулы адсорбата и твердые поверхности – адсорбенты в рассматриваемом случае являются типичными диэлектриками.

По своим свойствам молекулы диэлектриков эквивалентны электрическим диполям с моментом $\mu_e = ql$ (q – сумма положительных (отрицательных) зарядов молекулы; l – расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов).

В отсутствие внешнего электрического поля диэлектрики неполярные, в наличии – полярные. При помещении молекул неполярных диэлектриков (H_2 , N_2 , CCl_4 , углеводороды и т. д.) молекулы (атомы) деформируются, в них возникает индуцированный (квазиупругий) диполь, пропорциональный вектору напряженности поля E :

$$\mu_e = \varepsilon_0 \alpha E, \quad (4.10)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,85 \cdot 10^{-13} \text{ К}^2/(\text{Н} \cdot \text{м}^2)$; α – поляризуемость молекулы, зависящая только от ее объема (тензорная характеристика).

Молекулы полярных диэлектриков (NH_3 , HCl , H_2O и т. д.) имеют постоянный дипольный момент (жесткий диполь). На такой диполь (молекулу) во внешнем электрическом поле E действует пара сил с моментом $M = \mu_e E$, поворачивающая диполь по направлению вектора напряженности поля, действующего со стороны других диполей (молекул). К тому же в полярных молекулах дополнительно индуцируется дипольный момент P_e . Попад в поле других молекул (атомов), полярные и неполярные молекулы поляризуются. Поляризация – процесс, приводящий к состоянию, при котором дипольные моменты каждого элемента объема отличны от нуля. Сами молекулы, находящиеся в таком состоянии, называются поляризованными. Соответственно, различают виды поляризаций:

- ориентационную поляризацию молекул с постоянными диполями. В адсорбированном состоянии ориентационная поляризация возрастает с увеличением напряженности (потенциала) поля, действующей со стороны адсорбента (неподвижной фазы, активных центров поверхности и т. д.), и убывает с повышением температуры;

- электронную (индуцированную) поляризацию неполярных молекул, связанную с возникновением у каждой молекулы индуцированного дипольного электрического момента P_e ;

- дисперсионную поляризацию как результат взаимодействия двух неполярных молекул с мгновенно наведенными электрическими моментами P_{e1} и P_{e2} ;

- ионную поляризацию, если адсорбент – ионный кристалл, то происходит смещение положительных и отрицательных ионов решетки вдоль внешнего поля.

Количественной мерой поляризации молекул адсорбата и адсорбента будет выступать вектор поляризации P_e , который равен векторной сумме всех дипольных моментов этих молекул (атомов) в некоторой единице объема:

$$P_e = \lim_{v \rightarrow 0} \left(\frac{1}{V} \sum_{i=1}^n \mu_{e_i} \right), \quad (4.11)$$

где n – число дипольных молекул; P_{e_i} – дипольный момент i -й молекулы. Если суммирование векторов дипольных моментов вести не на объеме, а на поверхности (S) адсорбента, то

$$\overrightarrow{P_e(s)} = \lim_{s \rightarrow 0} \left(\frac{1}{S} \sum_{i=1}^n \mu_{e_i} \right). \quad (4.12)$$

Часто вектор поляризации \vec{P}_e называют поляризованностью [15]. Безусловно, это понятие идентично понятию «полярность». Таким образом, полярность (поляризованность) – это состояние системы, при котором в ограниченном объеме или на ограниченном участке поверхности возникает преимущественная ориентация поляризованных молекул с максимальной векторной суммой дипольных моментов.

Поскольку поляризация вещества, обусловленная влиянием внешнего поля, связана с двумя явлениями – поляризуемостью отдельных молекул и частичным ориентированием постоянных диполей молекул, то другой важнейшей характеристикой диэлектриков (адсорбентов – адсорбированных молекул) является поляризуемость.

Если рассматривать систему «адсорбент – адсорбат» как совокупность связанных зарядов во внешнем поле (например, под внешним полем будем понимать поле адсорбента с напряженностью E). Тогда поле адсорбента будет вызывать смещение зарядов в адсорбируемых на его поверхности молекулах. Разности между мультипольными моментами невозмущенного и возмущенного распределений заряда будут определять величины индуцированных мультипольных моментов (μ_e) как в неполярных, так и в полярных молекулах адсорбата: $\mu_e = \alpha E$. Энергия индуцированного диполя молекулы

$$\varphi = - \int_0^E \mu_e dE = - \frac{1}{2} \alpha E^2. \quad (4.13)$$

Здесь α – поляризуемость – тензорная величина, т. е. индуцированные дипольные моменты направлены необязательно вдоль приложенного электрического поля, поэтому $\mu_e = \alpha E$ и $\varphi = -\frac{1}{2} E \alpha E$ выражаются в таком виде. Поляризуемость проводящей сферы с радиусом равна

$$\alpha = R^3, \quad (4.14)$$

а для эллипсоида поляризуемость – тензор, главные оси которого будут совпадать с главными осями эллипсоида. Из выражения (4.14) следует, что поляризуемость молекул (среды) непосредственно связана с их объемными размерами. Поляризуемость определяется как усредненный по времени индуцированный дипольный момент.

При невысоких напряженностях поля адсорбента справедлива формула для потенциальной энергии диполя:

$$\varphi = -\mu \varepsilon. \quad (4.15)$$

Разность $E - E_0$ энергий молекулы адсорбата, находящейся в поле адсорбента и вне его, будет определяться из выражений (4.13) и (4.15):

$$\Delta E = -\mu\varepsilon - \frac{1}{2}\varepsilon\alpha\varepsilon. \quad (4.16)$$

Формула (4.16) наглядно показывает, что полярность молекул адсорбата, а также полярность молекул стационарной фазы или адсорбента зависит от двух физических характеристик: поляризуемостей и постоянных дипольных моментов молекул, которые определяют также и общую энергию системы «адсорбент – адсорбат». Все вышеприведенные рассуждения справедливы для физической адсорбции молекул.

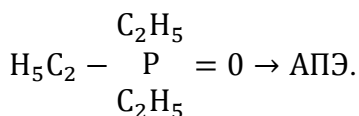
Если адсорбционный процесс осложнен взаимодействиями химической природы (образованием комплексов с переносом заряда между звеньями молекул адсорбата и молекулами поверхности, водородной связью и т. д.), к рассматриваемым энергетическим вкладам соответственно добавятся вклады химического взаимодействия ($E_{\partial a}$). Общая энергия межчастичного взаимодействия будет иметь вид

$$E = E_o + E_u + E_\partial + E_{\partial a}, \quad (4.17)$$

где E_o , E_u , E_∂ – ориентационный, индукционный и дисперсионный вклад соответственно, $E_{\partial a}$ – вклад донорно-акцепторного взаимодействия. Под донорно-акцепторным взаимодействием понимают способность молекул (молекулярных фрагментов) отдавать или принимать электрон (протон) и образовывать комплексное соединение. Энергия такого взаимодействия может колебаться от 8–10 до 120 кДж/моль и выше. Последовательное развитие теории кислот и оснований от протолитической по Бренстеду, в которой кислоты – вещества, отдающие протоны (доноры), а основания – вещества, принимающие протоны (акцепторы), и далее к ковалентной Льюисовской [36], по которой кислоты – вещества, принимающие пару электронов (акцепторы), основания – отдающие пару электронов (доноры), затем к более общей теории Усановича [36], где кислоты – вещества, отдающие катионы или принимающие анионы (соответственно электроны), а основания – вещества, отдающие анионы (или электроны) и принимающие катионы, привело к более глубокому пониманию многих физико-химических процессов, протекающих в растворах, газовой фазе и на поверхности твердых тел, включая и адсорбцию молекул органических и неорганических веществ. Если молекулы большинства органических адсорбатов рассматривать как растворители, то основные предпосылки теории кислот и оснований можно распространить и на адсорбционные процессы, т. е. для ионизирующих адсорбатов и адсорбентов применить теорию

сольвосистем Яндера [82], координационную теорию растворителей [84] – для адсорбатов адсорбентов с выраженными донорно-акцепторными свойствами и протонную брэнстедовскую – для систем, в которых наблюдается перенос протонов.

Для понимания процессов с участием молекул растворителей было предложено разделить их донорные (ДПЭ – донор пары электронов, ДП – донор протонов) и акцепторные (АПЭ – акцептор пары электронов, АП – акцептор протонов) с учетом того, что в таких молекулах могут одновременно существовать электрофильные и нуклеофильные центры. Количественную оценку координирующего действия молекул адсорбатов-растворителей удобнее всего провести с помощью донорных (*DN*) и акцепторных чисел (*AN*) чисел, определяемых экспериментально [36]. По Гутману [38, 39], определение донорного числа как меры донорной способности основано на координационном взаимодействии между нуклеофильными центрами молекулы ДПЭ растворителя в среде дихлорэтана и сильнейшим акцептором SbCl_5 . Донорное число определяется калориметрическим методом как энтальпия реакции ($DN = -\Delta H$) и учитывает все типы взаимодействия, включая и электростатическое. Стандартным методом определения акцепторного числа как меры акцепторной способности выбран ядерно-магнитный резонанс. *AN* определяется по изменению химического сдвига сигнала ЯМР атомов ^{31}P , наблюдаемому при взаимодействии с триэтилфосфиноксидом. Образование координационной связи между электрофильным центром растворителя и основным атомом кислорода вызывает поляризацию P–O-связи:



В отличие от донорного числа *AN* – величина безразмерная, и шкалы *AN* и *DN* не коррелируют между собой. Для более общей оценки эффекта среды, т. е. растворителя, предложен ряд других параметров [84, 85].

Наиболее общие шкалы так называемой «силы» растворителей устанавливаются по модельным веществам термодинамическими [41–53, 55], спектроскопическими [42–44, 52–54], ЯМР-спектроскопическими [11, 57–59], диэлектрометрическими [40, 59–61], оптическими [44, 60], акустическими [63–63] и другими методами [66–70]. Анализ имеющегося экспериментального материала [81, 85, 109] показывает, что координирующую способность растворителей можно количественно описать и предсказать с определенной степенью достоверности на основе донорных и акцепторных чисел. Это в первую очередь касается свойств, связанных с сольвата-

цией веществ в донорных и акцепторных растворителях. При доминировании нуклеофильных свойств растворителя (большое DN и малое AN) достаточно учитывать донорные числа и, наоборот, в случае преобладания электрофильных свойств растворителя можно ограничиваться рассмотрением акцепторных чисел. Как правило, ими пользуются при выяснении различий сольватирующей способности растворителей по отношению к анионным центрам. В случае одновременного проявления обоих свойств растворителя необходимо привлекать оба числа – донорное и акцепторное. Подробные сведения о донорно-акцепторных взаимодействиях и теплотах образования комплексов приведены в монографиях [18–20]. По своей электрической природе молекулы донорно-акцепторного типа следует отнести к постоянным диполям, так как дипольные моменты прямо и количественно отражают асимметрию электронов химических связей, отдельных молекулярных фрагментов к индуктивному влиянию.

Таким образом, классические представления по теории молекулярных взаимодействий приводят нас к достаточно ясному понятию полярности стационарных фаз и адсорбентов. Полярность адсорбента (неподвижной фазы) складывается из энергии взаимодействия постоянных и индуцированных дипольных моментов молекул в адсорбционном слое и энергии переноса (перераспределения) заряда между звеньями молекул и поверхности.

При таком определении полярности сами межчастичные (межмолекулярные) взаимодействия удобно разделить на специфические и неспецифические. Будем придерживаться классификации Киселева [23], но в отличие от нее к специфическим взаимодействиям причислим и индуцированную составляющую энергии взаимодействия компонентов адсорбционного слоя, а точнее ту ее часть, которая связана с индуктивным эффектом. К неспецифическим взаимодействиям отнесем только дисперсионную составляющую, непосредственно связанную с поляризуемостью молекул и их фрагментов. Все остальные вклады в энергию межчастичных взаимодействий – электростатическое ориентационное, электростатическое индукционное (частично), донорно-акцепторное и водородную связь – отнесем к специфическим.

Итак, под специфическими адсорбционными взаимодействиями будем понимать такие взаимодействия, которые вызваны либо устойчивым индуктивным смещением электронной плотности, либо переносом заряда в компонентах поверхностного слоя. Из уравнений (4.10)–(4.14) следует, что параллельно с поляризуемостью молекул изменяется и специфичность адсорбционных взаимодействий, что одновременно определяет и полярность сорбционной фазы, т. е. понятия «специфичность» и «полярность» идентичны.

4.4. Термодинамическая трактовка полярности и специфичности неподвижных фаз и адсорбентов

Вокруг термодинамической трактовки полярности шла дискуссия [25–29]. Суть этой дискуссии сводилась к выбору термодинамической характеристики – свободной энергии или энтальпии и целесообразности учитывания при этом энтропийного фактора. Ряд авторов [29] склонны в качестве экспериментальной меры полярности брать молярную свободную энергию растворения для случая с неподвижной фазой (газожидкостная хроматография) и молярную свободную энергию адсорбции для случая с адсорбентом (газоадсорбционная хроматография). При всей универсальности такого подхода сторонники оценки полярности через молярную свободную энергию не продвинулись дальше тех, кто в газохроматографическом анализе в качестве количественной меры берут исправленный удерживаемый объем ($V_{уд}$) или индексы Ковача (I), так как молярная свободная энергия есть $RT\ln V_{уд}$. Следовательно, свободная энергия, включающая энтальпийный и энтропийный факторы, может характеризовать лишь общую тенденцию в изменении полярности жидкой неподвижной или твердой фаз для одного и того же их типа. Видимо, не правы и сторонники только энтальпийного подхода, поскольку при адсорбции различных по размеру и полярности молекул стерический фактор может сыграть заметную роль, и неучет его приведет к сильному искажению общей картины в оценке полярности и избирательности неподвижных жидких и твердых фаз. По этой причине внимания заслуживают те работы, в которых одновременно оценивались энтальпийные и энтропийные характеристики избирательности и полярности фаз [71–72, 30–31]. Однако следует отметить, что для получения дифференциальных молярных энтальпий и энтропий требуется определение индексов удерживания на исследуемых фазах при различных температурах. А это значительно усложняет проведение эксперимента. Формальное же разложение параметров удерживания на начальные значения энтальпийного и энтропийного факторов [30, 31] пригодно только при оценке полярности твердой поверхности (случай газоадсорбционной хроматографии), но не жидкой неподвижной фазы и не моделирует реального адсорбционного процесса.

При осмыслении каждого из термодинамических подходов неизбежно возникает чрезвычайно важный вопрос: почему все же в большинстве случаев авторы склоняются именно к молярной свободной энергии, а не к другим термодинамическим характеристикам при выборе в качестве характеристики полярности, избирательности фаз или влияния заместителей при корреляции с различными физико-химическими свойствами. Рассмат-

ривая межмолекулярные взаимодействия, ответ на этот вопрос можно попытаться найти путем оценки электронных вкладов в термодинамику отдельных молекул. Разные вклады взаимодействий электронов и ядер атомов, входящих в состав молекул, обычно объединяются понятием потенциальной энергии. Ранее мы вели речь именно о потенциальных вкладах в общую энергию межмолекулярного взаимодействия. Потенциальная энергия – это энергия, которой обладал бы моль вещества при нахождении молекул на низшем квантовом уровне, а это абсолютный нуль. Она включает потенциальную энергию и энергию нулевых колебаний [15]:

$$E_0 = E_n + \sum h \nu_{1/2} . \quad (4.18)$$

Энергия (E_0) системы должна содержать еще температурно-зависимые члены, которые определяются каноническим статистическим ансамблем Q , введенным Гиббсом [73]. Канонический ансамбль представляет набор бесконечного множества систем, которые имеют один и тот же объем и содержат одно и то же число частиц (молекул). Системы рассматриваются в тепловом контакте друг с другом, но при этом температура всего ансамбля постоянна. То есть системы могут обмениваться энергией, при этом энергия каждой системы может изменяться, принимая дискретные значения $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$. Вероятно, что система находится на i -м уровне (i – номер системы ансамбля)

$$P_i = \frac{e^{-(E_i/kT)}}{Q_N} , \quad (4.19)$$

где k – постоянная Больцмана, Q_N – нормализующий делитель, $Q_N = \sum e^{-(E_i/kT)}$, который называют канонической суммой по состояниям для системы ансамбля. Для одной молекулы такую каноническую сумму называют молекулярной суммой по состояниям ($E_1, E_2, \dots, E_i, \dots$ – энергетические уровни данной молекулы). Через каноническую сумму и устанавливается связь с обычной термодинамикой:

$$F = -kT \ln Q_N; \quad (4.20)$$

F – свободная энергия (изохорный потенциал). Характеристическими переменными для F будут V, T и N (следовательно, $Q_N = Q_N(V, T, N)$). Используя P_i и Q_N и последнее соотношение (4.20), определяют статистические эквиваленты термодинамических функций: внутренней энергии (U), энтропии (S), химического потенциала (μ) и т. д:

$$U = kT^2 \left(\frac{d \ln Q_N}{dT} \right)_{V,N} ; \quad (4.21)$$

$$S = - \left(\frac{dF}{dT} \right)_{V,N} = k \ln Q_N ; \quad (4.22)$$

$$\mu = \left(\frac{dF}{dN} \right)_{N,T} = -kT \left(\frac{d \ln Q_N}{dN} \right)_{V,T} . \quad (4.23)$$

Через потенциальную энергию, которую будет иметь моль вещества на низшем квантовом уровне [2]:

$$F^0 = E_0 - RT \ln Q_N ; \quad (4.24)$$

$$U^0 = E_0 + RT^2 \left(\frac{d \ln Q_N}{dT} \right)_{V,N} ; \quad (4.25)$$

$$S^0 R \ln Q_N + RT \left(\frac{d \ln Q_N}{dT} \right)_{V,N} . \quad (4.26)$$

То есть термодинамические параметры зависят и от потенциальной энергии E_0 , и от кинетической, обусловленной вкладами Q_N . Уравнения типа (4.24)–(4.26) справедливы и для переходного адсорбированного состояния. Для различных по геометрии и полярности молекул меняется динамика и потенциальная энергия, т. е. та часть молекул, которая связана с распределением валентных электронов. Казалось бы, трудно ожидать закономерных изменений, например, при исследовании влияния различных заместителей в молекулах на свободные энергии, но так называемые линейные соотношения энергии (ЛСЭ) являются неоспоримым экспериментальным фактором [57]. Как отмечал Гаммет [72], «именно изменения потенциальной энергии рассматриваются в теоретических расчетах по влиянию строения на реакционную способность, и именно эту величину хотелось бы использовать при сопоставлении расчетных и экспериментальных характеристик». Как раз потенциальная энергия и входит в соотношения для F и U . Потому именно эти термодинамические параметры являются чувствительными характеристиками при исследовании самых различных процессов и свойств, включая и предмет наших обсуждений, что является лучшей мерой для открытых систем ($P = \text{const}$). Экспериментально определенное приращение энтальпии или свободной энергии сводится очевидно к тому, какая из функций $RT \ln Q_N$ или $RT^2(d \ln Q/dT)$ лучше сохранит свое постоянное значение в серии проводимых экспериментов. Накопленный опыт экспериментальных исследований растворов [72] и газовых систем [66] говорит о том, что для классической реакционной серии Гаммета и ей подобных соблюдается принцип ЛСЭ, а для газовых реакций – принцип линейности энтальпий ПЛЭ оказывается лучшей мерой изменения энергии. В газовой фазе приращения изменений энтальпий и свободной

энергии практически совпадают [66]. В водных растворах картина совершенно противоположная. Естественно, напрашивается простой вывод, что для адсорбционных систем оценивать ту же полярность и избирательность следует параллельно по обоим термодинамическим параметрам. Только тогда можно получить полную информацию об исследуемом адсорбционном процессе. Но тут же возникает еще один не менее важный вопрос: как разделить суммарные неспецифический и специфический вклады, входящие в общее значение молярной дифференциальной свободной энергии и молярной дифференциальной энтальпии?

4.5. Анализ универсальной системы оценки полярности и селективности стационарных фаз

Идея метода оценки стационарных фаз по Роршнайдеру – Мак Рейнольдсу [27, 32], получившая наибольшее распространение, подробно изложена в обзоре [14]. Роршнайдер предложил оценивать полярность по пяти эмпирическим разностям индексов удерживания стационарных зондов (ΔI) на исследуемой стационарной фазе и сквалане, который был выбран в качестве нулевой полярности. Им были приведены формулы для связи индексов удерживания со свободной энергией:

$$\lg V_{y\partial} = -\Delta G + \text{const}, \quad (4.27)$$

$$-\frac{\Delta G_{\text{CH}_2}}{100} = \frac{b}{100}, \quad (4.28)$$

$$\Delta I = I_x - I_s = 100 \frac{\Delta G_x - \Delta G_{x_0}}{\Delta G_x^{\text{CH}_2}}, \quad (4.29)$$

где $V_{y\partial}$ – удельный удерживаемый объем; I_x и I_s – индексы удерживания адсорбата на исследуемой фазе и сквалане; $\Delta G_x^{\text{CH}_2}$ – дифференциальная молярная свободная энергия растворения метиленовой группы CH_2 -алканов в исследуемой неподвижной фазе x ; ΔG_{x_0} – энергия растворения в полярной фазе x гипотетического углеводорода с числом углеродных атомов $n = I_x/100$; коэффициент b равен тангенсу угла наклона зависимости $\lg V_{y\partial}$ n -алканов от числа углеродных атомов. Сразу не ясно, какой смысл автор вкладывал в запись (4.27), когда тривиально:

$$\Delta G = -RT \ln V_{y\partial} = -2,3RT \lg V_{y\partial}; \quad (4.30)$$

$$\Delta G_{\text{CH}_2} = -RT b^1 = -2,3RT b. \quad (4.31)$$

Исправление самим автором [72] в уравнениях (4.27), (4.28) и введение авторами [28, 29] поправок на плотность исследуемых неподвижной фазы и фазы сравнения и на величины удельных поверхностей адсорбентов несколько прояснило ситуацию, но при этом была внесена дополнительная неопределенность. Во-первых, данные по плотности исследуемых фаз при температуре эксперимента, как правило, отсутствуют. Во-вторых, удельные поверхности адсорбентов, определенных по стандартным адсорбатам N_2 и Ar , в действительности недоступны более крупным молекулам адсорбатов. Рассмотрение приведенных и других литературных данных показывает, что в вопросе определения полярности и селективности неподвижных жидких фаз и твердых адсорбентов остается много неясного и запутанного. Чтобы лучше понять предысторию метода констант Роршнайдера, необходимо вернуться к так называемым индексам Ковача [26]. Индекс Ковача имеет следующий вид:

$$I = \frac{100(\lg V_{N_x} - \lg V_{N_c})}{\lg V_{N_{c+1}} - \lg V_{N_c}} + 100C; \quad (4.33)$$

здесь N_x относится к объему удерживания (V_{y0}) исследуемого вещества, молекула которого содержит x атомов углерода. Столько же атомов углерода должно содержаться и в молекуле нормального парафина, которая выбирается, очевидно, для того, чтобы определить величину, пропорциональную инкременту энергии растворения, приходящуюся на функциональные или структурные фрагменты молекул, т. е. на их полярную часть. Соответственно в знаменателе стоит величина, пропорциональная инкременту молярной энергии растворения метиленовой группировки в неподвижной фазе. Отсюда вытекает, что избирательность по Ковачу есть отношение инкрементов свободных энергий, приходящихся на полярную часть молекул к неполярной. Роршнайдер предложил оценивать полярность фаз и их селективность по разности индексов Ковача, получаемых на исследуемой фазе и фазе сравнения (сквалан). Для одной из фаз признак избирательности равен 0, а для другой – 100. Под признаком избирательности часто понимают «полярность фазы». Для углеводородной фазы она «нулевая».

Таким образом, если сравнивать две фазы через индексы Ковача, то

$$I_x - I_s = \Delta I = 100 \frac{\lg V_{N_x}^1 - \lg V_{N_c}^1}{\lg V_{N_{c+1}}^1 - \lg V_{N_c}^1} - 100 \frac{\lg V_{N_x}^{11} - \lg V_{N_c}^{11}}{\lg V_{N_{c+1}}^{11} - \lg V_{N_c}^{11}}, \quad (4.34)$$

через свободную молярную энергию растворения выражение (4.34) с учетом (4.30) будет иметь вид

$$\Delta I = 100 \frac{\Delta G_x - \Delta G_c}{\Delta G_{CH_2}} - 100 \frac{\Delta G_x^s - \Delta G_c^s}{\Delta G_{CH_2}^s}; \quad (4.35)$$

здесь ΔG_x и ΔG_c – свободная молярная энергия растворения, соответственно, молекулярного теста и н-углеводорода в исследуемой неподвижной фазе; ΔG_x^s и ΔG_c^s то же, но в фазе сравнения (сквалане); ΔG_{CH_2} и $\Delta G_{CH_2}^s$ – инкременты свободной молярной энергии растворения метиленовой группировки на исследуемой фазе и фазе сравнения. Как видим, выражения (4.35) и (4.30) принципиально отличаются. Вернемся снова к индексу Ковача (4.33). Перепишем это выражение в виде

$$I = \frac{100 \ln \frac{V_{N_x}}{V_{N_c}}}{\ln \frac{V_{N_{c+1}}}{V_{N_c}}} + 100C. \quad (4.36)$$

Числитель этой дроби $\ln \frac{V_{N_x}}{V_{N_c}}$ в общепринятом в хроматографии понимании представляет из себя селективность (избирательность) неподвижной фазы к разным классам адсорбатов. Через свободную энергию она должна быть записана таким образом:

$$\delta(\Delta G) = -2,3RT \lg \frac{V_{N_x}}{V_{N_c}} = -RT \ln \frac{V_{N_x}}{V_{N_c}}, \quad (4.37)$$

т. е. разность изменений свободной энергии определяется из отношения исправленных объемов удерживания исследуемого вещества и стандарта (в нашем случае – углеводород). С другой стороны, по физическому смыслу $\delta(\Delta G)$ в индексах Ковача – не что иное, как вклад свободной молярной энергии специфического растворения молекул адсорбата в общую энергию растворения молекул:

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_{ns}, \quad (4.38)$$

где ΔG_s – вклад свободной молярной энергии в специфические и неспецифические взаимодействия, то есть в данном случае понятие «селективность» фазы к разным классам соединений совпадает с понятием «специфичность» при условии, что понятие «специфичность» мы вкладываем во все типы взаимодействий, кроме «неспецифичных», обусловленных взаимодействием углеводорода с исследуемой фазой. В знаменателе (4.36) $\ln \frac{V_{N_{c+1}}}{V_{N_c}}$ – инкремент $\delta(\Delta G)$ изменения свободной энергии растворения метиленовых группировок:

$$\delta\Delta G_{st} = -RT \ln \frac{V_{N_{c+1}}}{V_{N_c}}, \quad (4.39)$$

где ΔG_{st} – свободная молярная энергия растворения стандарта в неподвижной фазе. Так как стандартом служит н-углеводород, то $\delta\Delta G_{st} = \Delta G_{CH_2}$. По физическому смыслу этот инкремент характеризует энергию дисперсионных взаимодействий. Таким образом, уже из индекса Ковача следует, что числитель дроби в выражениях (4.33) и (4.36) несет в себе одновременно два признака: «избирательности» и «полярности». Что касается самой дроби в этих выражениях, то она представляет отношение двух признаков «полярности» к «неполярности», которые можно назвать, видимо, как некоторую условную степень «полярности» (α_p). То есть чем выше признак «полярности» фазы, тем выше и степень «полярности». В данных определениях мы будем пользоваться термином «признак», поскольку понятия «полярность» и «неполярность» пока еще не определены. Если обратиться к выражениям (4.33) и (4.36), то ΔI будет представлять уже некоторую разность степеней условной «полярности» исследуемой полярной фазы и стандартной неполярной:

$$\Delta I = \Delta\alpha_p = \alpha_{p_x} - \alpha_{p_{st}}, \quad (4.40)$$

где α_{p_x} – степень условной «полярности» исследуемой фазы, а $\alpha_{p_{st}}$ – степень условной «полярности» углеводородной (стандартной) фазы. Возможно, что разность ΔI и можно назвать просто некоторой условной «полярностью», но с серьезными оговорками. Заметим, что рассуждения относительно «полярности» и «неполярности» фаз справедливы только для случая констант Ковача и Роршнайдера, где в качестве молекулярного стандарта выбраны нормальные углеводороды с тем числом углеродных атомов, что и в исследуемой молекуле адсорбата. При переходе к другим стандартам, например к бензолу, появляется совсем другой физический смысл. Понятие «избирательность» в том виде, как она записана в выражении (4.37), естественно, сохраняется. Приведенные выше рассуждения о константах Ковача и Роршнайдера можно распространить и на адсорбцию в системе «газ – твердое тело» с той разницей, что там речь пойдет уже не о растворении, а об адсорбции молекулярных зондов (тестов) на твердой поверхности. Можно, конечно, вводить поправки на температуру, плотность, размер поверхности и т. д., но это тема особого разговора.

Резюмируя наш краткий анализ констант в методах Ковача и Рошнай-дера – Мак-Рейнольдса, приходим к выводу, что сама идея методов безусловно прогрессивна, так как были выполнены попытки по разделению

дисперсионных вкладов (неполярных) и функционально-структурных (полярных) вкладов свободной энергии в общей свободной энергии растворения в неподвижных фазах и в общей свободной энергии адсорбции на твердой поверхности (носителях). Это стимулировало многих исследователей к проведению огромного эксперимента. К настоящему времени по индексам Ковача проклассифицировано большинство известных фаз, применяемых в газожидкостной хроматографии, а по константам Роршнайде-ра – более 250 неподвижных фаз относительно органических тестов донорно-акцепторного типа. Следует отметить исключительную плодотворность применения тестов с типичными электроно-протонодонорными и акцепторными свойствами. Однако неопределенность в трактовке понятия «полярность фаз», недостаточная термодинамическая обоснованность этой важной характеристики снижает ряд достоинств метода констант Роршнайде-ра и требует его доработки.

4.6. Адсорбционно-термодинамический метод исследования полярности адсорбентов, носителей, катализаторов

В предлагаемом методе мы будем придерживаться следующих понятий и классификаций:

- полярность – термодинамическая характеристика подвижных и неподвижных фаз;

- количественной мерой полярности является потенциальная энергия межчастичных взаимодействий, от которой зависят термодинамические параметры: свободная молярная энергия и молярная энтальпия;

- полярность среды определяется суммой энергий взаимодействия постоянных и индуцированных дипольных молекул и энергии переноса заряда между звеньями молекул;

- неспецифические межчастичные взаимодействия определяются только дисперсионной составляющей энергии и непосредственно связаны с поляризуемостью молекул и их фрагментов;

- специфические межчастичные взаимодействия складываются из энергии, вызванной электростатическим ориентационным, электростатическим индукционным (частично) и донорно-акцепторным вкладами, а также водородной связью;

- полярность и специфичность – понятия идентичные.

Как следует из приведенного выше анализа полярности неподвижных фаз и адсорбентов, в задачу адсорбционно-термодинамического метода

исследования полярности (АТМИП) фаз прежде всего входит разделение неспецифических вкладов межчастичных взаимодействий в общей энергии взаимодействия, а в конечном итоге определение полярности адсорбционной поверхности и типа специфического взаимодействия. Поскольку энергия неспецифических взаимодействий зависит только от поляризуемости молекул или их фрагментов, то еще раз остановимся на этой характеристике уравнений (4.6)–(4.8). Следовательно, дисперсионная составляющая энергии межмолекулярного взаимодействия возникает при взаимодействиях «диполь – индуцированный диполь» и «индуцированный диполь – индуцированный диполь», т. е. между полярной и неполярной или неполярной и неполярной молекулами.

Средняя энергия взаимодействия для двух молекул – полярной и неполярной – равна [15]

$$E(r) = -2 \frac{\mu_1^2}{16\pi^2 \varepsilon_0} \frac{\alpha_2}{r^6}, \quad (4.41)$$

где μ_1 – постоянный дипольный момент молекулы 1; α_2 – поляризуемость молекулы 2.

Для чисто дисперсионных взаимодействий приемлемо приближение Лондона:

$$E(r) \cong - \left(\frac{1}{4\pi} \right)^2 \frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}, \quad (4.42)$$

где I_1 и I_2 – потенциалы ионизации двух молекул, а α_1 и α_2 – соответствующие поляризуемости. Формула (4.42) применима так же и при взаимодействии между поляризуемыми полярными молекулами. То есть мы видим, что дисперсионную составляющую в реальной системе «адсорбент – адсорбат» прямыми расчетами получить практически невозможно. Следовательно, остается один путь – приближенный эмпирический. Обнадеживающий фактор в этом случае – поляризуемость как основной чувствительный индикатор дисперсионной составляющей. Несмотря на то, что при адсорбции статическая поляризуемость отдельных молекул может изменяться, это не является препятствием к принятию этой характеристики за основу при определении доли неспецифических взаимодействий в общей энергии, поскольку усредненная по объему поляризуемость не сильно отличается от статической [22]. В методе Ковача и Роршнайдера дисперсионную составляющую получают простым вычитанием суммы инкрементов объема удерживания или свободной молярной энергии, приходящейся на метиленовую группировку ($\Delta \ln V_{\text{CH}_2}$ или ΔG_{CH_2}) в молекуле парафинового углеводорода (*st*) с числом углеродных атомов, равным та-

кому же *числу* углеродных атомов, что и в молекуле теста-адсорбата. Такое формальное вычитание в принципе неверно, так как считается, что углеводородные связи в полярных и неполярных молекулах равноценны, а это конечно же не так. Простейшим примером может быть сравнение поляризуемостей молекул с одинаковым числом углеродных атомов бензола, циклогексана и н-гексана, у которых α соответственно равны 10,4; 10,9 и 11,9. Учитывая, что инкременты дисперсионных взаимодействий для различных по природе молекул-адсорбатов на одной и той же поверхности будут различными, в АТМИП предлагается сравнивать энергии адсорбции полярных и неполярных адсорбатов при строго фиксированных значениях поляризуемости. Для этого необходимо строить зависимости энергетических характеристик адсорбции ΔG или ΔH молекул парафиновых углеводородов не от числа углеродных атомов, а от значений поляризуемости, т. е. $\Delta G^{ns} = f(\alpha)$ или $\Delta H^{ns} = f(\alpha)$.

Индекс «*ns*» относится к парафиновому углеводороду и означает специфические взаимодействия. Тогда, выбрав в гомологическом ряду алифатических углеводородов для проведения эксперимента углеводорода, например пентан, гексан, гептан, следует провести определения адсорбционных характеристик ($V_{уд}$, ΔH , ΔG , K_p и т. д) и построить зависимость любой из выбранных энергетических характеристик от поляризуемости молекул н-углеводородов. Как правило, для большинства твердых поверхностей эта зависимость линейная. При оценке полярности исследуемой фазы следует пользоваться дифференциальными молярными энтальпиями адсорбции (теплотами адсорбции), так как именно эти величины определяют значение потенциальной энергии взаимодействия молекул и являются самым чувствительным индикатором на энергетические центры поверхности. Через дифференцированные теплоты адсорбции зависимость $q^{ns}(\alpha)$ будет иметь вид

$$q^{ns} = q_0^{ns} + k\alpha, \quad (4.43)$$

где q^{ns} – «чистая» дифференциальная молярная теплота адсорбции, q_0^{ns} – дифференциальная теплота адсорбции, отнесенная к нулевой поляризуемости и k – инкремент дифференциальной теплоты, т. е. теплоты неспецифических (дисперсионных) взаимодействий.

Для количественной оценки полярности адсорбента выберем некоторую усредненную физическую величину P , определяемую дифференциальными теплотами адсорбции специфических взаимодействий полярных органических молекул (тест-адсорбатов) на исследуемой поверхности. Как и в методе констант Роршайндера, возьмем бензол (*bz*), этанол (*et*), метилэтилкетон (*mk*), нитрометан (*nm*) и пиридин (*py*) по принципу соот-

ветственно: донор электронов, донор протонов, ориентационные взаимодействия, акцептор электронов, акцептор протонов. А также пентан, гексан и гептан для оценки дисперсионных взаимодействий. Тогда усредненная полярность исследуемой фазы

$$P = \frac{q_{bz}^s + q_{et}^s + q_{mk}^s + q_{nm}^s + q_{py}^s}{5}. \quad (4.44)$$

Измерив теплоты адсорбции тест-адсорбатов на поверхности, теплоты специфических взаимодействий легко определять графическим, компьютерным способом либо из уравнения (4.43). Для этого, зная статистическую поляризуемость любой из полярных молекул-адсорбатов, находим по уравнению (4.43) соответствующую поляризуемости теплоту неспецифической адсорбции (q^{ns}). Вычитая из дифференциальной теплоты адсорбции (q) полярных молекул соответствующие теплоты адсорбции гипотетических неполярных молекул, найдем теплоты адсорбции специфических взаимодействий:

$$q^s = q - q^{ns}, \quad (4.45)$$

где q – экспериментально измеренная «чистая» дифференциальная теплота адсорбции полярных молекул-адсорбатов.

Величины P и $q_{bz}^s + q_{et}^s + q_{mk}^s + q_{nm}^s + q_{py}^s$ в уравнении (4.44), согласно данным нами определениям полярности и селективности, будут представлять соответственно усредненную полярность (селективность) и полярность (селективность) по отдельно выбранным тестам-адсорбатам.

Таким образом, задача определения полярности адсорбента сводится к определению дифференциальных теплот адсорбции полярных и неполярных молекул – адсорбатов. Практически для определения q^s по уравнению (4.45) как минимум необходимо иметь 3 молекулярных зонда: одну молекулу полярного вещества (в нашей серии их пять) и две молекулы парафиновых углеводородов, желательно (но не обязательно) соседей в гомологическом ряду. Имея же полный набор молекулярных адсорбатов донорно-акцепторного типа (пять полярных и три неполярных), мы получим богатейшую информацию о природе поверхности исследуемых адсорбентов, носителей, катализаторов, включая среднюю полярность, полярность по отдельным типам донорно-акцепторного взаимодействия, селективность, степень специфичности или неспецифичности. Эту информацию можно значительно расширить, если дополнительно привлечь эмпирические донорные и акцепторные числа молекулярных зондов DN и AN как количественной меры их донорной акцепторной способности. Предлагаемый АТМИП универсален и может применяться в различных сочетаниях с

любыми физическими и физико-химическими методами – ИКС, ЯМР, ЯКР, электропроводности, дающими дополнительную информацию о природе поверхности.

Важным остается вопрос, какими термодинамическими величинами при исследовании перечисленных выше свойств следует пользоваться в каждом конкретном случае. Универсального рецепта нет. Однако общие рекомендации ясны, и они вытекают как из практики исследований поверхностей и процессов на них протекающих, так и из общего термодинамического анализа уравнений (4.21)–(4.26).

При исследовании:

- активных центров поверхности очевидно следует пользоваться величинами дифференциальной молярной энтальпии (теплоты) адсорбции, а точнее, их начальным «чистым» значением;

- природы поверхности $\bar{P}, \alpha_{AN}, \alpha_{DN}, \beta$ разумно использовать дифференциальные молярные значения ΔH и ΔG , полученные при различных заполнениях поверхности (стандартное заполнение равно 0,5 θ);

- природы поверхности в сочетании с другими методами, например адсорбционно-ИК-спектроскопическим, также наиболее информативны дифференциальные молярные ΔH , но при этом степени заполнения поверхности при измерении величины адсорбции и частоты ИК-поглощения адсорбционной молекулы должны быть согласованы;

- полярности и селективности неподвижных жидких фаз необходимо сочетание величин ΔS и ΔH , так как энтропийный фактор может полностью исказить реальную картину природы исследуемого объекта.

Такие рекомендации сами по себе тривиальны, как и то, что наиболее полную информацию мы получим, когда будем иметь полный набор термодинамических величин (ΔG , ΔS , ΔH и C_m) или, если не полный, хотя бы их основной набор (ΔG , ΔS , ΔH). Получение полного и даже неполного набора термодинамических величин составляет значительную экспериментальную трудность. Известным простейшим путем получения ΔH является исследование температурной зависимости какого-либо свойства системы. Калориметрический метод – идеальный метод получения ΔH и C_m как самый надежный, но, к сожалению, один из самых трудоемких и длительных. К экспрессным методам можно отнести газохроматографический. Однако для получения температурной зависимости, например адсорбции, требуется как минимум две изотермы. В настоящей работе предложен самый экспрессный расчетный путь получения не только ΔH , но всего набора термодинамических величин по единственной изотерме адсорбции (гл. 3).

Термодинамическая характеристика (полярность поверхности стационарной фазы и ее количественная характеристика) полезна при сопоставле-

нии разных по природе и происхождению твердофазных объектов. Однако можно ожидать, что для ряда исследуемых объектов величины усредненной полярности могут оказаться недостаточно чувствительными характеристиками в результате действия компенсационного эффекта, обусловленного контрастностью донорно-акцепторных свойств самих молекулярных тестов. Поскольку в рассматриваемом методе молекулярные тесты выбраны по контрастному донорно-акцепторному признаку, логично ввести сравнительную оценку полярности-неполярности адсорбента, а также сродства поверхности к электрону или протону по отдельным адсорбатам. Например, нитрометан – акцептор пары электронов как типичный электрофил будет являться индикатором нуклеофильности поверхности, а диэтиловый эфир – донор пары электронов (нуклеофил) будет выступать в роли индикатора электрофильности поверхности. Аналогично можно рассматривать пару пиридин – этанол, но здесь, кроме электрофильности-нуклеофильности поверхности, можно оценить еще и сродство поверхности к протону. Если же принять во внимание донорные (DN) и акцепторные (AN) числа всех пяти адсорбатов, то, найдя соответствующие поправочные коэффициенты для специфических теплот по этим адсорбатам, можно определить общую степень электрофильности (нуклеофильности) поверхности.

Введем определения и формулы:

$$\beta_i = \frac{q_i^s}{\sum_i q_i^s}, \quad (4.46)$$

β_i – долевым вклад i -го полярного адсорбата в общую (усредненную) полярность фазы;

$$\alpha_p^{(1)} = \frac{q_i^s}{q_i}, \quad (4.47)$$

$\alpha_p^{(1)}$ – степень полярности по i -му адсорбату, $\frac{q_i^s}{q_i}$ – соответственно специфическая и общая теплоты адсорбции;

$$\alpha_{ap}^{(1)} = \frac{q_i^{ns}}{q_i}, \quad (4.48)$$

$\alpha_{ap}^{(1)}$ – степень аполярности по i -му адсорбату (q_i^{ns} – теплота дисперсионных взаимодействий);

$$\alpha_{AN}^{(2)} = \frac{q_{det}^s}{q_{nm}^s + q_{det}^s}, \quad (4.49)$$

$\alpha_{AN}^{(2)}$ – электроноакцепторная способность поверхности (степень электрофильности поверхности);

$$\alpha_{DN}^{(2)} = \frac{q_{nm}^s}{q_{nm}^s + q_{det}^s}, \quad (4.50)$$

$\alpha_{DN}^{(2)}$ – электронодонорная способность поверхности (степень нуклеофильности поверхности); q_{nm}^s и q_{det}^s – специфические теплоты адсорбции по этиловому эфиру и нитрометану;

$$\alpha_{AP}^{(2)} = \frac{q_{et}^s}{q_{py}^s + q_{et}^s}, \quad (4.51)$$

$\alpha_{AP}^{(2)}$ – протонаакцепторная способность поверхности;

$$\alpha_{DP}^{(2)} = \frac{q_{py}^s}{q_{py}^s + q_{et}^s}, \quad (4.52)$$

$\alpha_{DP}^{(2)}$ – протонодонорная способность поверхности, q_{py}^s и q_{et}^s – специфические теплоты адсорбции пиридина и этанола соответственно;

$$\alpha_{AN}^{(5)} = \frac{0,83q_{det}^s + 0,12q_{nm}^s + 0,64q_{mk}^s + 0,70q_{py}^s + 0,34q_{et}^s}{\sum_{i=1}^5 q_i^s}, \quad (4.53)$$

$$\alpha_{DN}^{(5)} = \frac{0,17q_{det}^s + 0,88q_{nm}^s + 0,36q_{mk}^s + 0,30q_{py}^s + 0,66q_{et}^s}{\sum_{i=1}^5 q_i^s}, \quad (4.54)$$

$\alpha_{AN}^{(5)}$ и $\alpha_{DN}^{(5)}$ – электроноакцепторная и электронодонорная способность поверхности по пяти адсорбатам.

В приведенных формулах оценки природы поверхности по «1», «2» и «5» адсорбатам сумма:

$$\sum_i \beta_i = 1; \quad \alpha_p^{(1)} + \alpha_{ap}^{(1)} = 1; \quad \alpha_{AN}^{(2)} + \alpha_{DN}^{(2)} = 1; \quad \alpha_{AP}^{(2)} + \alpha_{DP}^{(2)} = 1; \\ \alpha_{AN}^{(5)} + \alpha_{DN}^{(5)} = 1. \quad (4.55)$$

Как видим из (4.55), в любой паре рассматриваемых характеристик достаточно рассчитать только одну из них.

Таким образом, АТМИП, включающий в себя определение специфических и неспецифических теплот адсорбции, условной усредненной полярности, степени полярности по отдельным адсорбатам и степени электроно(протоно)-донорно-акцепторной способности поверхности, можно отнести к универсальным и информативным методам исследования поверхностей.

4.7. Выявление корреляционных закономерностей в гетерогенных процессах адсорбционно-термодинамическим методом исследования поверхностей (АТМИП)

К важнейшим гетерогенным процессам относится твердофазный гетерогенный катализ, развивающийся по двум основным направлениям: кислотно-основной и окислительно-восстановительный. Кислотно-основному катализу присущ переход электронных пар между реагентом и функциональными группами поверхности катализатора, а для окислительно-восстановительного катализа характерен переход одиночных электронов. Соответственно, выбор катализаторов для этих процессов принципиально разный. Кроме того, в последние годы интенсивно исследуются и применяются на практике биополимеры растительного и животного происхождения как объекты многих гетерогенных процессов.

На примере двух типов катализаторов – цеолитов (кислотно-основной катализ) и оксидов металлов переходной валентности (окислительно-восстановительный катализ), а также одного из компонентов растительного сырья – порошкообразных лигносульфонатов попытаемся провести оценку природы их поверхностей с помощью АТМИП.

4.7.1. Адсорбционно-термодинамическая характеристика поверхности цеолитов

Наиболее широко исследуемым в настоящее время классом кислотных катализаторов являются цеолиты. В монографиях Д. Брека [126], К. Танабе [127], П. Якобса [128], Е. Паукштиса [56] и ряде крупных обзоров [129, 130] обсуждаются многочисленные данные по изучению кислотных свойств цеолитов различными методами, среди которых по своей корректности и информативности доминируют два: ИК-спектроскопия адсорбированных молекул и адсорбционная калориметрия. По современным устоявшимся представлениям протонная кислотность цеолитов обусловлена изоморфным замещением атомов кремния на атомы алюминия в кислородных тетраэдрах кристаллической решетки. Протон, необходимый для компенсации отрицательного заряда, локализуется на мостиковом кислороде (бренстедовская кислотность).

Эта схема характерна для цеолитов с «идеальной» структурой. Однако в процессе дегидроксилирования возникают дефекты, называемые центрами Льюиса. Льюисовский центр будет представлен либо катионом алюминия, либо кремния в трехкоординированном состоянии. Эти две схемы образования кислотных бренстедовских и льюисовских центров являются

упрощенными и могут быть значительно усложнены, если предположить, например, что при дегидроксилировании происходит попарное извлечение алюминия из каркаса цеолита, сопровождающееся перестройкой структуры. Многообразие одновременно присутствующих на поверхности цеолитов центров создало настоящую проблему в выборе методов селективного исследования их свойств. История исследования кислотно-основных свойств цеолитов интересна и поучительна с точки зрения выбора методов исследований. Например, методы прямого наблюдения поверхностных центров [69] с позиций кислотно-основных взаимодействий оказались неэффективными, поскольку кислотно-основные свойства проявляются именно во взаимодействии. Решить проблему «в лоб» методом индикаторов [127] также не удалось. И только применение молекулярных зондов кислотно-основного типа позволило достаточно надежно идентифицировать поверхностные центры цеолитов. Хотя и здесь путь был не простой, в особенности при идентификации льюисовских центров. В настоящее время стандартным «жестким» основанием признан пиридин, а «мягким» основанием – оксид углерода. В первом случае критерием присутствия протонных центров является протонирование пиридина, а во втором – координирование молекулы малого размера с простой спектральной картиной на сложном катионе.

Адсорбционный и калориметрический методы, в отличие от других, силу кислотных центров характеризуют термодинамически. Е. Паукштис и Э. Юрченко [131], детально проанализировавшие шкалы P_A для взаимодействия кислот и оснований в растворах, пришли к выводу, что при оценке «силы» твердых кислот и оснований следует пользоваться термодинамической шкалой.

Как бы в подтверждение мнения авторов [131] об универсальности термодинамической шкалы нами для характеристики цеолитов применен АТМИП. Следует отметить, что исследованию свойств цеолитов адсорбционно-калориметрическими методами посвящено большое число работ отечественных [132–136] и зарубежных [137–139] ученых. Поэтому исследуемые автором работы о цеолитах следует рассматривать лишь как объект для приложения АТМИП.

Нами выбраны классические по меркам большинства исследователей, цеолиты: NaX, NaY, монтмориллонит, силикалит, H₂CBM, H₂CBK и LaH₂CBM.

В табл. 4.1 сведены экспериментальные и расчетные адсорбционно-термодинамические характеристики цеолитов. Анализ экспериментально полученных общих значений теплот (q) и расчетных специфических теплот адсорбции (q^s), а также данные по условной полярности поверхности (P) этих цеолитов говорят о том, что выбранные цеолиты можно в строгой последовательности располагать в соответствующие ряды. Например,

Адсорбционно-термодинамическая характеристика

№ п/п	Цеолиты	Уравнения аппроксимации неспецифических теплот адсорбции	Общие и специфические теплоты адсорбции, кДж/моль										
			<i>py</i>		<i>det</i>		<i>mk</i>		<i>et</i>		<i>nm</i>		\bar{P}
			<i>q</i>	<i>q^s</i>	<i>q</i>	<i>q^s</i>	<i>q</i>	<i>q^s</i>	<i>q</i>	<i>q^s</i>	<i>q</i>	<i>q^s</i>	
1	LaHЦВМ	$q^{ns} = 12,5 + 4,88\alpha$	156	89	95	34	90	37	106	66	70	22	49,6
2	HЦВК	$q^{ns} = 1,5 + 4,59\alpha$	148	87	88	32	84	35	104	68	68	25	49,4
3	HЦВМ	$q^{ns} = 8,0 + 4,48\alpha$	140	82	82	29	77	32	103	70	67	67	48,0
4	Силикалит	$q^{ns} = 9,5 + 4,22\alpha$	131	75	80	26	72	27	108	75	65	32	47,0
5	Монтмориллонит	$q^{ns} = 4,75 + 3,29\alpha$	115	74	61	23	56	24	99	76	63	35	46,4
6	NaX	$q^{ns} = 5,7 + 3,71\alpha$	114	73	63	20	54	23	103	76	68	36	45,6
7	NaY	$q^{ns} = 5,7 + 3,41\alpha$	115	71	58	18	55	22	104	79	70	40	46,0

по парам адсорбатов: *py*–*et* и *det*–*nm*, где хорошо видно, как меняются кислотные и основные свойства цеолитов. С учетом общей полярности кислотность рассматриваемых цеолитов растет в такой последовательности: Na_x, Na_y, монтмориллонит, силикалит, HЦВМ, HЦВК, LaHЦВМ.

То есть из представленных цеолитов самым кислым можно считать частично замещенный на лантан протонированный высокомолекулярный цеолит. Кстати, это подтверждают и ИК-спектроскопические исследования этой формы цеолита по «жесткому» (*py*) и «мягкому» (*co*) спектральным зондам, проведенные в лаборатории адсорбции и катализаторов ИОНХ АН РБ [140, 141]. Расчеты дативных свойств цеолитов и долевых вкладов теплот адсорбции в полярность адсорбентов подтверждают этот же характер изменения кислотно-основных свойств цеолитов. Если рассматривать каждый из молекулярных тестов индивидуально, то по величинам β хорошо видно, что пиридин и этанол по отношению к цеолитам можно соответственно рассматривать как «жесткие» кислоту и основание, диэтиловый эфир и метилэтилкетон как более «мягкое» основание, а нитрометан – достаточно «мягкую» кислоту.

Неспецифические (дисперсионные) взаимодействия, определяемые адсорбционными взаимодействиями «цеолит – молекула н-углеводорода», иллюстрируют зависимости теплот адсорбции от поляризуемости (рис. 4.1). Обычно исследователи строят зависимости теплоты адсорбции от числа углеродных атомов (*n*) в молекуле углеводорода и ограничиваются определением инкремента теплоты на метиленовую группировку (*k*). Немногие из

Таблица 4.1

поверхности цеолитов

Дативные свойства цеолитов						Долевой вклад теплоты адсорбата в полярность фазы				
α_{AN}^2	α_{DN}^2	α_{AP}^2	α_{DP}^2	α_{AN}^2	α_{DN}^2	β_{py}	β_{det}	β_{mk}	β_{et}	β_{nm}
0,574	0,426	0,393	0,607	0,572	0,428	0,359	0,137	0,149	0,266	0,089
0,561	0,439	0,439	0,561	0,560	0,440	0,352	0,130	0,142	0,275	0,101
0,539	0,461	0,482	0,518	0,547	0,453	0,342	0,121	0,133	0,292	0,113
0,500	0,500	0,552	0,448	0,523	0,477	0,319	9,111	0,115	0,319	0,136
0,493	0,507	0,613	0,397	0,511	0,489	0,319	0,099	0,103	0,328	0,151
0,490	0,510	0,663	0,357	0,503	0,497	0,320	0,088	0,101	0,333	0,158
0,473	0,527	0,680	0,310	0,489	0,511	0,309	0,078	0,096	0,343	0,174

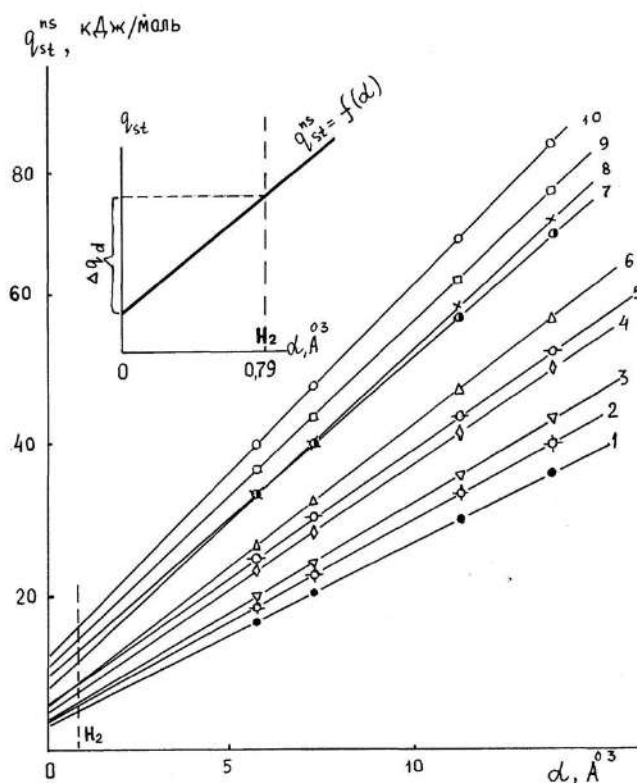


Рис. 4.1. Зависимость теплот неспецифических взаимодействий (q^{ns}) от поляризуемости углеводов (α)

них пытались прояснить физический смысл нулевого члена в линейном уравнении регрессии $NaX, NaY \quad q = q_0^1 + kn$ [142]. А. Исирикян [143] совершенно справедливо относит для того же гомологического ряда молекул н-углеводородов значения q_0 к двум атомам водорода, но интерпретирует физический смысл через «адитивность теплот адсорбции», которая имеет к этому, видимо, косвенное отношение. Если обратиться к зависимости в форме $q_{st} = f(\alpha)$ (рис. 4.1), то здесь уже не интуитивно [143], а наглядно видно, что q_0^1 , получаемая из регрессионного уравнения по зависимости $q = f(n)$ не совпадает с нулевым значением q_0 , определяемым из $q = f(\alpha)$, и отличается от него на некоторую величину Δq_d , отсекаемую на графике $q = f(\alpha)$ значением поляризуемости (0,79 Å) двух атомов водорода (см. укрупненный фрагмент графика).

В общем случае поляризуемость молекул адсорбатов определяется силой, с которой ядерные заряды контролируют движение электронов и препятствуют искажению их распределения в атоме приложенным полем. Поэтому в исследуемом ряду углеводородов с уменьшением числа CH_2 -групп в молекулах контроль электронов зарядом атомных ядер ужесточается, поляризуемость соответственно уменьшается, как и величины теплот адсорбции. В отсутствии адсорбата на поверхности цеолита (для $\alpha = 0$) значение q_0 в корреляционном соотношении $q = f(\alpha)$ будет определяться поверхностной энергией молекул твердого тела, т. е. сугубо природой поверхности твердого тела.

Таким образом, q_0 по физическому смыслу является молярной теплотой межчастичных нормальных и тангенциальных взаимодействий частиц поверхности твердого тела. Получаемая таким способом q_0 может служить исходной (отправной) характеристикой для расчетов потенциальной энергии частиц в поверхностном слое адсорбентов, катализаторов и любых других материалов, включая наноматериалы, при моделировании адсорбции в этих пористых системах.

4.7.2. Общие корреляционные зависимости при исследовании термодинамики и кинетики гетерогенного катализа

В основе установления корреляционных зависимостей в гетерогенном катализе лежит принцип энергетического соответствия, который подтвержден многочисленными экспериментами, проводимыми до настоящего времени. Детально эти вопросы рассматриваются, например, в монографиях [90–94]. Прогнозирование скоростей химических реакций по методу линейных корреляций особенно широко применяют в органической хи-

мии [93]. Обосновывается этот метод рядом теоретических предположений под общим, так называемым, принципом линейных соотношений свободных энергий (ЛССЭ) или энтальпий (ЛСЭ). В самом общем виде принцип ЛССЭ подразумевает существование линейных корреляций между термодинамическими величинами (ΔG , ΔH , ΔS), характеризующими систему, и константой скорости (K_c) реакции. В монографии [92] говорится, что такой подход близок к термодинамическому, т. е. не требует детального выяснения механизма процесса. В гетерогенном катализе выяснить детальный механизм реакции почти невозможно даже для самых простых реакций. Поэтому полуэмпирический принцип ЛССЭ является одним из самых реальных подходов в прогнозировании каталитических реакций. Понятно, что рассмотрение даже самых неожиданных корреляций между термодинамическими характеристиками и кинетическими параметрами каталитического процесса служит лишь средством его приближенной оценки.

Связь между кинетическими параметрами (энергией активации), как правило, записывают в виде линейного соотношения Бренстеда – Поляни:

$$E = E_0 \pm \alpha q; \quad \Delta E = \pm \alpha \Delta q. \quad (4.56)$$

Н.Н. Семенов [94], Г.К. Боресков [91] и другие неоднократно указывали на фундаментальность этого соотношения для химической кинетики и на его ограниченность пределами отдельных групп реакций и катализаторов. И тем не менее, оно является пока основным средством предвидения скорости гетерогенной реакции.

Из других линейных соотношений часто рассматриваются такие, как компенсационный эффект, правило Поляни – Хориути – Эванса, правило заместителей Гаммета [72, 95], в котором используется неисчислимо количество констант (Дьюара, Тафта, Пальма, индуктивные константы, групповые рефракции, константы гидрофобности и многие другие).

Слегка отступая от традиционного подхода по установлению зависимостей адсорбционно-термодинамических свойств и кинетических параметров каталитических систем, где в качестве молекул-адсорбатов берутся только участники гетерогенной реакции, нами будут рассматриваться корреляции термодинамических характеристик молекул донорно-акцепторного типа, не обязательно участников катализируемой реакции с кинетическими параметрами (скоростью реакции и энергией активации), то есть, применяя АТМИП, мы будем идти более общим путем от исследования природы поверхности катализатора к исследованию каталитического процесса.

В нашей работе будет рассмотрен не общепринятый твердофазный катализ, например на оксидах металлов, а катализ расплавами оксидов металлов, основное преимущество которого – устранение «отравления» по-

верхности неподвижной фазы катализатора [81, 82]. Объектом рассмотрения является каталитическое окисление органических соединений в расплавленном катализаторе $K_2O-V_2O_5$. Но прежде чем перейти к рассмотрению и пониманию этого процесса, необходимо остановиться на свойствах самой системы $K_2O-V_2O_5$.

4.7.3. Поверхностные, объемные, адсорбционно-термодинамические и каталитические свойства расплава

Систему $K_2O-V_2O_5$ (получают смешением KVO_3 и V_2O_5) и реакции каталитического окисления алифатических спиртов будем рассматривать как модельные при установлении зависимостей «состав – свойство». Как уже указывалось, расплавы – новая область каталитического превращения органических и неорганических соединений.

Говоря о природе жидкого состояния, обычно имеют в виду, прежде всего, структуру, а затем свойства, зависящие от неё. Развитие теории жидкого состояния применительно к расплавленным солям и шлакам показывает, что их главные свойства (электропроводность, вязкость, диффузия, поверхностное натяжение, теплоты фазовых переходов и другие) характеризуются структурными особенностями даже в большей степени, чем свойствами и взаимодействием отдельных ионов [95, 96]. Поэтому изучению структурных особенностей расплавов отводится особая роль [75–89]. Как показали Блюм и Бокрис [98], для определения структуры расплавленного состояния необходимо знать:

- а) тип присутствующих в расплаве структурных элементов (ионы, молекулы, комплексные ионы и т. д.);
- б) природу «дырок» или вакансий в расплаве;
- в) функцию распределения относительных позиций структурных элементов и дырок;
- г) природу связей и сил, действующих между различными структурными элементами в расплаве.

Этих сведений достаточно для определения структуры как простых солей или оксидов, так и их смесей. Например, электропроводность с позиций структуры невозможно рассматривать без предположения о наличии вакансий в жидкости, так как поступательное движение становится возможным лишь в том случае, когда соседнее с данным ионом равновесное положение становится вакантным.

Для определения типа структурных элементов в расплаве используют либо дифракционные методы [97, 99, 100], либо математическую обработ-

ку некоторых наиболее характерных физико-химических свойств (например, вязкости и электропроводности), исходя из различных теорий жидкого состояния [96–98]. Исследования, проведенные с помощью рентгеноструктурного и нейтронографического методов, позволили установить, что при плавлении твердых веществ, ионных по своей природе, происходят сравнительно небольшие структурные изменения, затрагивающие две первые координационные сферы [98]. Было показано, что структура ионного расплава представляется как частично нарушенная модель структуры соответствующего твердого вещества. Различие между расплавом и ионной кристаллической структурой заключается в том, что при плавлении полностью исчезает дальний порядок решетки с одновременным увеличением молярного объема [98]. Ближний порядок сохраняется. Структура становится более рыхлой и в ней появляются «дырки» или вакантные места (преимущественно Шоттки). Понятия о вакансиях применительно к ионным жидкостям впервые ввел Я.И. Френкель в так называемой квазикристаллической теории или теории дырочного строения жидкости [146].

Позднее был предложен еще ряд моделей, с большим или меньшим приближением описывающих структуру расплавленного состояния [102–104].

4.7.4. Физико-химические особенности расплава $K_2O-V_2O_5$.

Установление корреляционных зависимостей между адсорбционно-термодинамическими и каталитическими свойствами системы $K_2O-V_2O_5$

К моменту исследования системы $K_2O-V_2O_5$ данные по поверхностным и объемным свойствам в литературе отсутствовали. Имелись лишь сведения о диаграмме состояния этой системы, записываемой как $KVO_3-V_2O_5$ [105, 106].

Мы исследовали плотность (ρ), поверхностное натяжение (σ), электропроводность (χ), вязкость (η) расплава $K_2O-V_2O_5$. На основе политерм этих свойств проведены расчеты значений поверхностных термодинамических характеристик, фюртовских дырок расплава, энергии активации вязкого течения и электропроводности расплавов, оценены размеры единиц вязкого течения и вычислены коэффициенты диффузии, определен тип проводимости и другие характеристики расплава. В исследовании особое внимание обращалось на методики эксперимента, подробное описание которых приведено автором в работе [80].

Результаты определения ρ , σ , χ , η в зависимости от состава, температуры и парциального давления кислорода (P_{O_2}) приведены в табл. 4.2, 4.3 и на рис. 4.2–4.6.

Таблица 4.2

**Политермы плотности и термические коэффициенты расширения расплава
KVO–V₂O₅**

Состав, мол. % V ₂ O ₅	$\rho = a - bT, \text{ г/см}^3$		Температурный интервал, °С	$\beta = \frac{\Delta V}{\Delta T} 10^{-3},$ см ³ /(моль·К)
	a	$b \cdot 10^4$		
0	2,515	2,22	550–1000	18,5
11,0	2,659	2,94	460–975	–
19,4	2,694	3,02	465–990	–
34,2	2,691	2,83	550–1010	–
46,3	2,682	2,67	570–980	–
64,0	2,677	2,57	600–955	–
81,0	2,688	2,60	600–1005	–
100	2,690	2,67	680–1000	30,0

Примечание. Коэффициенты термического расширения $\beta = \Delta V/\Delta T$ вычислены при 700 °С. Здесь ΔV – разность молярных объемов при заданной T и комнатной (25 °С)

Таблица 4.3

**Политермы поверхностного натяжения и температурные коэффициенты
KVO₃–V₂O₅**

Состав, мол. % V ₂ O ₅	$\sigma = \sigma_0 - \frac{\partial \sigma}{\partial T} T, \text{ мДж/м}^2$		Температурный интервал, °С
	σ_0	$\frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot 10^2$	
0	179,4	3,33	550–1000
11,0	154,2	3,00	460–975
19,4	142,2	2,80	465–990
34,2	127,4	2,43	550–1010
48,3	120,3	2,10	570–980
64,0	111,4	1,74	600–955
81,0	104,7	1,39	600–1005
100	100,5	1,18	680–1000

Рис. 4.2. Зависимость поверхностного натяжения (1) адсорбции Гиббса (2), внутренней поверхностной энергии (3), поверхностной энтропии (4), свободной поверхностной энергии (5) от состава расплава KVO_3 – V_2O_5 и отклонение молярного объема от аддитивности (6) при 700 °С

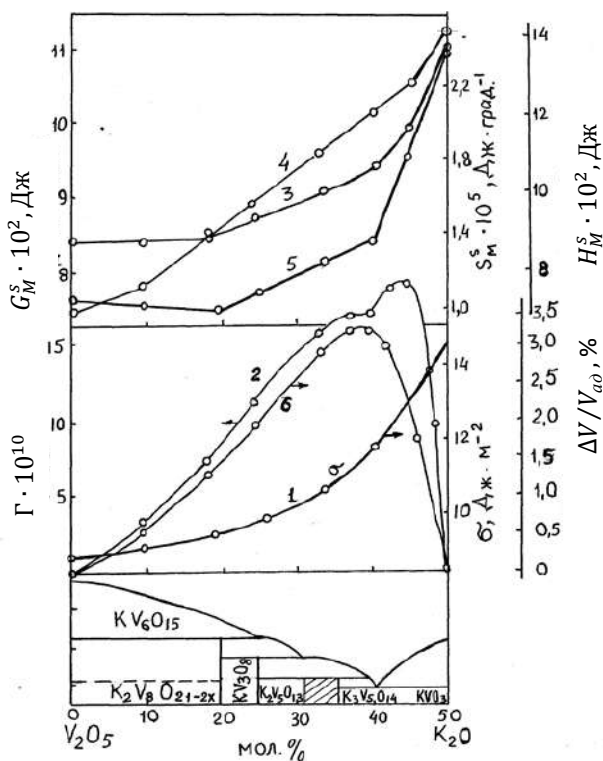
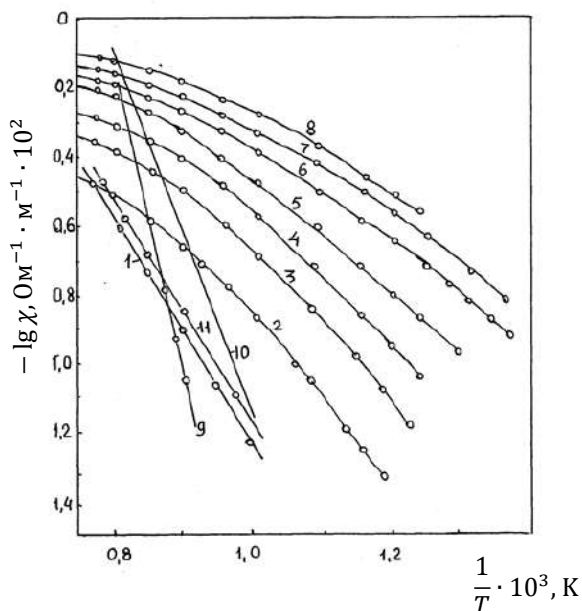


Рис. 4.3. Температурная зависимость удельной электропроводности расплавов в системе KVO_3 – V_2O_5 ($P_{O_2} = 1$ атм) : 1 – 100; 2 – 90,6; 3 – 82,0; 4 – 75,6; 5 – 66,8; 6 – 59,6; 7 – 55,4; 8 – 50 мол. % V_2O_5 ; 9, 10, 11 – 100 мол.% V_2O_5 соответственно по данным [97, 106, 109]



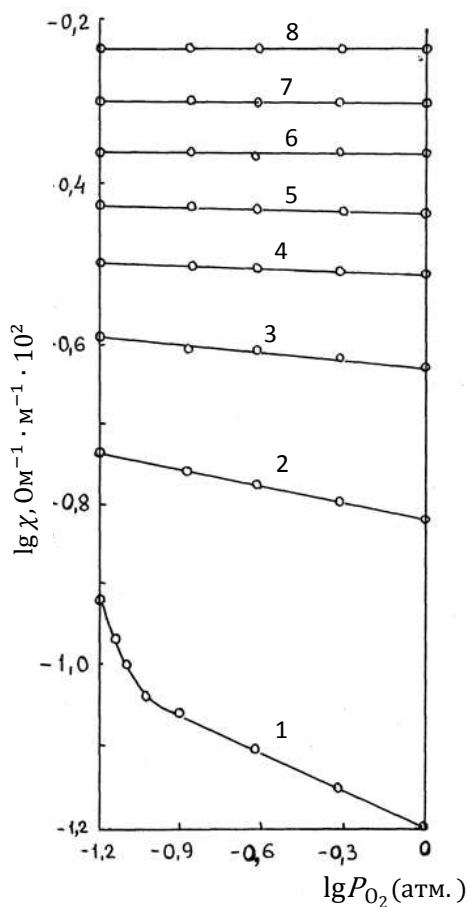


Рис. 4.4. Зависимость удельной электропроводности χ от парциального давления кислорода над расплавом $\text{KVO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ при 750°C : 1 – 100; 2 – 90,6; 3 – 82,0; 4 – 75,6; 5 – 66,8; 6 – 59,6; 7 – 55,4; 8 – 50 мол. % V_2O_5

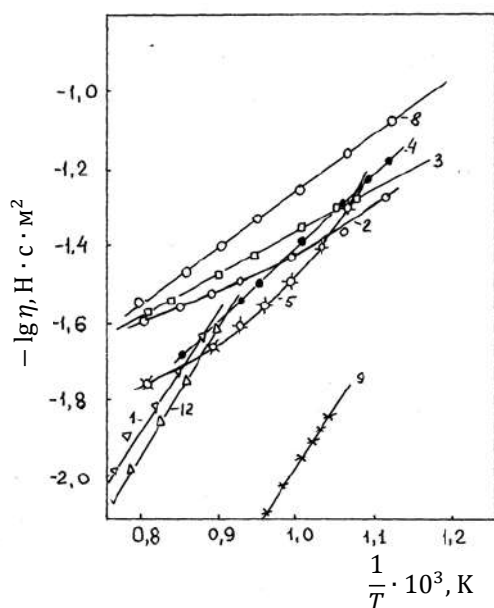
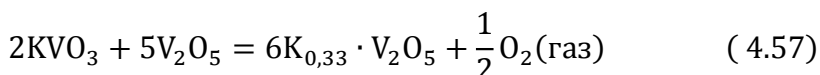


Рис. 4.5. Температурная зависимость вязкости расплавов в системе $\text{KVO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ ($P_{\text{O}_2} = 1$ атм.): 1 – 100; 2 – 90,6; 4 – 75,6; 5 – 66,8; 8 – 50 мол. % V_2O_5 ; 9 и 12 – 100% V_2O_5 соответственно по данным [109, 110]

Обсуждения результатов проведем путем сопоставления физико-химических свойств расплава $KVO_3-V_2O_5$ с диаграммой состояния.

В расплаве $KVO_3-V_2O_5$ в атмосфере кислорода во всем интервале составов обнаружено несколько поливанадатных фаз: $K_2O \cdot 5V_2O_5$; $K_2O \cdot 4V_2O_5$; $K_2O \cdot 3V_2O_5$; $3K_2O \cdot 5V_2O_5$ и $K_2O \cdot V_2O_5$ [150]. Наиболее устойчивы, по-видимому, соединения $K_2O \cdot 4V_2O_5$ и $K_2O \cdot V_2O_5$, плавящиеся конгруэнтно, хотя относительно первого из них мнения противоречивы [107–108]. Эти два соединения образуют эвтектику при 39 мол. % K_2O с температурой плавления 390 °С.

В системе при потере части кислорода, например, по реакции



образуются ванадиевые бронзы. По данным [150], в исследованной области составов имеются два химических соединения, содержащих четырехвалентный ванадий: $K_{0,33}V_2O_5$ и $KV_4O_{10,5-x}$. Концентрация V_2O_4 в последнем может достигать 2,05 %.

На рис. 4.2 с диаграммой плавкости $KVO-V_2O_5$ сопоставлены изотермы молярных объемов, поверхностного натяжения, адсорбции Гиббса и термодинамических величин, отнесенных к сфере молярного объема расплавов в координатах «свойство – состав» (в пересчете на мол. % K_2O). Расчет площади сферы 1 моля расплава определяется по формуле

$$S_m = (36\pi)^{1/3} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3}, \quad (4.58)$$

где M – молярная масса; ρ – плотность расплава данного состава.

Во всем интервале концентраций в расплавах $K_2O-V_2O_5$ наблюдается отрицательное отклонение молярных объемов от аддитивности (кривая б), что, несомненно, указывает на более плотную упаковку частиц в бинарном расплаве. Максимальное отклонение (3,18 %) приходится на состав около 40 мол. % K_2O и соответствует эвтектической точке, образованной плавлением соединений $K_2O \cdot 4V_2O_5$; $K_2O \cdot V_2O_5$.

Известно, что если в бинарном растворе энергии взаимодействия отдельных пар частиц не слишком отличаются друг от друга, то молярный объем жидкости почти линейно меняется с составом. Аддитивность объема – один из признаков идеальности раствора. В нашем случае факт значительного отклонения от аддитивности указывает на то, что изучаемая система далека от идеальности.

По мнению О.А. Есина и П.В. Гельда [96], если взаимодействие разноименных частиц заметно превосходит таковое у одноименных, появля-

ются отрицательные отклонения молярных объемов. Следовательно, для нашего случая в расплаве $K_2O-V_2O_5$ отрицательные отклонения молярных объемов указывают на значительное взаимодействие между исходными компонентами расплава с образованием новых химических соединений (ванадатов или ванадиевых бронз), существование которых в диапазоне от 0 до 50 мол. % K_2O доказывалось многими авторами, исследовавшими диаграмму состояния $K_2O-V_2O_5$.

О структурных изменениях, происходящих в исследованных расплавах, говорят и коэффициенты термического расширения β (табл. 4.1). Для метаванадата ($K_2O \cdot V_2O_5$) β меньше, чем для пентаоксида ванадия. Такая закономерность легко объяснима, если считать V_2O_5 жидкостью, образованной обособленными квазимолекулярными группировками со слабыми связями между собой. Поэтому большое увеличение молярного объема с повышением температуры жидкой V_2O_5 и составов со значительным содержанием последней обусловлено не только растягиванием прочных связей внутри группировок, сколько увеличением расстояния между квазимолекулами.

Ход изотермы σ (рис. 4.2, кривая 1) свидетельствует о значительной адсорбции V_2O_5 в поверхностном слое, а также о том, что расплавленная V_2O_5 обладает поверхностной активностью.

Кривая адсорбции Гиббса носит экстремальный характер с размытым максимумом, захватывающим довольно широкий диапазон составов. Кривая самого максимума имеет точку перегиба, приходящуюся на состав 40 мол. % K_2O , и напоминает бимодальную функцию (т. е. с двумя максимумами). Такой характер кривой, вероятно, связан с уплотнениями частиц в расплаве, более всего проявляющимися как раз в области составов, охваченных максимумом адсорбции.

Рассчитанные значения поверхностной энтальпии H_M^S , поверхностной энтропии S_M^S и свободной энергии G_M^S , отнесенные к сферам молярных объемов (рис. 4.2, кривые 3, 4, 5), свидетельствуют об их структурной чувствительности. То, что изотерма поверхностной энтропии отклоняется от прямой, указывает на разупорядоченность частиц в поверхностном слое, связанную с поверхностной активностью V_2O_5 .

Составы с высоким содержанием V_2O_5 в расплаве значительно более упорядочены, чем составы с высоким содержанием K_2O . Изломы на кривой S_M^S и пологий ход кривой H_M^S показывают, что избыточная свободная энергия проявляет более ярко выраженную связь с максимумом адсорбции, чем избыточная внутренняя энергия поверхностного слоя. Однако наиболее резкое падение H_M^S для составов до 65 мол. % V_2O_5 по сравнению с расплавом, содержащим выше 65 мол. % V_2O_5 , также указывает на связь внутренней энергии поверхностного слоя с максимумом адсорбции. Кро-

ме того, характер изменения поверхностных термодинамических величин, отнесенных к сфере 1 моля, говорит о структурных изменениях в расплавах, связанных с возможным образованием группировок частиц, отличающихся по своим свойствам от исходных компонентов.

Достаточно сильное изменение в свойствах расплавов в зависимости от состава (значительное повышение σ и уменьшение β при добавлении K_2O) объясняется большим различием в строении расплавленных KVO_3 и V_2O_5 [96]. Калий относят к элементам-модификаторам, в оксидных системах он существует в виде простого катиона K^+ . Ванадий же склонен образовывать как сильную ковалентную, так и достаточно сильную ассоциативную связи. Объясняется это тем, что катион V^{5+} , обладая небольшим радиусом ($Z_{V^{5+2}} = 0,40 \text{ \AA}$, для иона $K^+ Z_K = 1,33 \text{ \AA}$) и большим зарядом, не может существовать в форме свободного катиона, а образует сложные анионы, возможно комплексные, так как расплав V_2O_5 относят к сложным ассоциированным жидкостям. К таковым, например, отнесены SiO_2 и B_2O_3 [96].

Сравнение обобщенных моментов для V^{5+} и K^+ ($M_{V^{5+}} = -12,5$; $M_{K^+} = -1,20$) показывает, что ввиду значительной величины обобщенного момента ванадий очень сильно поляризует анионы кислорода и образует замкнутые группировки, своеобразные квазимолекулы, связь которых между собой и другими катионами относительно слабая. Этим и обусловлены малые величины σ пентаоксида ванадия. Таким образом, при введении K_2O в расплав средние расстояния между ионами ванадия и кислорода претерпевают значительно меньшее изменение, чем между ионами K^+ и O^{2-} за счет более прочной связи $V-O$. При замене $V-O$ сочетанием $K-O-V$, возникающим при добавлении K_2O , энергии отдельных связей становятся различными. Связь $K-O$ как более слабая растянута, а связь $V-O$ сжата.

Из литературных источников [96, 105] известно, что в отличие от катионов-модификаторов K^+ , Ca^{2+} , M^{2+} и др. катионы ванадия сеткообразующие и существуют в оксидных расплавах в виде комплексных анионов, простейшие из которых представляют собой тетраэдры из кислородных анионов (VO_4^{3-}) с заключенными внутри них катионами. Следовательно, уменьшение β и увеличение σ при добавлении K_2O мы можем связать с комплексообразованием и более плотной упаковкой частиц, ведущей к уменьшению подвижности расплава по сравнению с чистой V_2O_5 , образующей отдельные замкнутые группировки.

В расплавах, состоящих из группировок в виде замкнутых, разветвленных или линейных цепочек, естественно ожидать образования микрополостей или вакансий, необходимых для перемещения тех или иных ионов. Исходя из дырочной модели строения жидкого электролита по Фюрту [111], с помощью определенных величин σ попытаемся прибли-

женно оценить средние размеры микрополостей (или дырок), соответствующих структурным единицам в расплаве. Средний объем фюртовской дырки определяется по формуле

$$V_q = 0,68 \left(\frac{kT}{\sigma} \right)^{3/2}, \tag{4.59}$$

где T – абсолютная температура; σ – поверхностное натяжение; k – постоянная Больцмана.

Из табл. 4.4 видно, что для чистой V_2O_5 радиусы дырок с повышением температуры увеличиваются с 2,18 Å для 700 °С до 2,48 Å для 1000 °С. С добавлением K_2O в расплав пентаоксида ванадия радиус дырки значительно уменьшается и составляет при 700 °С для KVO_3 1,65 Å. Напротив, при введении в расплав тетраоксида ванадия размеры дырок несколько увеличиваются. Сопоставление размеров ионов ($r_{K^+} = 1,33$ Å, $r_{V^{5+}} = 0,40$ Å и $r_{O^{2-}} = 1,32$ Å) с размерами дырок показывает, что величины первых меньше размеров дырок. Если радиусы ионов K^+ и O^{2-} качественно согласуются с размером дырок, то радиус иона V^{5+} для всех указанных температур не сравним с расчетным. Очевидно, логичнее предположить существование в расплаве не иона V^{5+} , а комплексных анионов VO_4^{3-} , VO_3^- или, возможно, анионов более сложной конфигурации с общей формулой V_xO_y . Однозначно, только на основе обсужденных свойств, ответить на поставленный вопрос не представляется возможным. Однако приближенные расчеты размера дырок не противоречат предположению о том, что с добавлением в расплав K_2O ионы-модификаторы K^+ внедряются в полости, образованные замкнутыми кольцами квазимолекул. Это, естественно, влечет за собой уплотнение структуры расплава, что и наблюдается экспериментально.

Таблица 4.4

Результаты расчетов размеров фюртовских дырок в расплавах $K_2O-V_2O_5$ и $V_2O_5-V_2O_4$

Состав, мол. %	Температура, °С	σ , дин/см	$V_q \cdot 10^{24}$, см ³	$Z_q \cdot 10^8$, см
100 % V_2O_5	480	89,0	30,4	1,89
100 % V_2O_5	700	86,5	43,4	2,18
100 % V_2O_5	900	85,0	55,2	2,36
100 % V_2O_5	1000	105,5	63,4	2,48
66,8 % V_2O_5 –33,2 % K_2O	700	147,0	33,5	1,93
50 % V_2O_5 –50 % K_2O	700	89,0	18,8	1,65
80 % V_2O_5 –20 % K_2O	900	86,5	63,4	2,48
50 % V_2O_5 –50 % K_2O	900	85,0	70,2	2,53

При исследовании структурных особенностей расплавов отправным моментом является общепринятое положение о том, что жидкое состояние по своим свойствам и структуре значительно ближе к твердым телам, нежели к газам. При небольших перегревах относительно температуры плавления основные структурные элементы расплавов можно рассматривать как несколько искаженную структуру этого же тела, находящегося в твердом агрегатном состоянии [97, 101].

Например, метаванадат калия кристаллизуется в ромбической сингонии. Тетраэдрический характер структуры метаванадата был подтвержден рядом авторов [106, 107]. Тетраэдры (VO_4), соединяясь вершинами, образуют цепи. Сдвоенные цепи создают вытянутые слои. Отдельные слои связаны атомами щелочного металла.

В тетраэдрической цепи метаванадатов имеется два типа связи $\text{V}-\text{O}$; первый внутри тетраэдра относится к связям атомов кислорода и имеет длину 1,81 Å, второй – к не связанным кислородом, расположенным в зеркальной плоскости с длиной связи 1,66 Å. Стремление ванадия образовывать сложные формы связей с кислородом объясняется асимметрией ванадиевых тетраэдров. Кристаллическая структура $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$, к примеру, укомплектована тетрагональными и тригональными пирамидами.

Анионная подрешетка ванадатов, образующихся в диапазоне концентраций от 0 до 50 мол. % K_2O , может быть укомплектована анионами различной конфигурации: полиэдрами, тетраэдрами (VO_4^{3-}), сдвоенных пирамидами с квадратным основанием с элементами ($\text{V}_2\text{O}_8^{6-}$) треугольных и четырехугольных пирамид. Наиболее характерными элементами анионных структур из рассмотренных ванадатов являются тетраэдр (VO_4^{3-}) и пирамида (VO_3^-).

Общим в кристаллических структурах различных ванадатов является то, что анионные группировки объединяются в зигзагообразные, замкнутые или разветвленные цепи и послойно соединяются с помощью атомов щелочного металла.

Если следовать положению о сохранении элементов кристаллической структуры в расплаве при не очень больших перегревах над температурой плавления, то можно ожидать наличия в бинарных расплавах $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ указанных выше анионных группировок.

О структурных изменениях, происходящих в расплаве $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$, говорит и знак температурного коэффициента $\gamma = \partial\sigma/\partial T$ (табл. 4.3), который для исследованных составов везде отрицательный. Увеличение абсолютной величины γ при переходе от V_2O_5 к KVO_3 является следствием уменьшения ковалентной и увеличением доли ионной связей в расплаве, а также образования группировок с полимерной структурой. Для составов с

богатым содержанием K_2O большее значение γ связано, видимо, с более быстрым разупорядочением частиц при повышении температуры, обусловленном разрывом полимерной структуры ванадатов. Для малых содержаний K_2O меньшая величина связана с большей трудностью разрыва ковалентной связи по сравнению со слабой ассоциативной.

Интересно с многих точек зрения выяснение вопроса о влиянии газов на поверхностные свойства исследуемых расплавов. Нами изучалось лишь влияние некоторых газов, участвующих при окислении одного из алифатических спиртов (этилового), на поверхностное натяжение расплавов [79]. Основным углеродсодержащий продукт окисления этанола при температуре $700^\circ C$ – CO_2 . Поэтому исследовали влияние на σ только спирто-воздушной смеси и CO_2 .

Во всей области составов под влиянием CO_2 и этанол-воздушной смеси наблюдали снижение δ на границе раздела газовой и жидкой фаз относительно азота. Если CO_2 незначительно понижал σ расплавов, то смесь воздуха со спиртом существенно изменяла величину σ . Если рассматривать расплавленный пентаоксид ванадия как квазимолекулярную жидкость, стремящуюся к образованию замкнутых группировок типа молекул за счет значительной доли электронов, участвующих в ковалентных связях, то возможно допустить, что в дестехиометризованных расплавах в отсутствии окислительной атмосферы в поверхностном слое адсорбируются преимущественно крупные анионы с пониженной зарядностью ванадия. Обладая меньшими эффективными зарядами и большими по сравнению с обычными анионами радиусами, они способствуют понижению поверхностной энергии расплава. В пользу этого предположения может служить факт поверхностной активности V_2O_4 в расплаве V_2O_5 , в расплаве V_2O_5 – V_2O_4 тетраоксид ванадия, концентрируясь в поверхностном слое, понижает σ .

Этиловый спирт, обладая восстановительными свойствами по отношению к V^{5+} , должен понижать поверхностное натяжение (что и подтверждается экспериментально). Выталкивание частиц на поверхность расплава под влиянием спиртовоздушной смеси обусловлено, очевидно, уменьшением заряда, увеличением радиуса частиц и ослаблением связи между ними.

Влияние CO_2 на σ расплава столь незначительно, что его, вероятно, можно рассматривать аналогично влиянию азота как инертного газа, не обладающего восстановительными свойствами.

Обсуждение экспериментальных данных по электропроводности (χ) и вязкости (η), как для ρ и σ , проведем путем сравнения их с диаграммой состояния K_2O – V_2O_5 .

На рис. 4.6 фазовая диаграмма системы сопоставлена с изотермами вязкости и электропроводности. Характерных особенностей на изотермах

электропроводности нет. На изотерме вязкости при 700 °С имеется минимум, а при 800 и 900 °С появляется еще и максимум. Минимум расположен вблизи эвтектических составов расплава, а максимум – при составах возможного образования ванадиевой бронзы $K_{0,33}V_2O_5$ с участием реакции $V^{5+} + e \rightarrow V^{4+}$. Появление максимума при повышенных температурах свидетельствует о более полном протекании этой реакции и изменении структуры расплава в связи с ростом концентрации V^{4+} .

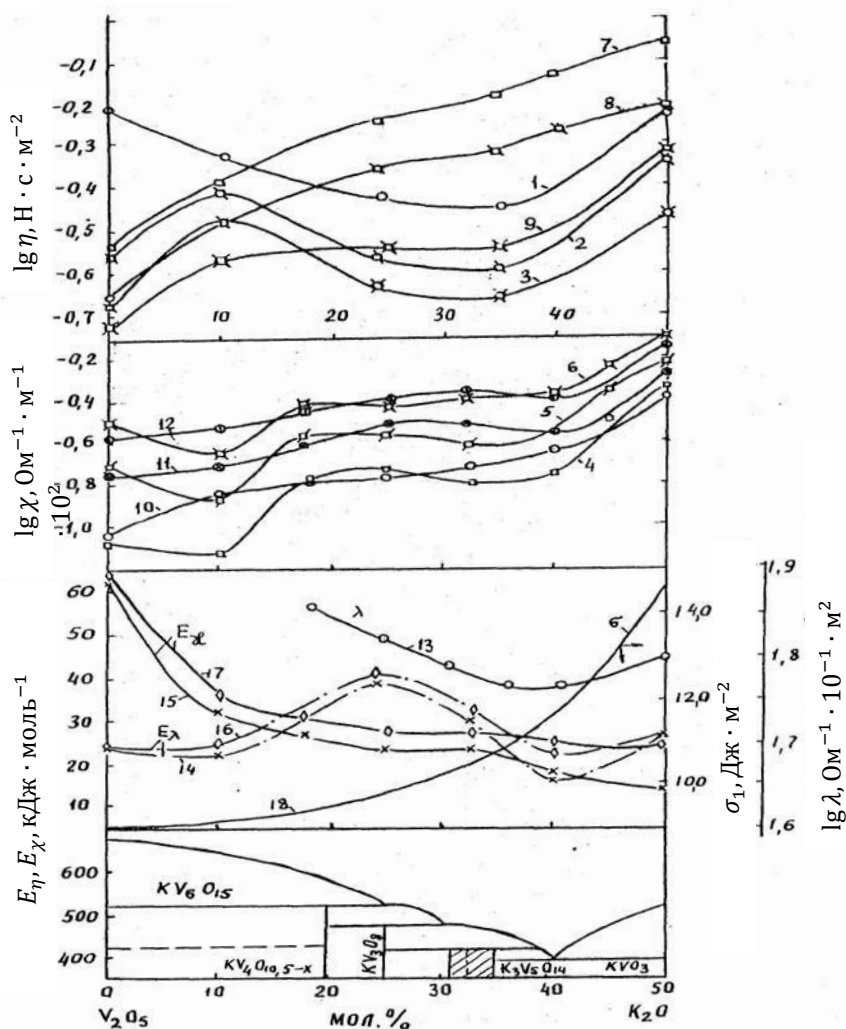


Рис. 4.6. Зависимость удельной χ и эквивалентной электропроводности λ , вязкости и энергии активации электропроводности и вязкого течения от состава расплавов $KVO_3-V_2O_5$: 1–3 и 4–6 – соответственно изотермы вязкости и электропроводности при 700, 800, 900 °С; 7–9 и 10–12 – кривые перегрева на 100, 200, 300 °С для η и χ ; 13 – λ ионами калия при 700 °С; 14, 15 – E при 750 °С; 16, 17 – E при перегреве на 100 °С; 18 – σ при 700 °С

Однако характерные точки на изотермах могут быть следствием различного перегрева расплавов при температуре выше линии ликвидуса. Поэтому представляется интересным сопоставление «свойство – состав» при соответствующих температурах или одинаковом перегреве. Зависимость χ и η от состава при перегреве расплавов на 100, 200 и 300 °С показана на рис. 4.6 (кривые 7–9 и 10–12). На этих кривых в области составов минимума η на изотерме отмечается спад темпа нарастания вязкости. Расположение максимумов η на изотерме и кривых равного перегрева совпадает, а появляются они только при высоких перегревах.

Резко отличны от изотерм кривые одинакового перегрева χ – состав. На них появился максимум, совпадающий по расположению с минимумом на кривых вязкости. Это может свидетельствовать о преимущественном переносе тока ионами в этой области составов. В пользу этого говорит и независимость χ от P_{O_2} при содержаниях K_2O выше 33 мол. % (рис. 4.7).

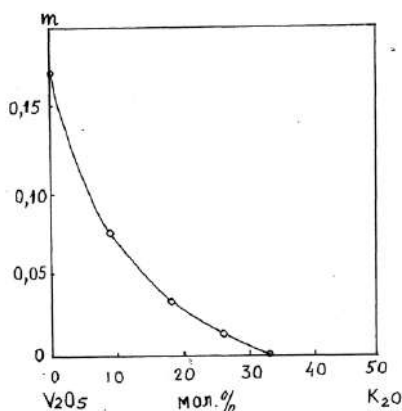


Рис. 4.7. Изменение показателя степени m в уравнении χ от P_{O_2} от состава при 750 °С

Минимум на кривой электропроводности не совпадает с максимумом на кривой вязкости, а лежит вблизи состава, отвечающего соединению $K_2O \cdot V_2O_5$, и с ростом температуры смещается в сторону больших содержаний K_2O , что может быть следствием значительного вклада электронов в перенос тока. В указанном интервале составов, по данным [97], доля электронной проводимости резко меняется, с чем, по-видимому, и связан сдвиг минимума с ростом температуры.

Таким образом, электропроводность бинарных расплавов при невысоких содержаниях K_2O складывается из электронной (χ_e) и ионной (χ_u) составляющих. Измерения вязкости указывают на практическую независимость последней от P_{O_2} . В этом случае изменение электропроводности от парциального давления кислорода подчиняется уравнению

$$\chi_e = K P_{O_2}^m \quad (4.60)$$

и можно записать

$$\chi_{общ} = \chi_u + KP_{O_2}^m \quad (4.61)$$

или в логарифмической форме

$$\lg(\chi_{общ} - \chi_u) - m \lg P_{O_2} + \text{const.} \quad (4.62)$$

Построив графическую зависимость $\lg \chi$ от $\lg P_{O_2}$, определяем m .

Теоретически эта величина вытекает из уравнения диссоциации V_2O_5 и закона действующих масс, в предположении, что χ – пропорциональная концентрация ионов четырехвалентного ванадия $C_{V^{4+}}$:

$$\chi \approx KP_{O_2}^m - C_{V^{4+}}. \quad (4.63)$$

По уравнению (4.63) можно определить $C_{V^{4+}}$ из термодинамических данных реакции диссоциации V_2O_5 . Результаты расчетов $C_{V^{4+}}$ в работе [97] хорошо согласуются с данными [112].

Для V_2O_5 $m = -0,17$ ниже 830°C и $-0,25$ выше этой температуры определены в работах [112, 113]. Несмотря на то, что значения χ по величине несколько отличаются от таковых в исследованиях [112, 113], в нашей работе величина m ниже 800°C равна $-0,165$ и выше 800°C близка к $-0,25$, что согласуется с данными указанных работ.

Для бинарных расплавов из тангенса угла наклона зависимости $\lg \chi$ от $\lg P_{O_2}$ определили значения m , которые представлены на рис. 4.7. Ход кривой m от состава расплава показывает, что при добавлении в расплав пентаоксида ванадия K_2O доля электронной проводимости быстро уменьшается, и при достижении составов с 33 мол. % K_2O и выше проводимость расплавов становится исключительно ионной, так как в указанном диапазоне составов $\lg \chi$ не зависит от $\lg P_{O_2}$.

Отклонение зависимости χ и η от T от экспоненциальной, по-видимому, является следствием значительной полимеризации расплава V_2O_5 при введении в него ионов калия. Об этом свидетельствует и рост поверхностного натяжения $K_2O-V_2O_5$ с добавкой K_2O (рис. 4.1, кривая 2), т. е. квазимолекулярная жидкость, к какой относят V_2O_5 , все больше превращается в ионный расплав. Но с ростом температуры происходит уменьшение полимерных ассоциаций, а следовательно, и единиц, определяющих вязкое течение, падает и энергия активации E_η . С вязкостью связано и движение ионов, переносящих ток. Например, в силикатных расплавах диффузия многих ионов описывается уравнением Стокса – Эйнштейна [96]:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\lambda}, \quad (4.64)$$

то есть диффузия обратно пропорциональна радиусу иона (r) и вязкости. Следовательно, в расплавах, где доля ионной проводимости дает суще-

ственный вклад в электропроводность, зависимость $\lg \chi$ от $1/T$ должна быть подобна таковой для вязкости, что и наблюдается в данном случае.

Энергии активации E_χ и E_η для V_2O_5 резко различны. По-видимому, перемещение слабо связанных частиц, определяющих вязкое течение в квазимолекулярной жидкости, не требует большой энергии активации, тогда как перенос зарядов связан с переносом электронов между обособленными группами атомов, и энергия активации оказывается высокой. При введении в расплав ионов калия обособление группировок уменьшается, падает и энергия активации, необходимая для перемещения заряженных частиц. Для расплавов, содержащих свыше 33 мол. % K_2O , значения E_χ и E_η близки. Можно ожидать поэтому и идентичности механизмов вязкого течения и электропроводности. В этом случае для описания электропроводности применимо уравнение Нернста – Эйнштейна:

$$D = \frac{\chi T}{1,12 \cdot 10^9 \cdot Z^2 \cdot c}, \quad (4.65)$$

тем более что в эмпирической формуле

$$\chi^n \eta = \text{const}, \quad (4.66)$$

для многих оксидных расплавов, в том числе и для наших, величина $n = E_\eta/E_\chi$ близка к единице. Здесь Z – заряд иона, а c – концентрация ионов, переносящих ток (моль /см³). Ранее в работе [114] было показано, что по величине предэкспоненциального множителя (A) в формуле для вязкого течения расплава можно оценить параметры единицы вязкого течения:

$$A = \frac{N}{v} (2\pi m k)^{1/2} l, \quad (4.67)$$

где N – число Авогадро; v – средний объем единицы вязкого течения; m – масса; k – постоянная Больцмана; $l = 8(V^{1/3} - a)$; V – молярный объем единиц течения; a – диаметр.

Зная молярный объем расплавов и, следовательно, средние расстояния между ионами, задаваясь различными единицами течения, можно вычислить A и сопоставить ее с найденной из экспериментальных данных. Оба иона могут участвовать и в переносе тока. Однако, например, в бинарных силикатных расплавах электропроводность практически униполярна ионами Me [141] (т. е. обусловлена одним сортом ионов).

Можно попытаться вычислить коэффициенты диффузии обоих ионов по вязкости и электропроводности, используя формулы (4.64) и (4.65), и их сопоставлением сделать выбор иона, преимущественно переносящего ток. Однако измерения коэффициентов диффузии кислорода в оксидных

расплавах показали, что D_{O_2} не описывается уравнением (4.64) [115], пригодным для случая, когда радиус диффундирующей частицы (r) больше, чем радиус частицы среды (r_c). Для диффузии частицы в среде частиц, равного с ней размера, Эйринг [116] дает формулу

$$D = \frac{kT}{2r\eta} \quad (4.68)$$

Расчеты выполнены для расплавов с 33,2 и 50,0 мол. % K_2O и приведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Результаты расчетов D_{K^+} и D_{O_2} в расплаве $K_2O \cdot V_2O_5$ из данных по вязкости и электропроводности по уравнениям Стокса – Эйнштейна, Нернста – Эйнштейна и Эйринга

Содержание K_2O , мол. %	Температура, °C	$D_{K^+O^{2-}}^\eta$ по формуле Стокса – Эйнштейна	$D_{K^+O^{2-}}^\eta$ по формуле Эйринга	$D_{K^+}^\lambda$ по формуле Нернста – Эйнштейна	$D_{O_2}^\lambda$ по формуле Нернста – Эйнштейна
33,2	700	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$1,45 \cdot 10^{-5}$	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$
	800	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$2,45 \cdot 10^{-5}$	$3,96 \cdot 10^{-5}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$
	900	$3,10 \cdot 10^{-6}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-6}$
50,0	700	$0,89 \cdot 10^{-6}$	$0,84 \cdot 10^{-5}$	$2,73 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	800	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$3,90 \cdot 10^{-5}$	$3,12 \cdot 10^{-6}$
	900	$2,04 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	$3,85 \cdot 10^{-6}$

Из этих данных следует, что величины D_{K^+} , вычисленные по формулам (4.64) и (4.68) по электропроводности и вязкости, близки, тогда как для кислорода они отличаются на порядок. Напротив, если использовать формулы (4.64) и (4.65), то хорошо согласуются величины D_{O_2} и на порядок отличаются от D_{K^+} , что не позволяет выбрать ион, преимущественно переносящий ток. Однако транспорт тока в изученных расплавах, по видимому, определяют ионы калия. Об этом свидетельствует зависимость эквивалентной электропроводности (λ), вычисленная на г-экв K_2O : λ не только не растет с разбавлением, а несколько снижается, как это должно быть по изменению вязкости.

Таким образом, достаточно подробное рассмотрение свойства расплава $K_2O-V_2O_5$, основу которого составляет типичный оксид переменной валентности (V_2O_5) с характерной легкостью перехода из одной степени в другую, потребовалось нам для более объективной оценки его каталитических возможностей, тем более что V_2O_5 нашел широчайшее применение как активный компонент в промышленном катализе при окислении SO_2 в SO_3 и превращении всевозможных органических соединений [90, 92, 80–82].

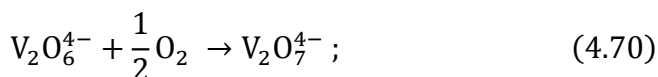
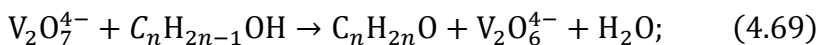
В пионерных исследованиях по каталитическому превращению этилового, пропилового и изопропилового спиртов в расплаве $KVO_3-V_2O_5$ [75, 76, 117–119] были выявлены закономерности окислительного дегидрирования и дегидратации спиртов в широких интервалах варьирования состава расплава, температуры, соотношения спиртовоздушных и спиртоазотных смесей, времени контакта (глубины барботажа), продолжительности опыта, степени восстановления V^{5+} до V^{4+} . Одновременно исследовалось влияние спиртово-газовых смесей на электропроводность и поверхностное натяжение расплавов. Кратко резюмируем эти результаты:

- расплав $KVO_3-V_2O_5$ действует на процесс превращения спиртов в соответствующие карбонильные соединения каталитически (выходы ацетальдегида, пропионового альдегида и ацетона достигали 70 % и выше при высокой селективности процесса окислительного дегидрирования спиртов);

- для окислительного дегидрирования спиртов характерны карбонильные соединения в температурной области 420–500 °С как основные продукты, содержание которых при увеличении температуры до 600 °С быстро снижается. Окисление спиртов протекает достаточно сложно: для этанола наблюдали образование четырех углеродсодержащих продуктов, для изо-пропанола – шести, и для н-пропанола идентифицировано восемь таких продуктов;

- превращение спиртов протекает по пути окислительного дегидрирования (I), дегидратации (II), глубокого окисления (III), а при повышенных температурах и дефиците кислорода в газовой фазе – по пути разложения карбонильного соединения (IV);

- в процессе работы расплав претерпевает фазовые изменения, связанные с восстановлением V^{5+} :



- расплав является активным переносчиком кислорода в процессе окислительного дегидрирования спиртов; с транспортом кислорода связан процесс восстановления V^{5+} до V^{4+} и реокисления V^{4+} до V^{5+} кислородом газовой смеси;

- каталитическая активность в реакции окисления спиртов коррелирует с концентрацией оксида ванадия в расплаве;

- кислотность расплавов в реакции дегидратации спиртов симбатна концентрации пентаоксида ванадия;

- увеличение содержания спирта в спиртовоздушной смеси значительно повышает электронную проводимость расплава;

– спиртовоздушная атмосфера изменяет поверхностные свойства расплава в результате образования дестехиометризованных группировок с пониженной валентностью;

– окислительное дегидрирование предположительно протекает на границе раздела жидкой и газовой фаз, охватывая при этом стадии сорбции молекул спиртов, их активирования, взаимодействия с кислородом катализатора и десорбции образующихся продуктов.

Стоит дополнить полученные нами ранее сведения о системе $K_2O-V_2O_5$ кинетическими и адсорбционно-термодинамическими свойствами этой системы с применением АТМИП.

Кинетика каталитического окисления этилового, пропилового и изо-пропилового спиртов изучалась как на текущих пленках расплавов $K_2O-V_2O_5$ по внутренней поверхности горизонтального кварцевого реактора, совершающего медленные периодические вращательные движения в 2 оборота, так и в барботажном режиме путем пропускания с различными объемными скоростями спирто-воздушных смесей. При барботаже скорость газового потока определяли по методике [120], время контакта меняли от 0,42 до 2,36 с. Константы скорости реакций оценивали по уравнению Фроста – Баландина [121]. Дифференциальные изостерические теплоты адсорбции молекул донорно-акцепторного типа определяли на твердых поверхностях, мгновенно замороженных после каталитической реакции образцах расплавов. При установлении корреляционных зависимостей был применен АТМИП.

В табл. 4.5 приведены фазовый состав расплава $K_2O-V_2O_5$ и кинетические параметры реакций парциального и глубокого окисления алифатических спиртов в изотермических условиях (753 К).

Константы скорости общего превращения спиртов этанола ($k_{эм}$), пропанола (k_n), изо-пропанола ($k_{изо}$) и их превращения в карбонильные соединения: ацетальдегид ($k_{ац}$), пропионовый альдегид ($k_{n.a}$) ацетон ($k_{ацм}$) с уменьшением доли пентаоксида ванадия так же симбатно уменьшаются, что служит бесспорным доказательством активной роли оксидов ванадия в каталитическом превращении спиртов. Что касается селективности реакций парциального и глубокого окисления спиртов, то здесь отчетливо видна роль фазового состава расплавов: максимум селективности превращения спиртов в карбонильные соединения приходится на фазу $K_2O-K_2V_8O_{21}$. Это отмечали и другие авторы, позднее выбравшие систему $K_2O-V_2O_5$ в качестве каталитической среды для бутиловых спиртов [81] и нафталина [123], окислительного аммонолиза [84] и др. Накапливание CO_2 в реакции глубокого окисления спиртов происходит антибатно образованию карбониллов, что связано, видимо, с другим по природе механизмом образования этих

соединений, на что указывают более высокие значения энергии активации образования карбонильных соединений по сравнению с энергиями активации образования CO_2 (разница составляет 10–15 кДж/моль). По воде максимумы селективности несколько сдвинуты в сторону фазы KV_3O_8 .

О роли компенсационного эффекта в реакциях парциального окисления спиртов, количественно описываемом уравнением [169]

$$\ln A = aE_a + b = \frac{E_a}{RT_s} + \ln k \quad (4.71)$$

(a и b – константы, T_s и k – изокинетические параметры), могут служить зависимости E_a и $\ln A$ по соответствующим спиртам и карбонильным соединениям от состава расплавов (рис. 4.8). Кроме заметного действия компенсационного эффекта, здесь, как и по селективности, хорошо видно влияние состава расплава. Реакции парциального окисления спиртов от состава расплава имеют экстремальную зависимость, максимум которой приходится на бронзу $\text{K}_2\text{V}_8\text{O}_{21}$. Формально в этой зависимости предэкспоненциальный множитель пропорционален числу активных центров, а энергия активации – адсорбционным потенциалам этих центров, поэтому компенсационный эффект реакции окисления спиртов можно объяснить, с одной стороны, наличием близких по составу структур V_2O_5 и $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_{21}$ и KV_3O_8 и $\text{K}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$, а с другой – плавностью изменения электронного состояния одного из типов реакционных центров, что для расплава, видимо, более характерно, чем для твердофазного катализатора. Возможно, что компенсационный эффект обусловлен селективностью передачи энергии от каталитического центра оксида к реагенту вследствие корреляции между частотами колебаний связи $\text{V}-\text{O}$ расплава с частотами колебаний окисляемых молекул.

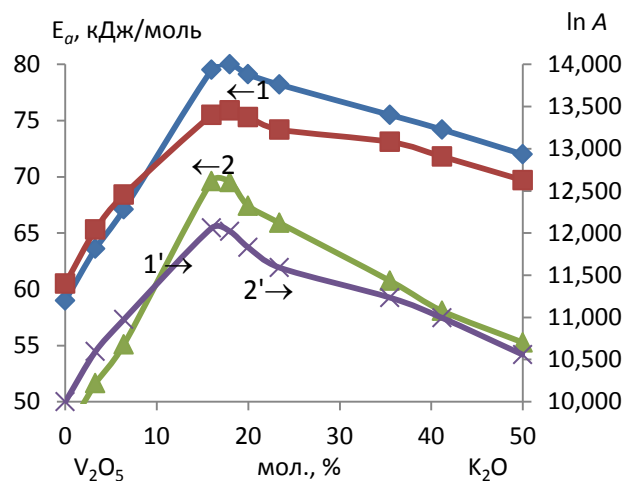


Рис. 4.8. Зависимость E_a и $\ln A$ парциального окисления этанола (слева) (1, 1') в ацетальдегид (2, 2') и изопропанола в ацетон (справа) от состава расплава $\text{K}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$

Другим примером линейной корреляции может служить зависимость энергии связи кислорода на поверхности катализаторов в системе $K_2O-V_2O_5$ от энергии активации реакций окисления спиртов (рис. 4.9). В этом линейном соотношении теплоты адсорбции кислорода с поверхностью исследуемых катализаторов определяют состояние кислорода на поверхности катализаторов. Как видим, величины $E_{O_2}^{c\theta}$ достаточно высоки, в особенности для чистой V_2O_5 , а это как раз важно для процессов парциального окисления, поскольку хорошо известно, что катализаторы с низкой энергией связи кислорода активны в процессах глубокого окисления.

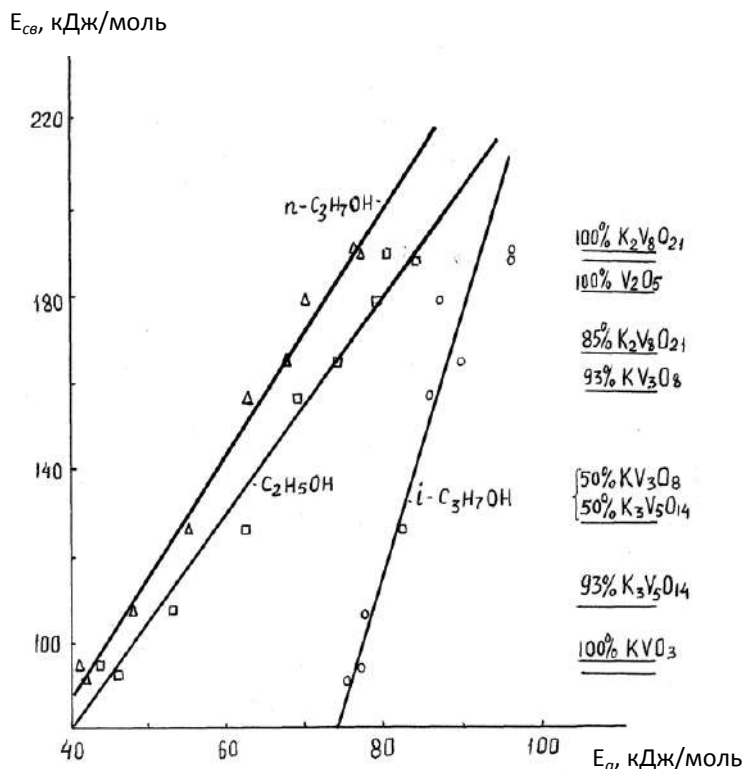


Рис. 4.9. Корреляция между энергией связи O_2 на поверхности катализаторов в системе $K_2O-V_2O_5$ и энергией активации реакции окисления спиртов

Это подтверждают и наши данные (табл. 4.6) по окислению спиртов. Линейность зависимости $E_{O_2}^{c\theta}$ и E_a^{cn} указывает на глубокую связь между этими двумя энергетическими состояниями. В принципе рассмотренной информации по физико-химическим и термодинамическим свойствам расплава $K_2O-V_2O_5$ и кинетических параметров окисления алифатических спиртов

вполне достаточно, чтобы судить о механизме процессов окислительного дегидрирования спиртов. Однако перед нами поставлена ещё одна немало-важная задача: спрогнозировать механизм окисления спиртов по корреля-ционным зависимостям между теплотами адсорбции молекул донорно-ак-цепторного типа с кинетическими параметрами каталитического процесса.

Каталитические свойства системы $K_2O-V_2O_5$ в реакциях

№ п/п	Содер- дер- жание K_2O , мол. %	Фазовый состав, отн. мол. %					C_2H_5OH						
							Скорость превра- щения, c^{-1}				Селектив- ность, мол. %		
		V_2O_5	$K_2V_8O_{21}$	KV_3O_8	$K_3V_5O_{14}$	KVO_3	$k_{\text{эт}}$	$k_{\text{ац}}$	k_{CO_2}	k_{H_2O}	$S_{\text{ац}}$	S_{CO_2}	S_{H_2O}
1	0	100					1,57	1,19	0,25	0,03	75,5	16,0	2,1
2	10	88	12				1,21	1,06	0,09	0,03	87,3	7,8	2,9
3	18	0	100				1,04	0,96	0,05	0,04	92,0	4,8	3,8
4	20		100	0			1,00	0,92	0,04	0,06	91,6	3,8	5,8
5	26		85	13	2		0,96	0,84	0,05	0,05	87,6	5,2	6,7
6	31			93	7		0,87	0,73	0,06	0,05	84,1	6,9	5,7
7	36			50	50		0,85	0,69	0,07	0,04	81,5	8,2	4,7
8	39				92	8	0,77	0,59	0,06	0,03	76,5	8,6	3,9
9	47				42	58	0,64	0,46	0,07	0,02	71,8	10,8	3,1
10	50					100	0,61	0,45	0,07	0,02	73,2	11,4	3,3

Характеристика поверхности отработанных в каталитическом процессе адсорбции молекул донорно-акцепторного типа: пиридина (*py*), диэтилового

№ п/п	Содержа- ние K_2O , мол. %	Специфические теплоты					
		<i>py</i>			<i>det</i>		
		q^S	q_{AN}^S	q_{DN}^S	q^S	q_{AN}^S	q_{DN}^S
1	0	42,2	29,5	12,7	21,3	17,7	3,6
2	10	49,8	34,9	14,9	26,5	22,0	4,5
3	18	55,8	39,1	16,7	29,9	24,8	5,1
4	20	56,0	39,2	16,8	30,6	25,4	5,2
5	36	56,6	39,6	17,0	31,0	26,5	5,4
6	31	57,5	40,2	17,3	34,0	28,2	5,8
7	36	58,9	41,2	17,7	35,6	29,5	6,1
8	39	60,1	42,1	18,0	37,2	30,9	6,3
9	47	63,6	44,5	19,1	40,0	33,2	6,8
10	50	65,3	45,7	19,6	41,3	34,3	7,0

Примечание. q^S – специфическая теплота адсорбции; q_{AN}^S и q_{DN}^S – абсолютные

В табл. 4.7 сведены экспериментальные и расчетные характеристики, получаемые адсорбционно-термодинамическим методом исследования поверхностей, по теплотам адсорбции молекул пиридина (*py*), диэтилового эфира (*det*), метилэтилкетона (*mk*), этанола (*et*) и нитрометана (*nm*) на твердых поверхностях бинарных оксидов калия и ванадия.

Таблица 4.6
окислительного дегидрирования спиртов при 753 К

н-C ₃ H ₇ ОН							изо-C ₃ H ₇ ОН						
Скорость превращения, с ⁻¹				Селективность, мол. %			Скорость превращения, с ⁻¹				Селективность, мол. %		
<i>k_n</i>	<i>k_{n.a.}</i>	<i>k_{CO2}</i>	<i>k_{H2O}</i>	<i>S_{n.a}</i>	<i>S_{CO2}</i>	<i>S_{H2O}</i>	<i>k_{изо}</i>	<i>k_{ac}</i>	<i>k_{CO2}</i>	<i>k_{H2O}</i>	<i>S_{ac}</i>	<i>S_{CO2}</i>	<i>S_{H2O}</i>
1,35	0,95	0,26	0,05	70,5	19,2	3,3	1,64	1,40	0,23	9,01	85,2	14,0	0,6
0,95	0,81	0,11	0,04	83,2	11,3	4,3	1,32	1,18	0,09	0,03	89,4	7,0	2,6
0,93	0,80	0,06	0,05	86,4	5,7	5,7	1,12	1,05	0,04	0,03	94,0	3,5	3,2
0,93	0,82	0,03	0,08	88,0	2,9	8,6	1,06	1,00	0,01	0,05	94,8	0,9	4,4
0,91	0,73	0,06	0,07	80,0	6,2	7,7	0,99	0,90	0,03	0,05	90,7	3,1	5,6
0,88	0,67	0,07	0,05	76,2	8,1	5,7	0,94	0,82	0,07	0,04	87,1	7,2	4,7
0,85	0,62	0,11	0,04	73,1	13,4	4,7	0,92	0,77	0,12	0,03	84,0	12,5	3,2
0,79	0,55	0,14	0,03	69,3	17,5	3,8	0,88	0,71	0,14	0,03	80,8	16,0	3,0
0,66	0,44	0,14	0,02	66,8	19,9	3,0	0,84	0,66	0,15	0,02	78,3	18,3	2,2
0,64	0,43	0,15	0,02	67,1	20,5	3,1	0,83	0,66	0,15	0,01	79,0	18,8	2,0

Таблица 4.7
окисления этанола расплавов K₂O–V₂O₅ по специфическим теплотам эфира (*det*), метилэтилкетона (*mk*), этанола (*et*) и нитрометана (*nm*)

адсорбции, кДж/моль								
<i>mk</i>			<i>et</i>			<i>nm</i>		
<i>q^S</i>	<i>q^S_{AN}</i>	<i>q^S_{DN}</i>	<i>q^S</i>	<i>q^S_{AN}</i>	<i>q^S_{DN}</i>	<i>q^S</i>	<i>q^S_{AN}</i>	<i>q^S_{DN}</i>
37,7	23,7	13,3	68,2	23,2	45,0	39,7	4,8	34,9
44,5	28,5	16,0	73,0	24,8	48,2	43,6	5,2	38,4
49,9	31,9	18,0	71,3	24,2	47,1	41,0	4,9	36,1
49,6	31,7	17,9	67,6	23,0	44,6	39,4	4,7	34,7
45,1	25,6	14,5	60,1	20,4	39,7	35,1	4,2	30,9
38,6	24,7	13,9	59,2	20,1	39,1	31,6	3,8	27,8
34,3	21,9	12,4	46,5	15,8	30,7	27,0	3,2	23,8
32,3	20,7	11,6	39,1	13,3	25,8	23,2	2,8	20,4
30,4	19,5	10,9	36,6	12,4	24,2	21,9	2,6	19,3
29,8	19,1	10,7	38,4	13,1	25,3	22,5	2,7	19,8

величины соответственно.

Как уже указывалось ранее (гл. 2) специфические теплоты адсорбции получены вычитанием теплот дисперсионных взаимодействий из экспериментально измеренных теплот при фиксированных для каждого полярного адсорбата поляризуемостях. Теплоты q_{AN}^S и q_{DN}^S рассчитаны с учетом акцепторных AN и донорных DN чисел полярных адсорбатов. Данные табл. 4.7 служили исходными для расчетов величин условной полярности (\bar{P}), электроноакцепторной ($\alpha_{AN}^{(2),(5)}$) и электронодонорной ($\alpha_{DN}^{(2),(5)}$) способности поверхности (табл. 4.8).

Таблица 4.8

Расчетные по АТМИП величины условной полярности (\bar{P}), акцепторно-электронной (α_{AN}) и донорно-электронной (α_{DN}) способности поверхности по двум (индекс 2) и пяти (индекс 5) молекулярным адсорбатам, а также долевого вклада специфической теплоты отдельного адсорбата (β) в общую полярность поверхности системы $K_2O-V_2O_5$

№ п/п	Состав K_2O , мол. %	\bar{P}	Электронодонорно- акцепторная способность поверхности				Долевой вклад теплоты адсорбата в полярность фазы				
			$\alpha_{AN}^{(2)}$	$\alpha_{DN}^{(2)}$	$\alpha_{AN}^{(5)}$	$\alpha_{DN}^{(5)}$	β_{py}	β_{det}	β_{mk}	β_{et}	β_{nm}
1	0	41,7	0,349	0,651	0,475	0,525	0,202	0,102	0,177	0,327	0,190
2	10	47,5	0,378	0,622	0,486	0,514	0,210	0,112	0,187	0,307	0,184
3	18	49,6	0,422	0,578	0,502	0,498	0,225	0,121	0,202	0,288	0,165
4	20	48,6	0,437	0,562	0,511	0,489	0,230	0,126	0,204	0,278	0,162
5	26	45,7	0,472	0,524	0,509	0,491	0,248	0,140	0,297	0,263	0,154
6	31	44,2	0,518	0,482	0,529	0,471	0,260	0,154	0,175	0,268	0,143
7	36	40,5	0,565	0,431	0,576	0,424	0,291	0,176	0,169	0,230	0,133
8	39	38,4	0,615	0,384	0,572	0,428	0,313	0,194	0,168	0,204	0,121
9	47	38,5	0,646	0,374	0,583	0,417	0,330	0,208	0,158	0,190	0,114
10	50	39,5	0,647	0,353	0,582	0,418	0,331	0,209	0,151	0,194	0,114

Индексы «2» и «5» при (α_{AN}) и (α_{DN}) отнесены к характеристикам, рассчитываемым по двум адсорбатам (диэтиловый эфир – нитрометан) и по пяти адсорбатам (пиридин – диэтиловый эфир – метилэтилкетон – этанол – нитрометан). Способы расчетов этих характеристик заложены в основе АТМИП. О неслучайности выбора сравниваемых адсорбатов (пиридин – этанол и диэтиловый эфир – нитрометан) говорит ход зависимостей специфических теплот адсорбции от состава системы $K_2O-V_2O_5$ (табл. 4.7). Закономерному росту теплот в рассматриваемых парах по од-

ному из адсорбатов соответствует закономерное падение теплот по другому. Поведение метилэтилкетона при его адсорбции на поверхности «замороженных» образцов $K_2O-V_2O_5$ иное. Для бронзы $K_2V_8O_{21}$ наблюдается максимум теплот адсорбции. Такая тенденция в поведении адсорбатов при их адсорбции на поверхности образцов $K_2O-V_2O_5$ определяет и зависимость условной полярности исследуемых адсорбентов и долевого вклада теплот полярных адсорбатов в полярность твердой среды, т. е. \bar{P} и β также имеют заметный максимум на составах $K_2V_8O_{21}$.

И наконец, последним решаемым в этом разделе работы вопросом является установление корреляционных связей адсорбционных характеристик с параметрами каталитического процесса. На рис. 4.10 и 4.11 показаны зависимости специфических теплот адсорбции q^s молекул полярных адсорбатов (*py*, *det*, *mk*, *et*, *nm*), полярности \bar{P} и относительной $(\alpha_{AN}^{(2)*})$ и $(\alpha_{DN}^{(2)*})$ электронодонорной способности $K_2O-V_2O_5$ от энергии активации ($E_a^{эп}$) и скорости ($k_s^{эп}$) парциального окисления этанола в расплавах. Из рис. 4.10 видно, что между специфическими теплотами адсорбции и энергией активации $E_a^{эп}$ наблюдается явная корреляционная связь.

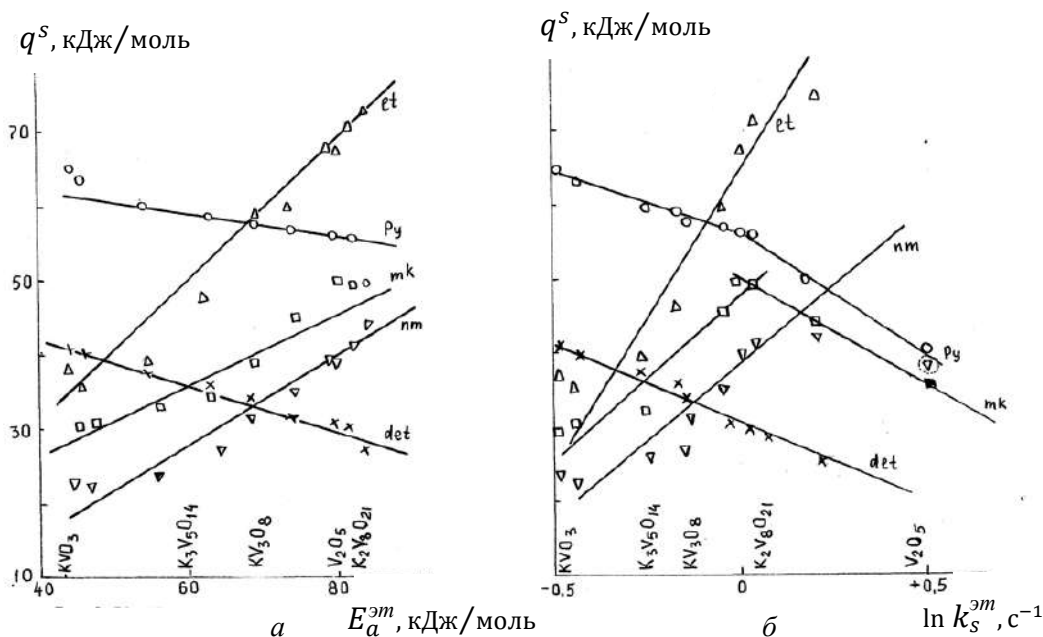


Рис. 4.10. Корреляционные зависимости специфических теплот адсорбции q^s молекулярных тестов на поверхности твердых образцов $K_2O-V_2O_5$ от энергии активации E_a (а) и константы скорости k_s парциального окисления этанола в расплавах $K_2O-V_2O_5$ (б)

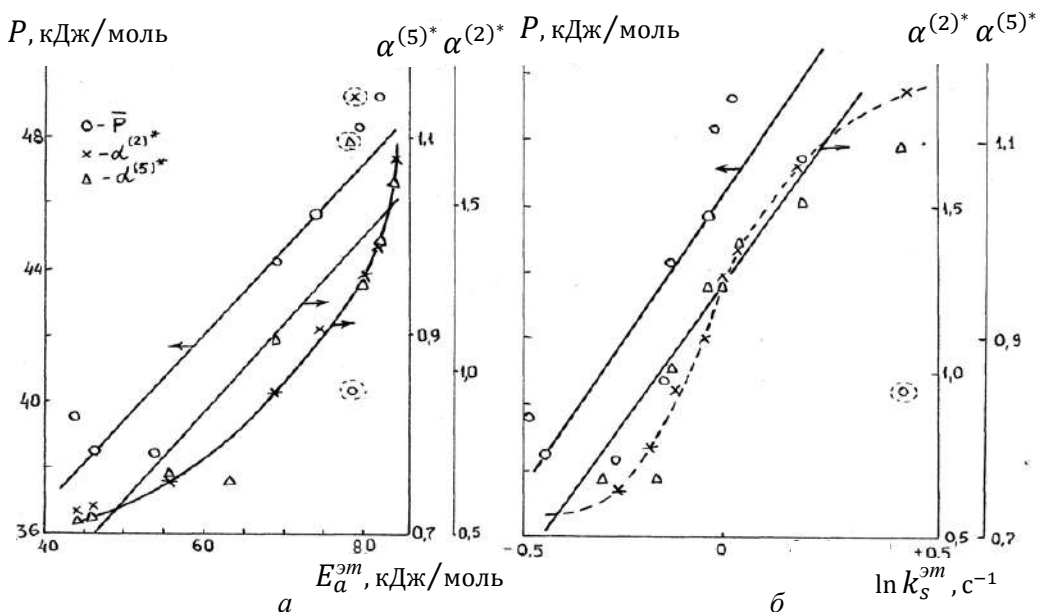


Рис. 4.11. Корреляционные зависимости полярности P , относительной электронодонорной способности поверхности в $K_2O-V_2O_5$ от энергии активации E_a (а) и константы скорости k_s парциального окисления этанола в расплавах $K_2O-V_2O_5$ (б)

Каждый из молекулярных адсорбатов отличается наклоном и характером зависимостей. Для молекул нитрометана, метилэтилкетона и этанола зависимость прямая, для пиридина и диэтилового эфира – обратная, что естественно определяется природой молекулярных тестов: у молекул пиридина и диэтилового эфира превалирует электронодонорная способность, а у молекул этанола и нитрометана – электроноакцепторная.

Поведение молекулы метилэтилкетона, несмотря на то, что в ней преобладает электронодонорная способность, трудно прогнозируемо, так как здесь существенные коррективы может вносить стерический фактор, обусловленный асимметрией связи этого молекулярного теста, что, впрочем, хорошо проявилось в зависимости $q^S = f(\ln k_s^m)$ на рис. 4.10. Здесь мы наблюдаем резкий излом прямой на составе $K_2V_8O_{21}$. Нарушение линейности, но не столь существенное, просматривается и для пиридина. Если говорить о самой тенденции зависимости $q_s = f(E_a)$ или $q_s = f(\ln k_s^m)$, то она для всех адсорбатов (за исключением метилэтилкетона) одна и та же. Следует обратить внимание на то, что для некоторых адсорбатов из корреляционной зависимости выпадает чистая V_2O_5 (на рисунках эти точки обведены пунктиром). В составах расплавов, содержащих K_2O , таких аномалий нет. Все это может служить косвенным доказательством отличительных особенностей в строении расплавов $K_2O-V_2O_5$ и чистой V_2O_5 .

Кстати, на подобные особенности обращал внимание Г.К. Боресков [135], исследуя каталитическую активность системы $V_2O_5 \cdot K_2S_2O_7$ в реакции окисления SO_2 . Было замечено, что активность чистого пентаоксида ванадия очень мала, но она резко возрастала при добавлении незначительных количеств щелочей K_2O , Na_2O , Rb_2O или CS_2O . К тому же активный компонент в условиях каталитической реакции находился в жидком состоянии на поверхности носителя. Заметим, возвращаясь к истории выбора системы $V_2O_5-KVO_3$ в качестве реакционной среды для превращения органических соединений, автором был учтен именно этот фактор.

Не менее наглядна для исследуемого класса расплавов корреляция между условной полярностью поверхности образцов калий-ванадиевых катализаторов с кинетическими параметрами каталитического окисления этанола (рис. 4.11). Казалось бы, трудно ожидать закономерной связи между условной полярностью в ряду однотипных катализаторов и параметрами каталитического процесса, поскольку полярность в АТМИП оценивается как некоторая среднеалгебраическая сумма специфических теплот по пяти различным адсорбатам.

И, тем не менее, корреляция между $E_a^{эм}$, $k^{эм}$ и \bar{P} наблюдается. В деталях о преимущественном вкладе того или иного типа донорно-акцепторного взаимодействия в условную полярность можно судить по величинам β (табл. 4.7). На рис. 4.11 показаны зависимости между характеристиками каталитического процесса и относительной электронодонорной способностью «замороженных» расплавов. Эти зависимости как бы расставляют точки над «*i*», т. е. мы видим, что увеличение содержания V_2O_5 в расплаве $K_2O-V_2O_5$ ведет к двум параллельным процессам: росту электронодонорной способности катализатора и росту скорости парциального окисления спирта.

Если представить, что мы ничего не знаем о свойствах системы, то на основании только рассмотренных корреляций можно прийти к выводу, что процесс парциального окисления спиртов в расплаве $K_2O-V_2O_5$ происходит по электронному механизму с участием поливанадатов калия, роль активного компонента в которых выполняют оксиды ванадия. Предположительно к таким выводам можно прийти и при рассмотрении поверхностных и объемных свойств расплавов и состава продуктов парциального и глубокого окисления спиртов и химического состава мгновенно замороженных образцов катализаторов.

В данном исследовании, ограниченном рамками данной работы, корреляционные зависимости для пропиловых спиртов не приводятся, так как из кинетических данных окисления этих спиртов в расплаве следует, что ничего принципиально нового при установлении таких зависимостей не будет внесено.

В целом на основании обобщения всех экспериментальных данных автора работы о свойствах расплава $K_2O-V_2O_5$ по адсорбционно-термодинамическим и каталитическим характеристикам, а также по данным других авторов [141–145], исследовавших расплавы, в состав которых входит V_2O_5 , можно подойти к объяснению механизма окисления спиртов в расплавах. Ранее, рассматривая структурные особенности расплава $K_2O-V_2O_5$, мы уже отмечали, что наиболее характерной геометрической структурной единицей ванадатов является тетраэдр. Учтем еще два важных факта. Поверхностные тетраэдрические ионы способны адсорбировать полярные молекулы, например спирты, воду, амины и т. д., при этом они достраивают свою координационную сферу до энергетически более выгодной, октаэдрической. Тетраэдрические ионы VO_4^{3-} , адсорбируя кислород, приводят к переносу электрона с образованием стабилизированных в координационной сфере ионами ванадия радикалов O_2^- . Это подтверждают исследования спектров ЭПР, которые показывают, что при адсорбции тех же алифатических спиртов время спин-решеточной релаксации сильно увеличивается и наблюдается спектр V^{4+} .

Исходя из длины связи $V-O^{2-} = 1,75-1,8$ [142], посадочная площадка VO_4^{3-} составит 10 \AA^2 , объем – $22,5 \text{ \AA}^3$. Определенный по Фюрту для расплава при температуре 450°C , он уже будет равен $30,5 \text{ \AA}^3$. Далее из скорости окисления, например изопропанола, следует, что на 1 \AA^2 поверхности расплава превращается $4,47 \cdot 10$ молекул/с, а на одном ионе VO_4^{3-} происходит превращение $4,82 \cdot 10$ молекул изопропанола в секунду. Если учесть, что посадочная площадка иона VO_4^{3-} около 10 \AA^2 , то по порядку эти величины полностью совпадают. К тому же фюртовская дырка в расплаве объемом $30,5 \text{ \AA}^3$ будет хорошо доступной для иона VO_4^{3-} .

Если обратиться к составу как наиболее активному в парциальном окислении спиртов, то простейшие расчеты указывают на наличие для этого состава дефицита кислорода. То есть тетраэдрическую структуру в строении этого ванадата следует ожидать как наиболее вероятную. Исходя из вышесказанного, представим упрощенную схему механизма каталитического действия расплава $K_2O-V_2O_5$ в процессе парциального окисления спиртов.

На первой стадии каталитического процесса в результате адсорбции электрофильного кислорода воздуха O_e на тетраэдрическом ионе образуется комплекс, который превращается в комплекс, имеющий в своем составе активный радикал кислорода O_N^- (нуклеофильный кислород). На второй стадии молекула спирта координируется на нуклеофильном кислороде, в результате чего образуется молекула H_2O и карбонильное соединение. Третья стадия вновь включает процесс сорбции электрофильного

кислорода ионами VO_4^{3-} , последующее окисление V^{4+} до V^{5+} и образование нуклеофильного кислорода. Иными словами, вначале идет окисление четырехвалентного ванадия кислородом воздуха и образование нуклеофила, затем парциальное окисление алифатического спирта нуклеофильным кислородом и восстановление пентавалентного ванадия до четырехвалентного, потом адсорбция электрофильного кислорода и вновь образование промежуточного комплекса с четырехвалентным ванадием. В зависимости от условий проведения катализа процесс может протекать либо стадийно, либо по слитному (ассоциативному) механизму, включающему одновременно стадии сорбции и окисления. Последний механизм более вероятен в мягких условиях каталитического процесса. А расплав как раз и является благоприятной средой для мягкого окисления.

В заключение отметим, что принцип энергетического соответствия, подтвержденный корреляцией адсорбционно-термодинамических характеристик полярных молекулярных тестов с кинетическими параметрами каталитического окисления алифатических спиртов в расплавленных калий-, ванадий-оксидных системах, надежно выполняется.

4.7.5. Корреляционные зависимости адсорбционно-термодинамических и кинетических характеристик окислительного дегидрирования изопропанола на простых твердофазных оксидах d-элементов

Из существующих подходов к поиску частных закономерностей каталитического действия, например, в процессах окисления, наиболее удобными объектами являются оксиды переходных металлов. На этих оксидах были проверены уравнения Бренстеда – Поляни [90], принцип энергетического соответствия мультиплетной теории Баландина [125], правило Гаммета [72] о связи активности с кислотностью катализатора, выполнены квантохимические расчеты адсорбционных комплексов, образующихся на оксидах и ряд других основополагающих моментов в гетерогенном катализе. Эти закономерности подробно освещены в известных монографиях Г.К. Борескова [90, 91], И.И. Иофе, В.А. Решетова, А.М. Добротворского [93]. Первое, на что всегда обращается внимание при гетерогенном окислении различных соединений, это величины энергии связи кислорода с поверхностью оксидов, так как именно эти величины в конечном итоге определяют основные кинетические параметры окислительного каталитического процесса. Предполагается, что если образование активного промежуточного комплекса на лимитирующей стадии окисления включает образование или разрыв связи между кислородом и катализатором, то с

большой вероятностью можно ожидать линейной зависимости энергии активации окислительной реакции с энергией связи «кислород – катализатор».

Активность и селективность катализаторов окисления часто связывают с их способностью вступать в донорно-акцепторную (дативную) связь с молекулой субстрата. Например, глубокое окисление метанола до CO_2 и H_2O вызвано переходом электрона с верхних занятых молекулярных орбиталей на вакантный уровень катиона металла переходного металла в оксидном катализаторе, а селективное окисление метанола в формальдегид вызвано переносом электрона в обратном направлении [92].

Продолжая цикл подобного типа работ по проблеме предвидения каталитического действия, одновременно развивая возможности АТМИП, мы сознательно выбрали оксиды *d*-элементов как модельные объекты для установления закономерностей процессов окисления органических соединений. Модельной реакцией служило парциальное окисление изопропанола в ацетон на простых оксидах: CO_3O_4 , CuO , NiO , MnO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , Cu_2O , Fe_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 . Кинетику реакции изучали в проточном реакторе с единичным зерном, навеской около 2 граммов. Реактор такого типа в кинетической области рассматривается как безградиентный [92].

При определении дифференциальных теплот адсорбции кислорода и молекулярных тестов, заложенных в основу АТМИП, образцы оксидов металлов предварительно прогревали при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в токе гелия в течение 1 часа, затем в течение 1,5 часов в токе кислорода и охлаждали до $200\text{ }^\circ\text{C}$. Удельную поверхность исследуемых образцов оксидов определяли термодесорбционным методом по аргону: для CO_3O_4 – 5,6, CuO – 9,8, NiO – 0,9, MnO_3 – 28,5, MoO_3 – 0,3, Cr_2O_3 – 29,4, Cu_2O – 11,6, Fe_2O_3 – 16,3, V_2O_5 – $4,8\text{ м}^2/\text{г}$.

Как и в предыдущем разделе настоящей работы, остановимся лишь на проверке выполнимости соотношения Бренстеда – Поляни и возможности прогнозирования природы каталитического процесса с помощью АТМИП.

Уже отмечалось, что для реакций каталитического окисления на твердых катализаторах решающим значением для каталитической активности является энергия связи «кислород – катализатор». Попытаемся оценить энергию связи кислорода с твердой поверхностью оксида по величинам теплот адсорбции кислорода, а точнее энергию, пропорциональную действительному значению энергии связи. На возможность относительной оценки этой энергии может служить зависимость теплот адсорбции $q_{\text{O}_2}^{\text{st}}$ от энергии связи $E_{\text{O}_2}^{\text{ce}}$ (рис. 4.12). Значения энергии связи кислорода с оксидами переходных металлов взяты по данным [91, 92]. Линейность и высокие

значения коэффициента корреляции ($R = 0,98$) этой зависимости говорят о правомерности использования вместо $E_{O_2}^{ce}$ пропорциональной ей величины q_{st,O_2} . Поэтому воспользуемся значениями q_{st,O_2} для установления корреляционных связей с кинетическими параметрами окисления изопропанола.

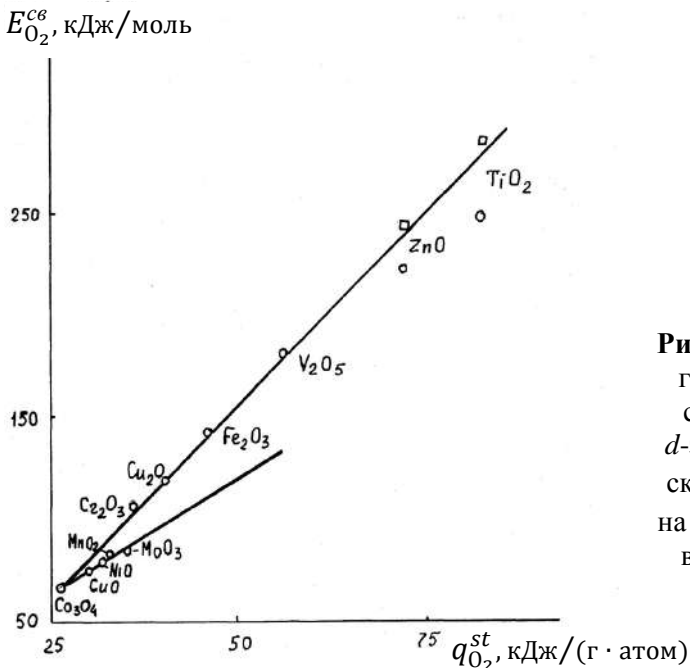


Рис. 4.12. Зависимость энергии связи кислорода (E^{ce}) с поверхностью оксидов d -элементов от изостерических теплот адсорбции $q_{O_2}^{st}$ на стандартизированных поверхностях этих оксидов

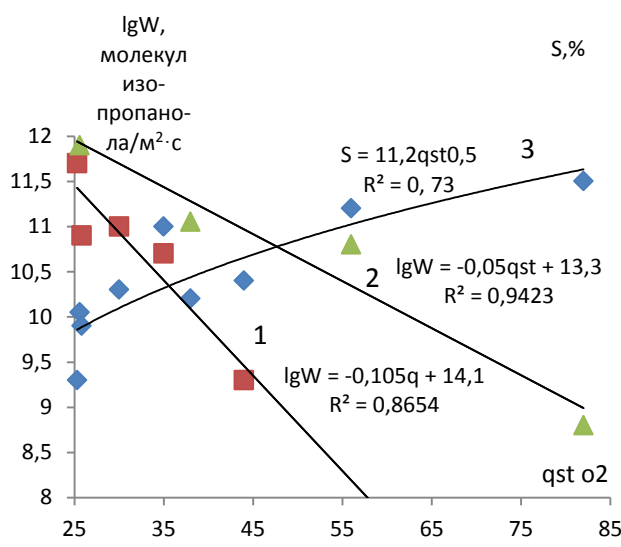


Рис. 4.13. Корреляция удельной каталитической активности $\lg W$ оксидов d -элементов (1, 2) и селективности S (3) реакции частичного окисления изопропанола с теплотой адсорбции кислорода $q_{O_2}^{st}$

Общим для обеих групп оксидов CO_3O_4 , CuO , NiO , MnO_3 , MoO_3 (кривая 1) и Cr_2O_3 , Cu_2O , Fe_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 (кривая 2) является то, что с увеличением энергии связи кислорода с поверхностью катализатора удельная скорость процесса уменьшается. Изменение же селективности S от 45 до 92 % (кривая 3) укладывается в один общий ряд CO_3O_4 , CuO , NiO , MnO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , Cu_2O , Fe_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , т. е. растет с увеличением энергии связи кислорода с оксидом. Энергия активации парциального окисления изопропанола с увеличением энергии связи кислорода с поверхностью оксида растет. К тому же и здесь формально можно выделить две группы катализаторов, не отличающихся от вышеприведенных для скорости катализа. Из полученных зависимостей, во-первых, следует вывод о выполнении соотношения Бренстеда – Поляни, а во-вторых, вывод о глубоких функциональных зависимостях адсорбционно-термодинамических и каталитических свойств оксидов переходных металлов.

Дативные свойства исследуемых оксидов определены зондированием поверхности полярными молекулами донорно-акцепторного типа (пиридин, диэтиловый эфир, метилэтилкетон, этанол и нитрометан). Дисперсионную составляющую дифференциальных теплот адсорбции определяли в ряду углеводородов: пентан, гексан, гептан. На рис. 4.14 и 4.15 показаны корреляционные связи электронодонорно-акцепторной и протоноакцепторной способности поверхности оксидов, а также вклада теплот адсорбции полярных молекул в общую полярность оксидов переходных металлов с энергией активации парциального окисления изопропанола. Не вдаваясь в подробности, отметим лишь факт удовлетворительной выполненности этих корреляционных соотношений. Из рис. 4.14 следует, что энергия активации парциального окисления изопропанола обусловлена как электронодонорной, так и протоноакцепторной способностью поверхности. По активности рассматриваемые оксиды располагаются в четкий ряд: CO_3O_4 , CuO , NiO , MnO_3 , MoO_3 , Cr_2O_3 , Cu_2O , Fe_2O_3 , V_2O_5 , TiO_2 , совпадающий с рядом по энергии связи кислорода с поверхностью оксидов.

Наибольший долевого вклад в общую полярность исследуемых поверхностей вносит теплота адсорбции этанола, очень хорошо коррелирующая с энергией активации парциального окисления изопропанола. Поэтому механизм адсорбции изопропанола на исследуемых оксидах будет аналогичным адсорбции этанола. Отсюда вытекает, что парциальное окисление изопропанола на оксидах d -элементов вероятнее всего происходит по слитному механизму. В пользу этого говорит близость степеней электронодонорной и протоноакцепторной способности поверхности оксидов (рис. 4.14, б).

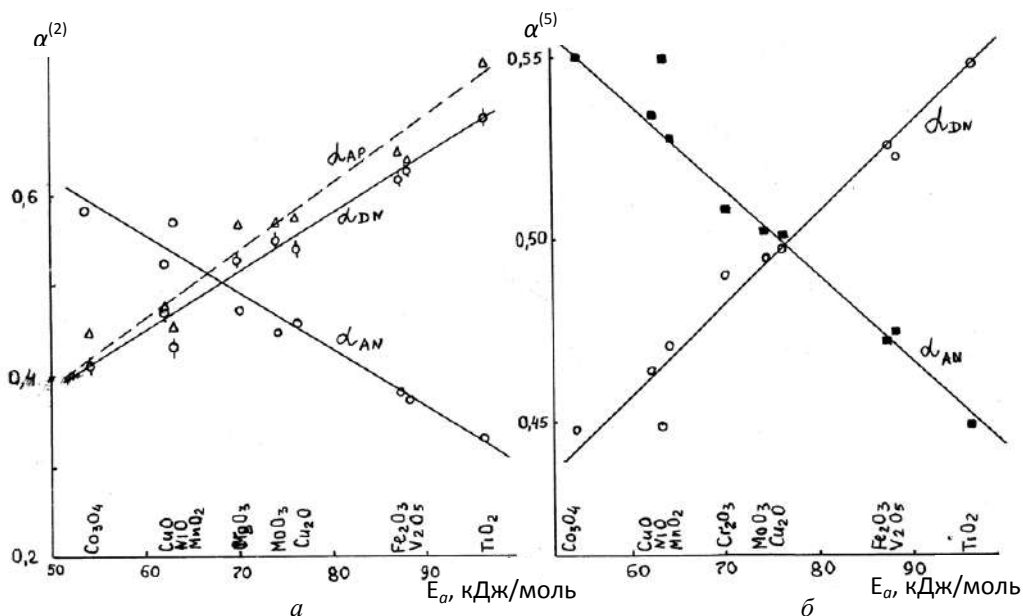


Рис. 4.14. Зависимость электронодонорной степени α от энергии активации парциального окисления изопронола на оксидах d -электронов

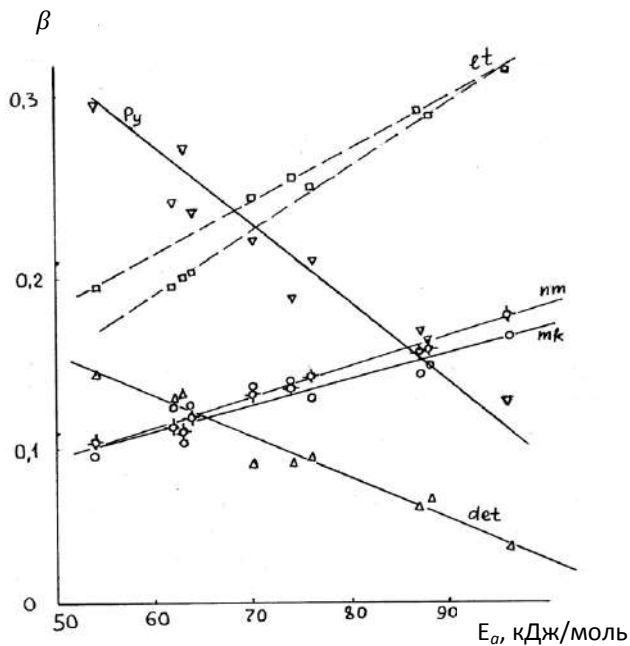


Рис. 4.15. Зависимость энергии активации парциального окисления изопропанола от долевого вклада (β) энергии адсорбции тест-молекул в общую полярность оксидов d -элементов

4.7.6. Полярные и гидрофильно-олеофильные свойства порошкообразных лигносульфонатов в АТМИП

Лигносодержащие соединения в средах различной природы проявляют разную реакционную способность. Ряд исследователей пытается объяснить физико-химические процессы с участием лигнинсодержащих соединений с общих позиций, например через параметр нуклеофильности [144, 145].

В нашей работе оценка полярных и гидрофильно-олеофильных свойств одного из компонентов сульфитной варки древесины – лигносульфонатов (ЛС) проведена методом молекулярных зондов. Метод молекулярных зондов широко применяется в ИК-спектроскопии, ЯМР, люминисцентном анализе, газоадсорбционной хроматографии и др. Как правило, большинство исследователей ограничиваются двумя–тремя наиболее типичными для исследуемого процесса молекулярными зондами. Наиболее рациональным, видимо, следует считать АТМИП. По этому методу предварительно подготовленную поверхность порошкообразного лигносульфоната зондировали органическими молекулами: бензолом, этанолом, метилэтилкетон, нитрометаном, пиридином, пентаном, гексаном и гептаном, выбранным соответственно по принципу электронодонорного, протондонорного, ориентационного, электроноакцепторного, протонакцепторного и дисперсионного взаимодействий.

Как указывалось ранее, теплоты адсорбции могут быть определены методом прямой калориметрии [2] либо по изостерам [24, 18], например газохроматографическим методом.

Коротко остановимся на методологии определения гидрофильно-олеофильных свойств веществ. Если следовать традиционному подходу к определению гидрофильно-олеофильных свойств веществ через отношение работ адсорбции из углеводородной (масляной) W_{ol} и из водной W_{wt} фаз (правило Банкрофта) [150], то логично представить это соотношение в виде констант адсорбционного равновесия K_p молекул исследуемого вещества (водной и масляной фазы) на поверхности твердого тела. Из константы адсорбционного равновесия можно рассчитать начальную теплоту адсорбции q_0 . При выборе в качестве фазы сравнения q_0 масляной фазы только одного углеводорода, например гептана, мы приходим к общепринятому, так называемому, гидрофильно-олеофильному соотношению [151, 152]. Это соотношение недостаточно строго, поскольку поляризуемости масляной и водной фаз контрастно различаются: гептан – 13,7, вода – 1,49 Å³. Чтобы исключить фактор неопределенности по поляризуемости фаз необходимо в качестве масляной фазы брать не менее трех углеводо-

родов, например гексан, гептан и октан (у последнего поляризуемость составляет $15,6 \text{ \AA}^3$), и сравнивать константы адсорбционного равновесия K_p (лучше дифференциальные теплоты адсорбции q_w) воды и гипотетического углеводорода при $\alpha = 1,49 \text{ \AA}^3$. Через теплоты адсорбции неспецифических взаимодействий зависимость q^{ns} от α будет представлена уравнением прямой [19, 21]:

$$q^{ns} = q_0^{ns} + k\alpha; \quad (4.72)$$

здесь q_0^{ns} равна отрезку, отсекаемому прямой $q^{ns} = f(\alpha)$ на оси q^{ns} , k – инкремент дифференциальной теплоты адсорбции в гомологическом ряду. Теплоту гипотетического углеводорода q_{C-H}^* , соответствующую поляризуемости молекул воды ($1,49 \text{ \AA}^3$), найдем, решая уравнение (4.72) относительно α . При таком подходе константу q_0^{ns} по физическому смыслу можно характеризовать как энергетическую характеристику адсорбции углеводорода при нулевой поляризуемости (а это не углеводород, а его составляющая H_2). Следовательно, понятие «степень гидрофильности» можно определить как:

$$\beta^{filio} = \frac{q_w}{q_{C-H}^* + q_w}, \quad (4.73a)$$

а «степень гидрофобности» –

$$\beta^{obus} = \frac{q_{C-H}^*}{q_{C-H}^* + q_w} \quad (4.73b)$$

или попросту $\beta^{obus} = 1 - \beta^{filio}$, где q_w – дифференциальная (интегральная) теплота адсорбции воды. Уравнения (4.73a), (4.73b) можно с успехом использовать, применяя калориметрические методы, например дифференциальную калориметрию, спектроскопию, методы, с помощью которых можно получить энергетическую характеристику по адсорбции, смачиваемости и др.

Лигносультфонаты относят к сложным по функциональному составу и строению соединениям [154]. По характеру межмолекулярных взаимодействий в макромолекуле лигносультфоната условно выделим три типа участков:

- неспецифические фрагменты (сегменты), образованные насыщенными углеводородными или химически инертными группировками;
- специфические с локализованными положительными зарядами (преимущественно катионами) или другими электроноакцепторными центрами;

– специфические с локализованными на поверхности отрицательными зарядами, образованными преимущественно анионами (сульфогруппировками), карбонильными группировками и другими электронодонорными центрами;

– количественную оценку координирующего действия выбранных молекулярных зондов к центрам адсорбции на поверхности макромолекул лигносульфонатов целесообразнее всего провести через эмпирические параметры – донорные (DN) и акцепторные (AN) числа, предложенные Гутманом [39]. Эти параметры являются мерой донорной акцепторной способности адсорбата. С этих позиций взаимодействие молекулярных зондов с молекулами лигносульфонатов можно характеризовать следующим образом:

бензол – слабый акцептор электронной пары, видимо, будет преимущественно координироваться по отношению к фенильному радикалу в фенилпропановых звеньях макромолекулы лигносульфонатов;

этанол обладает нуклеофильными и электрофильными свойствами, но это преимущественно донор протонов и склонен образовывать водородные связи. Следует ожидать его координацию на неспецифических и специфических (электроноакцепторных) центрах молекул лигносульфонатов;

метилэтилкетон способен координироваться и на электронодонорных, и на электроноакцепторных центрах (преимущественно донор электронов). Благодаря асимметрии молекулы? склонен к ориентационному взаимодействию по типу «диполь – диполь»;

нитрометан обладает преимущественно электронодонорными свойствами, но при таутомерном равновесии в ациформе может проявлять и свойства кислоты, то есть ведет себя подобно этанолу;

пиридин – соединение, зарекомендовавшее себя как сильное основание с ярко выраженными протоноакцепторными свойствами.

В работе исследованы лигносульфонаты различного катионного состава (табл. 4.9) и молекулярно-массового распределения (табл. 4.10).

Таблица 4.9

Характеристика лабораторных лигносульфонатов различного катионного состава (серия А)

Название образца	Массовая доля, %			\bar{M}_w
	S	RS	OCH ₃	
ЛС	10,7	7,7	8,3	41000
ЛСLI	11,3	8,0	8,8	43500
ЛСNa	10,7	7,8	8,2	39000
ЛСК	10,8	8,6	7,8	38000
ЛСNH ₄	10,4	7,6	8,6	41000

Таблица 4.10

Характеристика фракционированных технических лигносульфонатов (серия В)

Название образца	Массовая доля, %				\bar{M}_w
	S	RS	CHO	OCH ₃	
ЛСТ	7,4	14,6	2,3	9,2	42500
ЛФ-1	9,3	17,3	2,8	6,4	24000
ЛФ-2	9,7	11,2	1,8	9,1	33500
ЛФ-3	6,2	0,5	0,1	12,7	57000

В табл. 4.9 и 4.10 приняты следующие обозначения: ЛС – лабораторный образец лигносульфоната, полученный при *сульфитной* варке хвойной древесины; ЛСLi, ЛСNa, ЛСК, ЛСNH₄ – лабораторные образцы в литиевой, натриевой, калиевой и аммониевой формах; ЛСТ – технические лигносульфонаты, полученные при сульфитной варке хвойной древесины; ЛФ-1, ЛФ-2, ЛФ-3 – фракционированные лигносульфонаты из ЛСТ; RS – редуцирующие вещества; S – сера; OCH₃ – метоксил, CHO – фенол, \bar{M}_w – средневзвешенная молекулярная масса.

Межмолекулярные взаимодействия могут быть оценены либо по теплотам адсорбции, либо по теплотам смачивания.

Рис. 4.16 иллюстрирует результаты определения теплот адсорбции (q) методом газодсорбционной хроматографии и теплот смачивания ($-\Delta H$) методом калориметрии на образцах ЛС и ЛСТ. Линейная корреляция теплот адсорбции и теплот смачивания говорит о том, что обоими методами можно получить идентичные по информативности результаты. Автор выбрал газодсорбционный метод как наиболее экспрессный.

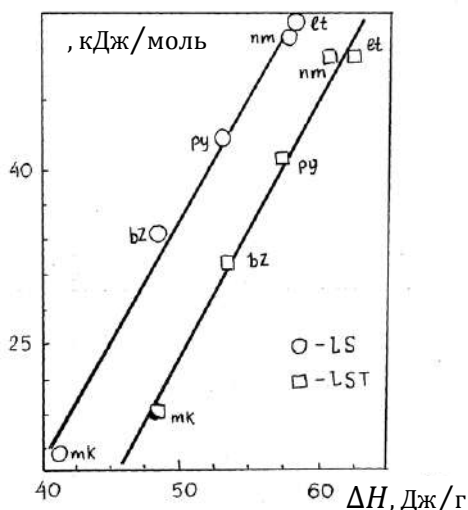


Рис. 4.16. Корреляция изостерических теплот адсорбции (q_{st}) и теплот смачивания ($-\Delta H$) полярных молекул на поверхности лигносульфонатов ЛС и ЛСТ

В табл. 4.11 приведены результаты по газохроматографическим теплотам адсорбции восьми молекулярных зондов на поверхности образцов лигносульфонатов серии А и серии В. Здесь же приведены значения поляризуемости (α), значения донорных (DN) и акцепторных (AN) чисел молекулярных зондов. Теплоты неспецифических взаимодействий q^{ns} н-пентана, н-гексана для лигносульфонатов серии А и серии В представлены в виде линейных уравнений:

Серия А		Серия В	
ЛС	$q^{ns} = 5,2 + 0,766\alpha$	ЛСТ	$q^{ns} = 7,2 + 0,635\alpha$
ЛСLI	$q^{ns} = 4,9 + 0,518\alpha$	ЛФ1	$q^{ns} = 7,4 + 0,416\alpha$
ЛСNa	$q^{ns} = 5,0 + 0,631\alpha$	ЛФ2	$q^{ns} = 6,2 + 0,562\alpha$
ЛСК	$q^{ns} = 5,1 + 0,701\alpha$	ЛФ3	$q^{ns} = 5,8 + 0,679\alpha$
ЛСNH ₄	$q^{ns} = 5,0 + 0,644\alpha$		

Таблица 4.11

Результаты газохроматографического определения теплот адсорбции

Сорбат	Адсорбент									Физические константы		
	ЛС	ЛСNH ₄	ЛСК	ЛСNa	ЛСLI	ЛСТ	ЛФ-1	ЛФ-2	ЛФ-3	α_A^3	DN	AN
Пентан	13,0	11,7	12,2	11,1	10,1	13,6	11,6	11,8	12,7	9,9	—	—
Гексан	14,3	12,9	13,4	12,2	10,9	14,7	12,4	12,9	13,9	11,9	—	—
Гептан	15,7	14,1	14,7	13,4	12,0	15,9	13,1	13,9	15,1	13,7	—	—
Бензол	38,1	25,4	26,5	29,8	36,8	41,9	37,4	38,7	38,5	10,4	0,1	8,2
Этанол	44,2	28,1	29,9	36,0	45,8	43,3	38,0	40,3	42,5	5,6	23,5	37,1
Метил-этилкетон	31,5	21,7	22,8	28,0	31,2	33,4	29,9	33,2	34,1	6,9	19,0	10,9
Нитрометан	43,7	27,8	32,2	33,9	42,7	43,4	40,6	42,3	45,2	7,2	2,7	20,5
Пиридин	40,9	28,5	30,8	35,9	43,2	40,3	36,8	40,0	42,6	11,1	33,1	14,2

Специфические теплоты адсорбции найдены по фиксированным для каждого молекулярного зонда поляризуемостям и значениям теплот адсорбции суммарных взаимодействий (табл. 4.11). Для лигносульфонатов серии А наблюдается явная корреляционная связь q_s от $1/2 (DN + AN)$ для двух групп молекулярных зондов, отмеченных на рис. 4.17 А линиями 1, 2, 3, 4 по бензолу и нитрометану и линиями 1', 2' 3', 4' – по метилэтилкетону, пиридину этанолу. Кроме того, прослеживается корреляция и в группе «бензол, пиридин, этанол» (линии 1'' 2'', 3'', 4''). Похожая ситуация просматривается и для лигносульфонатов серии В.

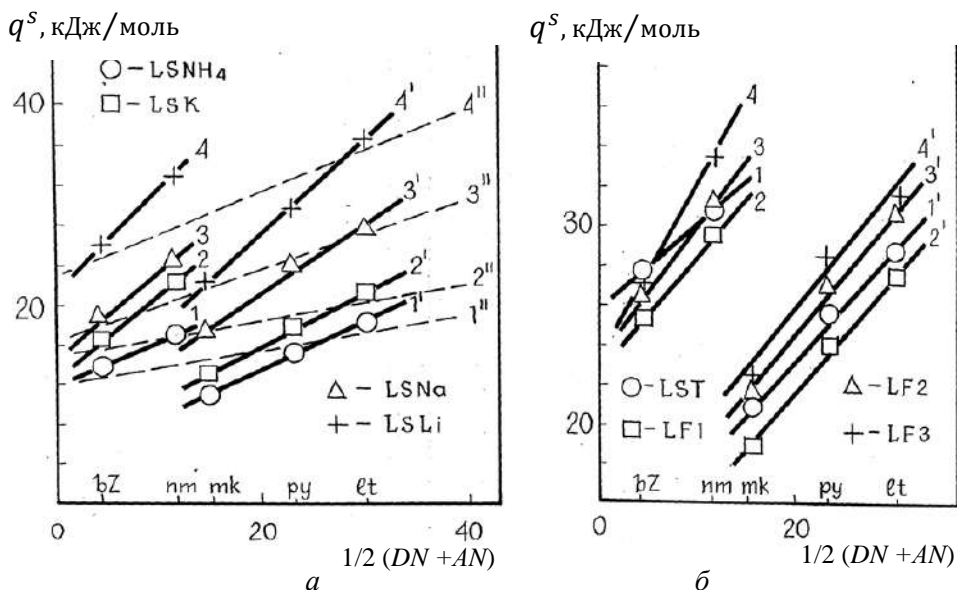


Рис. 4.17. Корреляция специфических теплот (q^s) и полусумм DN и AN на лигносульфонатах серии А и В

Для лигносульфонатов различного катионного состава характерно достаточно резко уменьшение доли специфических взаимодействий, а с ней полярности молекул лигносульфонатов с увеличением электронной поляризуемости ионов (то же, что и с увеличением радиуса ионов), но, в свою очередь, в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ (рис. 4.18, а) наблюдается увеличение доли ван-дер-ваальсовых неспецифических взаимодействий. Рост молекулярной массы фракционированных образцов в ряду ЛФ-1, ЛФ-2, ЛФ-3 (рис. 4.18) ведет к небольшому росту P и q^s/q и к значительному увеличению инкремента теплоты ван-дер-ваальсовых взаимодействий (рис. 4.18, б).

В результате определения констант распределения молекул лигносульфонатов различного катионного состава между фазами «гексан – вода, гептан – вода, октан – вода» получены уравнения:

$$(LCLi) k_d = 0,28 + 0,42\alpha,$$

$$(LСNa) k_d = 0,37 + 0,47\alpha,$$

$$(LCK) k_d = 0,55 + 0,52\alpha,$$

$$(LСNH_4) k_d = 0,68 + 0,56\alpha.$$

Для $\alpha = 1,49 \text{ \AA}^3$ рассчитаны значения k_d как меры олеофильности лигносульфонатов и построены корреляционные зависимости q^{ns}/q от k_d (рис. 4.19), из которых следует, что в принципе любой из выбранных молекулярных зондов избирательно может характеризовать не только тип межмолекулярных взаимодействий «адсорбент – адсорбат», но и служить достаточно объективной мерой олеофильности этих соединений.

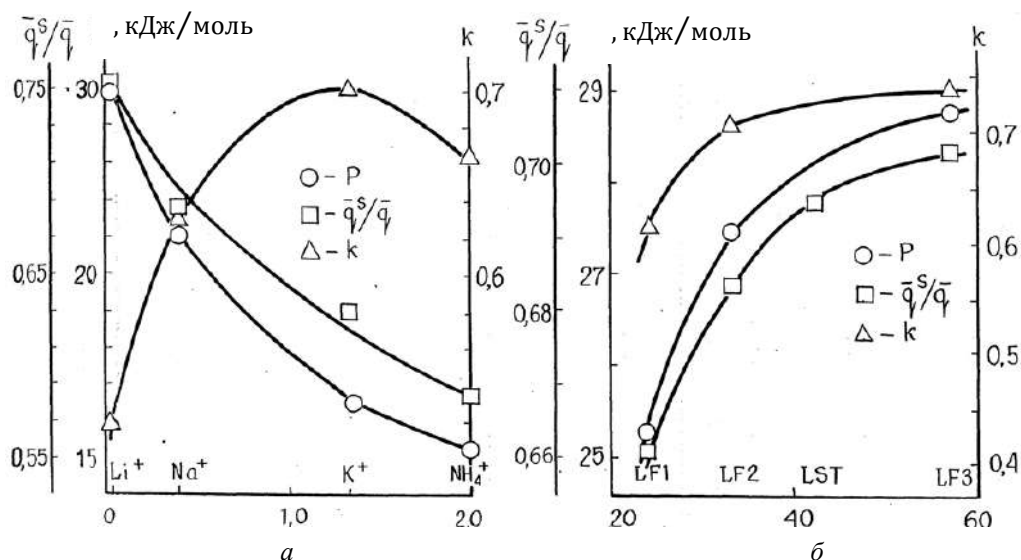


Рис. 4.18. Зависимость степени α , \AA^3 , специфичности (\bar{q}^s/\bar{q}), полярности (P) и инкремента (k) от поляризуемости ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ и молекулярной массы $\bar{M}_w \cdot 10^3$ фракционированных лигносульфонатов

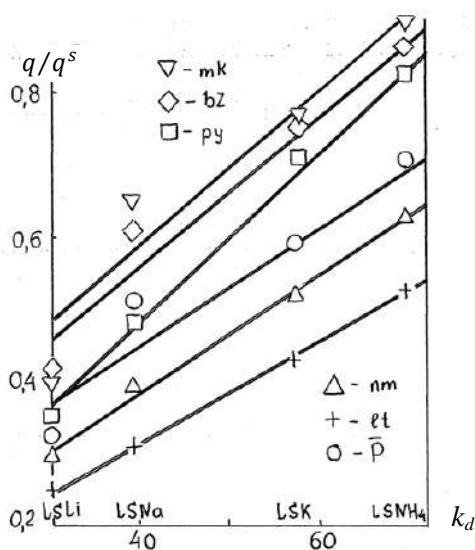


Рис. 4.19. Корреляция степени олеофильности (q^{ns}/q) от константы распределения (k_d) на лигносульфонатах серии А

В заключение отметим, что предлагаемый метод позволяет выявить, какой из выбранных молекулярных зондов дает преимущественный вклад в общую полярность исследуемых лигносульфонатов. Для этого достаточно найти коэффициенты парных корреляций между теплотой специфических взаимодействий q^s и P . Например, для лигносульфонатов серии А коэффициенты корреляций составят по бензолу – 0,86; этанолу – 0,80; метилэтилкетону – 0,73; нитрометану – 0,87; пиридину – 0,97, то есть в

рассматриваемом ряду лигносульфонатов преимущественный вклад в общую полярность вносят межмолекулярные взаимодействия по типу «лигносульфонат – пиридин». Если учесть, что пиридин в зависимости от природы адсорбента способен координироваться и к анионным, и к катионным центрам, то можно предложить, что взаимодействие молекул пиридина с поверхностью лигносульфонатов будет проходить по механизму двухцентровой координации, т. е. одновременно на ионах щелочных или щелочноземельных металлов и на сульфогруппах. Иначе, полярность лигносульфонатов, видимо, обусловлена содержанием в них сульфогрупп и природой катиона.

В дополнение к сказанному отметим, что все найденные энергетические характеристики лигносульфонатов напрямую определяют также их технологические свойства как способность адсорбироваться на минеральной поверхности типа «каолин» и диспергировать водно-минеральные суспензии.

Как видим, адсорбционно-термодинамический метод исследования поверхностей, приложенный к самым различным по природе гетерогенным системам, дает богатейшую информацию о донорно-акцепторных свойствах этих систем и о направлении процессов, протекающих с их участием.

Список литературы

1. Флад Э. Термодинамическое описание адсорбции по Гиббсу и Поляни // Межфазовая граница: газ–твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 18–76.
2. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической, адсорбции. М.: Изд-во Москов. ун-та, 1983. 344 с.
3. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
4. Кроуэлл А. Силы взаимодействия между молекулами газа и поверхностью твердого тела // Межфазовая граница: газ – твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 150–171.
5. Сидней Росс. Гомотактическая поверхность и адсорбционные потенциалы // Там же. С. 405–413.
6. Рогинский С.З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 643 с.
7. Williams F.L., Nason D. // Surface Sci. 1974. Vol. 45. P. 377–408.
8. Moran Lopez J.L., Falicov L.M. // 1 bid. 1978. V. 48. P. 2542 – 2548.
9. Киселев В.Ф., Крылов О.В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1978. 255 с.
10. Давыдов А.А. ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов. Новосибирск: Наука, 1984. 246 с.
11. Современные методы ЯМР и ЭНР в химии твердого тела. Черноголовка: ИХ АН СССР, 1985. 350 с.

12. Бакаев В.А. Молекулярная теория физической адсорбции на неоднородных поверхностях и в микропористых адсорбентах: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М. 304 с.
13. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.; Товбин Ю.К. Успехи химии. 1980. Т. 49, № 1. С. 171–191; Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
14. Головня Р.В., Мишарина Т.А. Термодинамическая трактовка полярности и селективности сорбентов в газовой хроматографии.
15. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961. 929 с.
16. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
17. Полтарак О.М. // Журн. физ. химии. 1958. Т. 32, № 2. С. 534–538.
18. Адсорбционные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. М.: Изд-во МГУ, 1990. 318 с.
19. Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Монаков Ю.Б. Донорно-акцепторные свойства твердофазных лигносульфонатов // Докл. НАН Беларуси. 1999. Т. 43, № 4. С. 62–65.
20. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: пер. 4-го амер. изд.; под ред. А.А. Гусева. М.: Наука, 1978. 791 с.
21. Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М., Монаков Ю.Б. Донорно-акцепторные свойства твердофазных лигносульфонатов // ЖФХ. 2000. Т. 74, № 12. С. 2195–2202.
22. Морртсон С. Химическая физика поверхности твердого тела / пер. с англ. под ред. Ф.Ф. Волькенштейна. М.: Мир, 1980. 488 с.
23. Экспериментальные методы исследования катализа: пер. с англ. под ред. А.М. Рубинштейна. М.: Мир, 1972. 480 с.
24. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
25. Littwood A.B. // Gas Chromatogr. 1963. V. 1. P. 16–21.
26. Kovats E. // Advances in Chromatography. 1965. V. 1. P. 229–237 // Helv. Chim. Acta. 1958. V. 41. P. 1915–1921.
27. Rohrschneider L. Eine Methode zur charakterisierung von gaschromatographischen trennflussigkeit // Chromatogr. 1969. V. 39. P. 383–397.
28. Golovnya R.V., Micharina T.A. Polarity and Selectivity in Gas Chromatography from the Thermodynamic Viewpoint // Journal of HRC & CC. 1980. V. 3. P. 4–9 // Journal of HRC & CC, 1980. V. 3. P. 51–61.
29. Golovnya R.V., Polanuer B.M. Comparison of methods for the determination of the polarity and selectivity of stationary phases in gas chromatography from a thermodynamic point of view // Chromatogr. 1990. V. 517. P. 51–66.
30. Ларионов О.Г., Петренко В.В., Платонова Н.П. Описание межмолекулярных взаимодействий адсорбат – адсорбат в газоадсорбционной хроматографии на пористых полимерных сорбентах методом линейного разложения параметров удерживания // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63, № 9. С. 2533–2535.

31. Larionov O.G., Petrenko V.V., Platonova N.P. Estimation of contributions of different sorbate-sorbent Interactions types in gas-adsorption chromatography by linear regression of adsorption energies // J. Chromatogr. 1991. V. 537, №. 1-2. P. 295–303.
32. McReynolds W.O. // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. P. 685–695.
33. Иогансен А.В., Куркчи Г.А. Физико-химическое применение газовой хроматографии. М.: Химия, 1973. С. 122.
34. Novak J., Ruzickova J., Wicar S., Ianak I. // Anal. Chem. 1973. V. 45. P. 1365–1373.
35. Король А.Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии. М.: Химия, 1985. 240 с.
36. Анорганикум: пер. с нем. / под ред. Л. Кольдица. М.: Мир, 1984. Т. I. 668 с.
37. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
38. Cutman V. // Electrochim. Acta. 1976. Vol. 21. P. 671–679.
39. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир, 1971. 225 с.
40. Kamlet M.G. // Progr. Phys. Org. Chem. 1981. Vol. 13. P. 485–630.
41. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982. 457 с.
42. Смирнова Н.А. Физическая химия. Современные проблемы / под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. Т. 4. С. 6–40.
43. Schuster Ed. P., G. Zundel, C. Sandorfy. Amsterdam: North Holland, 1976. V. 1–3. P. 1260.
44. Дуров В.А. Исследование строения, теплового движения и свойств жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 35–67.
45. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 528 с.
46. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. 2-е изд. Л.: Химия, 1976. 328 с.
47. Виноградов В.И., Крестов Г.А. // Современные проблемы химии растворов. М.: Наука, 1986. С. 34–63.
48. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гос-техтеориздат, 1956. 508 с.
49. Hildebrandt J.H., Prausnitz J.M., Scott R.L. Regular and related solutions. Amsterdam: Van Nostrand: Reinhold, 1970. 228 p.
50. Prigogine I. The molecular theory of solutions. Amsterdam: North Holland, 1957. 447 p.
51. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Из-во МГУ, 1980. 184 с.
52. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.
53. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн Н.П., Ромм Н.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 398 с.
54. Шахпаров М.И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях. М.: Высш. шк., 1980. 352 с.

55. Математические задачи химической термодинамики / под ред. Г.А. Коквина. Новосибирск: Наука, 1985. 244 с.
56. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 255 с.
57. Методы исследования быстрых реакций / под ред. Г.М. Хеммиса. М.: Мир, 1977. 716 с.
58. Dellyes R. // Chim. Phys. 1963. V.60. P. 1008.
59. Попл Дж., Шнейдер В., Бернштейн Г. Спектры ЯМР высокого разрешения. М.: Из-во иностр. лит., 1962. 592 с.
60. Вукс М.Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. 336 с.
61. Молекулярные взаимодействия / под ред. Г. Ратайчак, Дж. Орвилл-Томаса. М.: Мир, 1984. 600 с.
62. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. М.: Наука, 1964. 515 с.
63. Физическая акустика / под ред. Д. Мэзона. М.: Мир, 1968. Т. 2. Ч. А. 488 с.
64. Проблемы химии растворов // Растворы неэлектролитов в жидкостях / под ред. Г.А. Крестова. М.: Наука, 1989. 263 с.
65. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
66. Тафт Р.У. Пространственные эффекты в органической химии / под ред. М. Ньюмена. М.: ИЛ, 1960. С. 562 – 686.
67. Гурьянов Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
68. Шапаронов. М. Введение в современную теорию растворов. М., 1976.
69. Пиментел Д., Мак-Клеллан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964.
70. Соколов Н.Д. Водородная связь. М.: Наука, 1964.
71. Risby T.H., Jurs P.C., Reinbold B.L. // Chromatogr. Sci. 1974. V. 99. P. 173–192.
72. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1970. 534 с.
73. Гиббс Дж. Б. Основные принципы статистической механики. М.; Л., 1946.
74. Эткинс П. Физическая химия. Т. 2 / пер. с англ. под ред. К.П. Бутина. М.: Мир, 1980. 584 с.
75. А. с. 352874. Способ получения альдегидов / Макаревич Н.А., Козьминых О.К., Кетов А.Н., Костин Л.П. М., 1970.
76. Козьминых О.К., Макаревич Н.А., Кетов А.Н. Исследования окисления этилового спирта в расплаве $KVO_3-V_2O_5$ // Химия и хим. Технология. 1973. Т. 16, № 5. С. 723–25.
77. Макаревич Н.А., Козьминых О.К., Кетов А.Н. Поверхностное натяжение и плотность расплава в системе $KVO_3-V_2O_5$ // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 1. С. 235.
78. Мусихин В.И., Черняев В.Г., Макаревич Н.А., Козьминых О.К. Вязкость и электропроводность расплава $KVO_3-V_2O_5$ // Чер. Metallургия. 1975. № 8. С. 9–13.

79. Макаревич Н.А., Козьмин О.К., Кетов А.Н. О влиянии газов на поверхностные свойства в расплаве $KVO_3-V_2O_5$ // Химия и хим. технология. 1975. Т. 18, № 6. С. 993–995.

80. Макаревич Н.А. Исследование свойств расплава $KVO_3-V_2O_5$ и окисления в нем алифатических спиртов: дис. ... канд. наук. Пермь, 1974. 150 с.

81. Чекрышкин Ю.С., Пантелеев Е.В., Шакиров И.В., Дайменов А.П. Неорганические расплавы – катализаторы превращения органических веществ. М: Наука, 1989. 133 с.

82. Макаревич Н.А. Поверхностные и объемные свойства расплава $V_2O_5 - V_2O_5$ // Труды XIV Рос. конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Екатеринбург, 2015. С. 212 – 213 // Там же. С. 242 – 244.

83. Волков С.В., Бандур В.А., Буряк Н.И. Ионные расплавы и их применение в науке и технике. Киев.: Наук. думка, 1984. С. 3–12.

84. Пат. 3652638 (США) РЖХим. 1973. 2Н83.

85. Пат. 3803205 (США) РЖХим. 1875.6Н170

86. Пат. 3812171 (США) РЖХим. 1975. 7Н161.

87. Пат. 3846473 (США) РЖХим: 1975. 22Н258

88. Пат. 3945804 (США) РЖХим; 1977. 1Н226.

89. А. с. 593727 СССР. МКИ ВОН 23/00. Катализатор для окисления диметилового эфира в формальдегид / Долбилкина Э.В., Кошелева М.В., Козьмин О.К., Макаревич Н.А. М., 1978.

90. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. Новосибирск: Наука, 1987. 536 с.

91. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 302 с.

92. Иоффе И.И., Решетов В.А., Добротворский А.М. Гетерогенный катализ. Л.: Химия, 1985. 224 с.

93. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. 2-е изд. Л.: Химия, 1979. 360 с.

94. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.

95. Kera Y., Negoro M. Kinetic compensation effect and activated states for alcohol decomposition over alkali-modified vanadium oxides // Catalysis. 1986. V. 99, № 1. P. 198–206.

96. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. М.: Metallurgia, 1966. 542 с.

97. Пастухов Э.А., Мусихин В.И., Ватолин Н.А. Электрические свойства нестехиометрических оксидных расплавов. Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1984. 112 с.

98. Блюм Г., Бокрис Дж. Строение расплавленных солей / пер. с англ. под ред. Е.А. Укше. М.: Мир, 1966. 203 с.

99. Манакон В.П., Попель С.И. Дифракционные исследования особенности строения жидких металлов // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 2. С. 68–71.

100. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 188 с.

101. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд-во АН СССР, 1945.
102. Waseda Y. The structure of non-crystalline materials. Liquid and amorphous solids. N.Y.: Mc Grow-Hill, 1980. 326 p.
103. Маслеников Ю.И., Попель С.И. Определение параметров ближнего порядка в расплавах с плотной структурой предплавления / Физико-химические исследования металлургических процессов. Свердловск, 1983. Вып. II. С. 25–35.
104. Комаров А.Ю., Проценко С.П., Байдаков В.Г. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации в двумерной леннарджановской системе // Расплавы. 1991. № I. С. 34–42.
105. Фотиев А.А., Глазырин М.П., Алямовский С.И. Диаграмма состояния системы $V_2O_5 - KVO_3 - M$ // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12, № 5. С. 1325–1329.
106. Pouchard M. // Bull. Soc. Chem. France, 1967. V. 11. P. 42–44.
107. Фотиев А.А., Ивакин А.А. Ванадиевые соединения щелочных металлов и условия их образования. Свердловск, 1970. Вып. 19. 154 с.
108. Илларионов В.В., Озеров Р.П., Кильдишева Е.В. // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5, № 12. С. 2802–2803.
109. Pantony D., Vasi K.J. // J. Inorganic & Nuclear Chem., 1968. V. 30, №. 2. P. 721–724.
110. Зязев В.Л., Есин О.А. Журн. техн. физики, 1958. Т. 28, № I. С. 18–23.
111. Furth R. // Proc. Cambridge Phil. Soc. 1941. V. 37. P. 252, 276, 281.
112. Мусихин В.И., Лепинских Б.М., Фомичев Ю.А. Электрические свойства расплавленной V_2O_5 // Тр. Ин-та металлургии УНЦ АН СССР. 1972. Вып. 27. С. 135–139.
113. Пастухов Э.А., Есин О.А., Ватолин Н.А. Влияние парциального давления кислорода на нестехиометричность и электропроводность расплавов $V_2O_5 - Cu_2O$ // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43, № 3. С. 584–587.
114. Мусихин В.И., Есин О.А., Лепинских Б.М., Черняев В.Г. // Тезисы докл. V Всесоюзн. совещ. по физ. химии и электрохимии расплавленных солей, оксидных расплавов и твердых электролитов. Ч. 1. Свердловск, 1973. С. 26–29
115. Doremus R.H. // J. Am. Ceram. Soc. 1960. V. 43. P. 655 – 663.
116. Глестън С, Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей. М.: ИЛ, 1948.
117. Макаревич Н.А., Козьминых О.К. Кошелева М.В. Исследование окисления изопропанола в расплаве $KVO_3-V_2O_5$ // II сб. Гетерогенные химические реакции. Пермь, 1974. Вып. 6. С. 114 – 117.
118. Макаревич Н.А., Козьминых О.К., Кетов А.Н. Взаимодействие этилового, пропилового и изопропилового спиртов с расплавом $KVO_3-V_2O_5$ // Там же. С. 118 – 125.
119. Макаревич Н.А., Козьминых О.К., Кетов А.Н., Купенко С.А. Исследование процесса окисления н-пропанола в расплаве $KVO_3-V_2O_5$ // Тр. Пермского политехн. ин-та. 1973. Т. 135. С. 23–26.
120. Satterfleid C.N., Loftus J. // Chem. Eng. Process. 1965. V. 4, № 1. P. 102–105.

121. Киперман С.А. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
122. Като А., Кавадзоэ С., Исида К. и др. Окисление нафталина в присутствии V_2O_5 // J. Chem. Soc. Japan. Pure chem. Sec. 1970. V. 91. P. 843–849.
123. Butt P.V., Kenney C.N. // VI Intern. Congr. Catal. 1976. P. 17.
124. Джунтини В., Шимулис В.И. Испытание критериев значимости линейного компенсационного эффекта (ЛКЭ) // Кинетика и катализ. М., 1980.
125. Баландин А.А. Мультиплетная теория катализа. М.: МГУ, 1963. Ч. 1. 103 с.; 1964. Ч. 2. 244 с.
126. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита: пер. с англ. М.: Мир, 1976. 788 с.
127. Танабе К. Твердые кислоты и основания: пер. с англ. М.: Мир, 1973. 183 с.
128. Якобс П. Карбонийная активность цеолитов. М.: Мир, 1983. 144 с.
129. Бремер Г., Вендлант К.П. Введение в гетерогенный катализ: пер. с нем. В.М. Грязнова М.: Мир, 1981. 160 с.
130. Миначев Х.М., Исаков Я.М. Химия цеолитов, катализ на цеолитах. М.: Наука, 1980. С.154–219.
131. Паукштис Е.А., Юрченко Э.Н. Применение ИК-спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств в гетерогенном катализе // Успехи химии. 1913. Т. 52. В. 3. С. 426–454.
132. Клячко А.Л., Рубинштейн А.М. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. В. 2. С. 474–479.
133. Хвощев С.С., Зверев А.В. Теплоты адсорбции CO_2 и PN_3 на синтетических цеолитах разных структурных типов // Изв. АН СССР. Сер. хим.. 1985. № 6. С. 1237–1241; 1985. № 6. С. 1241–1247; 1986. № 10. С. 2187–2190.
134. Клячко А.Л., Бруева Т.Р., Капустин Т.И. Калориметрия в адсорбции и катализе. Новосибирск, 1984. С. 76–77.
135. Гусев В.Ю., Фомкин А.А., Регент Н.И., Серпинский В.В. Теплоты адсорбции ксенона на цеолите PaX // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. С. 223–225.
136. Макаревич Н.А., Степанова Е.А. О специфических теплотах адсорбции молекулярных зондов на поверхности цеолитов // Тез. докл. 12-го Всесоюз. совещ. «Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений». Минск, 1989. С. 204.
137. Borroni-Bird G.E., Al-Sarraf N., Andersson S., King D.A., Single crystal microcalorimetry // Ghem. Phys. Lett. 1991. V. 183, № 6. P. 516–520.
138. Rudzinski W., Charmas R., Partyka S. Calorimetric Studies of ion adsorption at a water / oxide interface // Langmuir. 1991. V.7. P. 354–362.
139. Cardona-Martinez N., Dumesic J.A. Acid strength of silica-alumina and silica studied by microcalorimetric of pyridine adsorption // Catal.1990. V. 125. № 2. P. 427–444.
140. Степанова Е.А., Комаров В.С., Синило М.Ф. Применение спектроскопии в адсорбции и катализе. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1988. С. 79.
141. Комаров В.С., Степанова Л.А., Ширинская Л.П., Корнева О.Е. Алкилирование бензола этиленом на модифицированных цеолитсодержащих катализаторах // Весці АН БССР. Сер. хим. навук. 1991. № 1. С. 15–19.

142. Анакчан Э.Х., Дубинин М.М., Исириян А.А. Об инкрементах энергии адсорбции нормальных алканов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 2. С. 477–478.
143. Исириян А.А. Об аддитивности теплот адсорбции // Тез. докл. III Всесоюзного симпозиума «Колориметрия в адсорбции и катализе». Новосибирск, 1989. С. 54–55.
144. Edwards J.O. Polarizability, basicity and nucleophilic character // Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78, № 9. P. 1819–1820.
145. Bogolitsyn K.G., Skrebets T.E. Characterization of the reactivity of sulphur compounds // Wood Chemistry. 1989. № 4. P. 77–80.
146. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы: пер. с англ. М.; Л.: ОГИЗ, 1947. 552 с.
147. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 291 с.
148. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 399 с.
149. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 351 с.
150. Ребиндер П.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ // П.А. Ребиндер. Избр. труды. М.: Наука, 1978. С. 157–181.
151. Ребиндер П.А. Поверхностные явления, адсорбция и свойства адсорбционных слоев // П.А. Ребиндер. Избр. труды. М.: Наука, 1978. С. 74–121.
152. Русанов А.И. К термодинамике мицеллярных систем. I. Равновесное распределение и поверхностное натяжение мицелл // Коллоид. журн. 1981. Т. 43, № 5. С. 890–901, 903–910.
153. Русанов А.И. Термодинамика ионных мицелл // Успехи химии. 1989. Т. 58, № 2. С. 169–196.
154. Lindstrom I. The colloidal behavior of lignin // Colloid and Polym. Sci., 1979. V. 255. № 3. P. 271–285.

ТЕРМОДИНАМИКА АДсорбЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ В РАВНОВЕСНОЙ И КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЯХ АДсорбЦИИ*

Исследования в области термодинамики равновесной адсорбции ПАВ из растворов к настоящему времени достигли значительного прогресса [1–10]. Общим термодинамическим уравнением адсорбции в растворах является фундаментальное уравнение Гиббса [1], связывающее изменение поверхностного натяжения σ и химического потенциала μ компонентов системы:

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (5.1)$$

где Γ_i – поверхностный избыток i -го компонента в поверхностном слое раствора.

Стандартный набор термодинамических характеристик ΔG , ΔF , ΔH , ΔU , ΔS традиционно получают через температурную зависимость константы адсорбционного равновесия K_p либо через эквивалентную ей характеристику адсорбционного слоя ПАВ – поверхностную активность (G_m) [4–6]. При адсорбции ионогенных ПАВ вводят поправку на влияние электрических зарядов поверхности через, так называемую, константу K_g [198]. Коэффициенту K_g придают различный смысл – либо степени связывания противоионов мицеллой [43], либо степени диссоциации [42], либо коэффициента активности [44].

Известные методы расчета термодинамики адсорбции из растворов приложены, как правило, к идеальным адсорбционным системам либо к реальным, но в области Генри, т. е. когда активности близки к концентрациям.

Что касается процессов мицеллообразования ПАВ в растворах, несмотря на значительные успехи в области экспериментальных и теоретических исследований [7–14], пока не разработана достаточно общая статистическая теория мицеллообразования, основанная на строгом термодинамическом рассмотрении системы в целом. Как известно, до сих пор не

* Экспериментальная часть и обсуждение результатов исследований этого раздела выполнены совместно с Дихтиевской Л.В. и Афанасьевым Н.И.

существует однозначного термодинамического подхода к мицеллообразованию. При определенных допущениях к этому процессу приложимы три модели: действующих масс, фазового разделения, совокупности малых объектов [8, 12]. Все три подхода при некоторых допущениях приводят к одинаковым выражениям для расчета термодинамических параметров мицеллообразования в растворах ПАВ. В отсутствие неорганических электролитов для одновалентного поверхностно-активного ионогенного вещества выражения для ΔG_m^0 , ΔH_m^0 , ΔS_m^0 имеют вид:

$$\Delta G_m^0 = (1 + K_g)RT \ln c_k ; \quad (5.2)$$

$$\Delta H_m^0 = -(1 + K_g)RT^2 \left(\frac{d \ln c_k}{dT} \right)_p ; \quad (5.3)$$

$$\Delta S_m^0 = -(1 + K_g)R \left[\ln c_k + T \left(\frac{d \ln c_k}{dT} \right)_p \right] , \quad (5.4)$$

где ΔG_m^0 , ΔH_m^0 , ΔS_m^0 – стандартные свободная энергия, энтальпия, энтропия образования мицелл из 1 моля ПАВ в одном молярном растворе при условии, что этот раствор не является идеальным, а характеризуется коэффициентом K_g , который соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ) реального раствора. Величину ККМ, как правило, выражают в молярных долях. Следует отметить, что достаточно точное значение теплоты мицеллообразования можно получить только для систем с высокими числами агрегации и их малым изменением температурой. Известны работы [16–18], в которых предприняты попытки непосредственного измерения теплот мицеллообразования.

Определение термодинамических характеристик непосредственно из кинетических данных по адсорбции и мицеллообразованию обычно не рассматривается. В настоящей работе предпринята попытка оценить термодинамику межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое на базе упрощенной кинетической модели адсорбции.

По модели элементарного акта адсорбции в кинетике реальных процессов на поверхности раздела фаз главенствующая роль отводится скорости, порядку реакции и энергии активации адсорбции [19], т. е. в самой кинетической модели адсорбции потенциально заложена возможность оценки термодинамики межфазного процесса в целом и межчастичных взаимодействий в частности.

Традиционное развитие кинетических моделей адсорбции проходило по двум независимым направлениям: в одном основная роль отводилась неоднородности поверхности, в другом – межчастичным взаимодействиям в адсорбционном слое [36, 87–89].

Для межфазных процессов, протекающих с участием сложных молекул, в том числе молекул ПАВ, одновременный учет основных реальных факторов адсорбционных процессов требует сложного математического аппарата, и получить эффективное аналитическое выражение практически невозможно, даже для простейших систем. А вот провести термодинамическую оценку межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое на основе упрощенной кинетической модели адсорбции, в которой одновременно учитываются нормальные и тангенциальные взаимодействия ПАВ в межфазном слое, принципиально возможно.

5.1. Общие кинетические закономерности адсорбции ПАВ на границе «жидкость – газ»

Для разбавленного однокомпонентного раствора ПАВ при условии, что градиент концентрации ПАВ изменяется преимущественно перпендикулярно поверхности раздела фаз, а сама поверхность однородна и равномерно деформирована на всех участках, диффузионно-адсорбционный процесс можно представить в общем виде либо через концентрации

$$\frac{dc}{d\tau} + V \frac{dc}{dx} = D \frac{d^2c}{dx^2}, \quad (5.5)$$

либо через величины адсорбции

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = D \frac{d\Gamma}{dx} - \Gamma \cdot V'. \quad (5.6)$$

Здесь $c = c(x, \tau)$ – молярная концентрация ПАВ в объеме раствора, моль/м³; x – координата, м; τ – время образования поверхности, с; $V = V(x, \tau)$ – скорость диффундирования молекул ПАВ, м/с; $\Gamma = \Gamma(\tau)$ – адсорбция в момент времени τ , моль/м²; D – коэффициент диффузии молекул ПАВ, м²/с; V' – скорость относительной деформации поверхности, с⁻¹.

Для смешанного механизма адсорбции, при котором скорости диффузии молекул ПАВ в растворе сопоставимы со скоростью установления адсорбционного равновесия, для ленгмюровской адсорбции уравнение в общем виде будет иметь вид

$$k_a \left[c(1 - \theta) - \frac{\theta}{K_p} \right] = D \frac{dc}{dx} \Big|_{x=0}, \quad (5.7)$$

где k_a – константа скорости адсорбции, моль/с. Когда же скорость установления равновесия между поверхностным и приповерхностным слоями

значительно больше скорости диффузии молекул ПАВ, связь между адсорбцией и концентрацией записывается через изотерму:

$$c(0, \tau) = \frac{\theta_\tau}{K_p(1 - \theta_\tau)}, \quad (5.8)$$

где $\theta = \Gamma(\tau)/\Gamma_m$; Γ_m – максимальная адсорбция.

Из (5.8) непосредственно вытекает кинетическое уравнение в общем виде

$$\frac{d\theta}{d\tau} = k_a(\theta_s - \theta_\tau)v + K\theta_\tau, \quad (5.9)$$

в котором скорость адсорбции определяется алгебраической суммой скоростей прямого и обратного процессов. В (5.9) $\theta_\tau = \Gamma_\tau/\Gamma_m$, $\theta_s = \Gamma_s/\Gamma_m$ – степень заполнения поверхности в момент времени τ и в условиях равновесия, v – доля молекул, способных закрепиться на поверхности, k_a и k_d – константы скорости адсорбции и десорбции. Уравнение (5.9) в интегральной форме, выраженное через адсорбцию, примет вид

$$\Gamma_\tau = \Gamma_s(1 - e^{-(k_a + k_d)\tau}). \quad (5.10)$$

Заменив сумму $k_a + k_d$ константой скорости процесса k_c , получим кинетическое уравнение адсорбции, пригодное для *идеального адсорбционного процесса*, протекающего на любой границе раздела фаз:

$$\Gamma_\tau = \Gamma_s(1 - e^{-k_c\tau}). \quad (5.11)$$

Применительно к границе раздела «жидкость – газ» через соответствующие величины поверхностного натяжения уравнение (5.11) будет представлено в форме [27]

$$\sigma_\tau = (\sigma_0 - \sigma_s)e^{-k_c\tau} + \sigma_s, \quad (5.12)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя; σ_τ и σ_s – поверхностное натяжение раствора в момент времени τ и в условиях адсорбционного равновесия соответственно.

Для описания реального адсорбционного процесса на границе «жидкость – газ» в уравнение (5.12) нами предложено [22, 54] ввести степенной коэффициент γ , учитывающий отклонение системы от идеальности:

$$\sigma_\tau = (\sigma_0 - \sigma_s)e^{-\beta\tau^\gamma} + \sigma_s, \quad (5.13)$$

где γ – безразмерная величина; $\beta = k_c^\gamma$.

Константа скорости идеального процесса k_c и коэффициент β (*кажущаяся константа скорости* k^* при условии, что γ в исследуемом диапазоне концентраций также величина постоянная: $k^* = \beta = k_c^\gamma$) непосредственно связаны со временем жизни молекул в поверхностном слое τ и характеризуют теплоту адсорбции по известному уравнению Френкеля [23];

$$\tau = \tau_0 e^{q^*/RT}, \quad (5.14)$$

где τ_0 – период колебаний адсорбированной молекулы перпендикулярно к поверхности; q^* – теплота адсорбции.

Адсорбция молекул в межфазном слое имеет место, когда время адсорбции достигает нескольких периодов τ_0 . В этом случае адсорбционная молекула будет обмениваться своей энергией с соседними молекулами. Десорбция молекулы из поверхностного слоя происходит после достижения некоторой критической температуры, при которой наступает равновесие в адсорбционной системе.

По физическому смыслу коэффициент γ близок коэффициенту активности, учитывающему межмолекулярные взаимодействия адсорбированных молекул, но не равен льюисовскому в традиционном понимании для выражения активности: $a = \gamma c$. Этот коэффициент был введен авторами [22, 54] до того, как был предложен GNF (фактор неидеальности g). Поэтому проведем обсуждение полученных ранее результатов по алгоритму, рассмотренному в публикации [22, 54], а затем прокомментируем полученные результаты с помощью GNF.

При изучении адсорбционных процессов межмолекулярные взаимодействия в основном делят на взаимодействия «адсорбент – адсорбат» и «адсорбат – адсорбат» [24]. В водных растворах ПАВ на границе с воздухом взаимодействие «адсорбент – адсорбат» можно представить как взаимодействие двух различающихся по составу и свойствам конденсированных фаз, одна из которых – раствор ПАВ (объемная фаза), а вторая – поверхностный слой, который можно рассматривать как особую конденсированную фазу молекул ПАВ. Если взаимодействия по нормали представляют собой в реальной адсорбционной системе убывающую функцию теплоты адсорбции от заполнения слоя, то взаимодействия по типу латеральных – возрастающую функцию.

При $\gamma = 1$ будем иметь идеальный случай (разбавленные растворы), когда отсутствуют боковые взаимодействия «адсорбат – адсорбат» и когда диффузия молекул в поверхностный слой идет по «безбарьерному» механизму. Наличие латеральных взаимодействий и возникновение диффузионного барьера с увеличением концентрации ПАВ в растворе вызовут отклонение от идеальности и $\gamma = 1$.

Тогда разность $(1 - \gamma)$ можно представить как долю энергии, приходящуюся на энергию латеральных взаимодействий (E_{lat}) и энергию активации диффузионного массопереноса (E_d). Для «безбарьерного» механизма энергия активации диффузионного массопереноса будет равна нулю. При наличии барьера эту величину можно *определить как разность энергии активации диффузии молекул ПАВ в приповерхностном слое E_D^s и в объеме раствора E_D^V* или через уравнение [25]

$$E_D = RT \ln \frac{D_V}{D_S}. \quad (5.15)$$

Вклад энергии латеральных взаимодействий и диффузионного барьера может быть выражен для каждой заданной концентрации ПАВ и через дифференциальные теплоты адсорбции из соотношения

$$1 - \gamma = \frac{q^* - q}{q^*}. \quad (5.16)$$

Теплоты q^* и q характеризуют взаимодействие адсорбата с поверхностью с той лишь разницей, что q получена из термодинамической модели адсорбции по уравнению изостеры и является характеристикой идеального процесса адсорбции, а q^* , найденная из кинетической модели адсорбции, учитывает и латеральные взаимодействия (q_{lat}), и энергию, обусловленную массопереносом (q_D), т. е. реального процесса. В общем виде можно представить как

$$q^* = q + q_{lat} + q_D, \quad (5.17)$$

т. е. найдя разность теплот адсорбции ($\Delta q^* = q^* - q$) из кинетической и термодинамической модели адсорбции, теплота латеральных взаимодействий

$$q_{lat} = \Delta q^* - q_D. \quad (5.17a)$$

Теплоту латеральных взаимодействий также с достаточно хорошим приближением можно оценить непосредственно и через коэффициент K_g [90]. Последний получают из зависимости поверхностной активности или критической концентрации мицеллообразования ПАВ от концентрации противоионов (5.2)–(5.4).

Предложенная *кинетическая модель адсорбции на границе «жидкость – газ»* апробирована на водных растворах наиболее типичного представителя углеводородных ПАВ – додецилсульфате натрия. Результаты эксперимента по определению зависимостей $\sigma = f(\tau)$ обработаны по уравнению кинетики адсорбции (5.13) и представлены в табл. 5.1. Коэффициент в этом уравнении рассчитан методом наименьших квадратов в диапазоне

$\gamma = 0 \div 1$ с шагом 0,1. Расчеты по программе проводили следующим образом: величины σ_s и $(\sigma_0 - \sigma_s)$ задавали, коэффициент β определяли после логарифмирования уравнения (5.13) прямой минимизацией среднеквадратичного отклонения с перебором γ от 0 до 1.

Таблица 5.1

Кинетические уравнения поверхностного натяжения водных растворов додецилсульфата натрия

Концентрация, моль/л	$\sigma_\tau = (\sigma_0 - \sigma_s)e^{-\beta\tau^\gamma} + \sigma_s$
$4 \cdot 10^{-4}$	$\sigma_\tau = (26,0)e^{-5,6 \cdot 10^{-3} \tau^{0,9}} + 46,0$
$8 \cdot 10^{-4}$	$\sigma_\tau = (34,0)e^{-2,7 \cdot 10^{-3} \tau^{0,7}} + 38,0$
$1,6 \cdot 10^{-3}$	$\sigma_\tau = (44,5,0)e^{-4,4 \cdot 10^{-3} \tau^{0,7}} + 27,5$
$4 \cdot 10^{-3}$	$\sigma_\tau = (45,7)e^{-7,6 \cdot 10^{-3} \tau^{0,6}} + 26,3$

Зависимость коэффициентов β и γ от степени заполнения адсорбционного слоя молекулами додецилсульфата натрия показана на рис. 5.1. Здесь же для сравнения по данным Сасаки [26] приведены значения коэффициентов активности додецилсульфата натрия, полученные методом потенциометрии с использованием в качестве индикаторного электрода мембраны NEOSEPTA–AV4T. Подтверждением того, что коэффициенту γ по физическому смыслу близок коэффициент активности, служит симбатность коэффициентов активности γ , найденных различными методами от степени заполнения, а также близость их абсолютных значений.

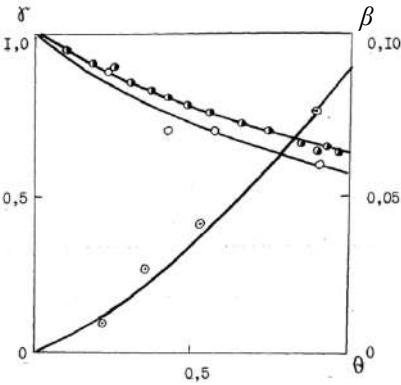


Рис. 5.1. Зависимость коэффициентов β (\odot) и γ (\circ) от степени заполнения адсорбционного слоя молекулами додецилсульфата натрия. Кривая (\bullet) по данным [27]

Закономерной выглядит и корреляция между коэффициентами β и γ , которая показывает, что с увеличением коэффициента β значение γ уменьшается (факт межмолекулярного взаимодействия в адсорбционном слое). По характеру изменения β можно сразу отметить, что с заполнением слоя

молекулами додецилсульфата натрия теплота адсорбции уменьшается. Это наводит на мысль о том, что γ является одновременно и мерой нормальных межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое, определяемых, как правило, отношением реальных текущих дифференциальных теплот к начальной дифференциальной теплоте адсорбции [13]. Напротив, разность $(1 - \gamma)$, связанная с тангенциальными (латеральными) взаимодействиями и диффузионным барьером, с заполнением адсорбционного слоя увеличивается, что находится в соответствии с модельными представлениями Фаулера – Гуггенгейма [91], Киселева – Березина [92–93], Товбина [88].

Таким образом, введение γ в кинетическое уравнение идеального адсорбционного процесса позволяет перейти к описанию реальных систем и качественно оценить межмолекулярные взаимодействия в адсорбционном слое. Если вернуться к выражению (5.17), из которого абсолютные значения теплот реальной адсорбции q^* , равной сумме составляющих абсолютных теплот идеального и реального процессов, одной из составляющей q_{lat} должен быть приписан знак «–», поскольку речь идет о взаимодействиях, связанных с взаимным притяжением молекул адсорбата. Тогда, нормируя все выражение на q , придем к выражению GNF $g = 1 - \beta + \alpha$, в котором $g = q^*/q$ – отношение теплот (энергии) реального и идеального процессов, как и было дано ранее в определении фактора неидеальности, β – доля теплоты, затраченной на латеральные взаимодействия, α – доля теплоты, связанной с диффузионным массопереносом вещества и диссоциацией [94]. Поэтому адсорбционное уравнение для реального процесса может быть представлено как

$$\Gamma_\tau = \Gamma_s(1 - e^{-(k_\tau \tau)^g}) \quad (5.18)$$

и, соответственно, переписано выражение $k^* = k_c^g$. Как будет показано в следующей главе, уравнение такого вида можно использовать как универсальное для многих межфазных процессов.

5.2. Термодинамика адсорбции ПАВ в кинетической адсорбционной модели. Характеристика равновесных изотерм поверхностного натяжения водных растворов фторированных и углеводородных ПАВ

В основу расчета термодинамических параметров равновесной адсорбции ПАВ из растворов положено кинетическое уравнение адсорбции Аррениуса [219], по которому для прямого и обратного сорбционных процессов имеем

$$k_a = ae^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5.19)$$

$$k_d = be^{-\frac{E_d}{RT}}, \quad (5.20)$$

где E_a и E_d – энергия активации адсорбции и десорбции; a и b – частотные множители:

$$b = \frac{1}{\tau_0}, \quad (5.21)$$

$$a = \frac{NS_m}{2\pi RTM}, \quad (5.22)$$

N – число Авогадро; S_m – поперечное сечение молекулы адсорбата в адсорбционном слое; M – средняя молярная масса; τ_0 – время одного молекулярного колебания.

Так как адсорбция на границе «жидкость – газ», как правило, носит физический характер, то энергия активации адсорбции молекул ПАВ должна быть близка к нулю. И тогда константа адсорбционного равновесия (K_p), равная отношению k_a/k_d , примет вид

$$k_d = Ce^{\frac{q}{RT}}, \quad (5.23)$$

где $q = E_d$ – теплота адсорбции, а частотный множитель

$$C = \frac{a}{b} = \frac{NS_m\tau_0}{\sqrt{2\pi RTM}}. \quad (5.24)$$

Через величины, входящие в уравнение (5.23), можно определить все термодинамические характеристики адсорбции: константа адсорбционного процесса определяет свободную энергию, а частотный множитель C – ее энтропийную составляющую.

Для простых молекул с известной величиной периода молекулярных колебаний адсорбата в адсорбционном слое нахождение термодинамических функций адсорбционного процесса не представляет особых трудностей. Для таких сложных молекул, как молекулы поверхностно-активных веществ, задача определения термодинамики адсорбции осложняется, так как для них неизвестна величина τ_0 . Порядок этой величины для молекул, исследуемых ПАВ, определяли по уравнению Френкеля с использованием значений времени адсорбции из кинетического уравнения (5.12) и теплоты адсорбции q , найденной по уравнению изостеры. Поскольку кинетическое уравнение предполагает учет межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое, то определение K_p применительно к адсорбции из растворов целесообразнее всего провести с использованием уравнения состо-

яния реального двумерного ван-дер-ваальсова газа в приближении Фаулера – Гуггенгейма [4]:

$$c_p = K_p \frac{\theta}{1 - \theta} e^{-\varepsilon\theta/RT}, \quad (5.25)$$

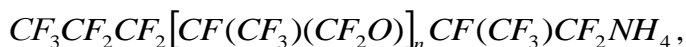
где c_p – равновесная концентрация адсорбата в растворе; K_p – константа адсорбционного равновесия; θ – степень заполнения адсорбционного слоя, ε – энергия взаимообмена молекул адсорбата.

Возвращаясь к уравнению (5.23), в котором заложены все термодинамические характеристики адсорбционного процесса (свободная энергия ΔG через фаулеровскую константу адсорбционного равновесия, энтропия ΔS через кинетический параметр k_c^*), приходим к величине теплоты адсорбции q^* , учитывающей межмолекулярные взаимодействия в адсорбционном слое.

Предлагаемый подход к оценке энергетических характеристик поверхностного слоя на границе «жидкость – газ», реализованный на водных растворах перфторированных олигоэфирных ПАВ, углеводородных ПАВ – солянокислых аминах с длиной углеводородной цепи C_{12} – C_{18} , можно распространить и на водные растворы биополимеров, например лигносульфонатов.

В качестве объекта исследования выбраны высокоповерхностные олигомерные фторированные ПАВ и углеводородные катионоактивные ПАВ – высшие алифатические амины.

Фторированные ПАВ вызывают значительный практический интерес как заменители крови [95] и как особый класс высокоповерхностных ПАВ. В наших исследованиях взяты олигомерные фторированные ПАВ перфторполиоксапропиленкарбоновых кислот с общей формулой



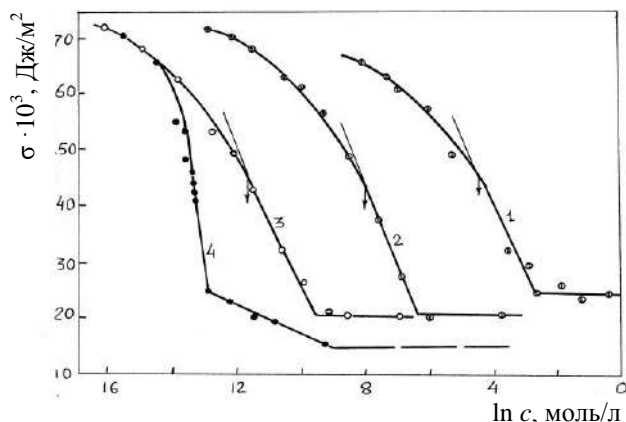
где $n = 0, 1, 2, 3, 4$. Эти соединения – перфторолигоэфиркарбоксилаты аммония (в дальнейшем сокращенно называемые ФОЭКА) получены из фторангидридов соответствующих кислот. Условно принятые нами названия олигомерных фтортензидов (димер, $n = 0$; тример, $n = 1$; тетрамер, $n = 2$; пентамер, $n = 3$) с молярными массами 347, 513, 679 и 845 соответственно, которые определяются числом молекул перфторпропилена, идущих на их образование.

При изучении поверхностных свойств ФОЭКА вначале была исследована кинетика формирования адсорбционных слоев на границе «жидкость – газ», что важно и необходимо как для получения равновесных значений

σ_s , так и для более глубокого понимания процессов, протекающих в адсорбционном слое. Из кинетических зависимостей $\sigma = f(\tau)$ получены равновесные изотермы поверхностного натяжения $\sigma_s = f(c)$ и избыточной гиббсовской адсорбции $\Gamma = f(c)$.

Изотермы поверхностного натяжения $\sigma = f(\ln c)$ водных растворов олигомеров ФОЭКА ($n = 0 \div 3$), полученные методом Вильгельми, представлены на рис. 5.2.

Рис. 5.2. Изотермы поверхностного натяжения олигомеров ФОЭКА: 1 – димера, 2 – тримера, 3 – тетрамера, 4 – пентамера, снятые при 20 °С методом Вильгельми



По общепринятой схеме из экспериментальных результатов определены характеристики адсорбционного слоя ФОЭКА (табл. 5.2): поверхностная активность G_m , концентрация насыщения адсорбционного слоя c_m , критическая концентрация мицеллообразования c_k , поверхностное натяжение раствора σ_m при c_k , поверхностное натяжение раствора σ_k при c_k , предельная поверхностная адсорбция Γ_m , площадь, приходящаяся на молекулу фтортензида в насыщенном адсорбционном слое S_m , толщина насыщенного адсорбционного слоя δ .

Поверхностная активность определена по Ребиндеру [6] как максимальное абсолютное значение производной поверхностного натяжения по концентрации:

$$G_m = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_m = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta\sigma}{c} \right), \quad (5.26)$$

где $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_s$. Величина G_m выражена в Дж·м/кмоль. При определении G_m использован метод наименьших квадратов. Погрешность определения G_m составляет 0,5 %.

Концентрация насыщения адсорбционного слоя c_m найдена графически по изотермам $d(\ln c)$ в области $c < c_k$ как точка перехода криволинейного участка изотермы в прямолинейный, т. е. это точка, в которой произ-

водная $d\sigma/d(\ln c)$ достигает по абсолютной величине наибольшего и постоянного значения.

Критические концентрации мицеллообразования определены по резкому излому на изотермах $d(\ln c)$, выше которого поверхностное натяжение, как правило, остается практически постоянным.

Определение предельной адсорбции проводили по уравнению Гиббса в области постоянства производной $d\sigma/d \ln c$, т. е. в области $c_m \leq c \leq c_k$, и уравнению Ленгмюра. Погрешность в определении величины предельной адсорбции графическим методом из изотерм поверхностного натяжения составляет 3–4,5 %.

Таблица 5.2

**Коллоидно-химические характеристики водных растворов олигомеров
ФОЭКА (метод Вильгельми)**

Олигомер	G_m , Дж·м/ кмоль	$\Gamma_m \cdot 10^9$, кмоль/м ²		c_m , кмоль/ м ³	$\delta_m \cdot 10^3$, Дж/м ³	$c_k \cdot 10^3$, кмоль/ м ³	$\delta_k \cdot 10^3$, Дж/м ³	$S_m \cdot 10^{20}$, м ²	$\delta \cdot 10^{10}$, м	
		*Гиббс	Ленг- мюр						а	б
Димер	21,0	4,98	5,14	$1,2 \cdot 10^{-2}$	45	$6,7 \cdot 10^{-2}$	25,0	33,3	10,9	12
Тример	$49,3 \cdot 10^1$	5,16	5,73	$2,8 \cdot 10^{-4}$	45	$1,7 \cdot 10^{-3}$	20,5	32,1	16,6	15
Тетрамер	$11,5 \cdot 10^3$	5,18	6,00	$8,3 \cdot 10^{-6}$	45	$8,3 \cdot 10^{-5}$	20,0	32,0	19,9	18
Пентамер**	$14,8 \cdot 10^3$	14,23	—	$1,2 \cdot 10^{-6}$	50	$2,5 \cdot 10^{-6}$	24,5	11,7	$66,1^+$	21

*Приведенные значения определены по наклону наиболее крутого линейного участка изотермы; а – значение δ определены из экспериментальных данных; б – значения δ определены из молекулярных моделей.

**У пентамера имеется второй излом при $c = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $\sigma = 15,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².

Площадь на молекулу в поверхностном слое по мере его заполнения определена по методике [96]:

$$S_0 = \frac{RT}{d\pi/d \ln c} \quad (5.27)$$

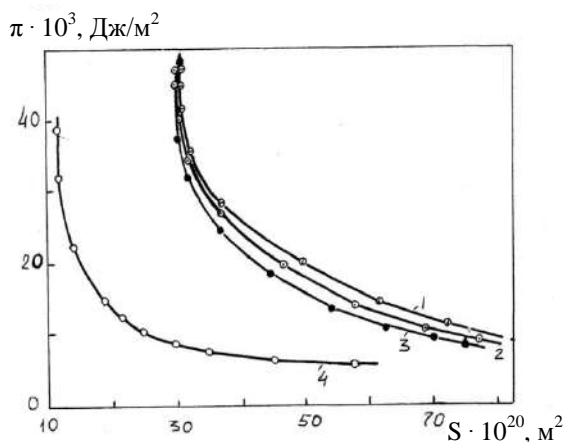
и представлена на рис. 5.3. Знаменатель $d\sigma/d \ln c$ получен из зависимостей $\pi = f(\ln c)$ для нескольких точек. Площадь, занимаемая молекулой в предельно заполненном монослое S_m , найдена экстраполяцией на ось абсцисс вертикального участка зависимости $\pi = f(S)$.

Для расчета толщины адсорбционного слоя δ применено соотношение

$$\delta = \frac{M}{\rho} \Gamma_m, \quad (5.27)$$

где M – молярная масса ПАВ; ρ – его плотность.

Рис. 5.3. Зависимость поверхностного давления от площади на молекулу ФОЭКА в адсорбционном слое: 1 – димера; 2 – тримера; 3 – тетрамера; 4 – пентамера



Из результатов эксперимента следует, что перфторолигоэфир карбоксилаты аммония обладают чрезвычайно высокой в сравнении с углеводородными ПАВ поверхностной активностью, которая резко нарастает в ряду олигомеров. С увеличением гидрофобного радикала олигомерного на одно перфтороксипропиленовое звено при переходе от димера к три-, а затем к тетра- и далее пентамеру значения G_m сильно возрастают. Из-за высокой поверхностной активности насыщение адсорбционного слоя, т. е. предельная адсорбция, достигается при объемной концентрации $c_m \ll c_k$ (на рис. 5.2 c_m отмечена стрелками). Концентрация насыщения адсорбционного слоя исследуемых ФОЭКА на десятичный порядок ниже значений ККМ, тогда как для углеводородных ПАВ c_m ниже ККМ лишь в 2–3 раза [30–33].

При определенной для каждого гомолога ФОЭКА объемной концентрации c_k – критической концентрации мицеллообразования – наблюдается резкий излом зависимости $\sigma(\ln c)$, выше которого поверхностное натяжение остается практически постоянным – $20 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² для первых трех гомологов и $15,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² – для пентамера. Обычные же углеводородные ПАВ снижают σ до $30 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² [204]. Чрезвычайно низкие и равные значения σ при ККМ позволяют предположить, что длинноцепочные члены исследованного ряда ФПАВ образуют адсорбционные слои одинаковой структуры с однотипной ориентацией в воздушную фазу гидрофобных трифторметильных групп.

При переходе к пентамеру качественно меняется вид изотерм: резко увеличивается крутизна кривой и появляется излом в домицеллярной области концентраций. Качественное отличие изотерм $\sigma(\ln c)$ пентамера от изотерм олигомерных ФПАВ с более низкой молекулярной массой сказывается и на расчетных величинах площади, приходящейся на молекулу в насыщенном адсорбционном слое S_m , и толщине этого слоя δ . Для ди-, три- и тетрамера значения S_m достаточно велики и почти одинаковы, а

значения σ совпадают с длинами молекул, определенными из молекулярных моделей Стюарта – Бриггера. Это свидетельствует об образовании молекулами первых трех олигомеров мономолекулярных слоев с вертикальной ориентацией их гидрофобных цепей в воздушную фазу.

Для пентамера площадь, приходящаяся на молекулу в адсорбционном слое, необычайно мала, меньше площади поперечного сечения фторуглеродной нормальной алифатической цепи ($24,5\text{--}25,1 \text{ \AA}^2$), а толщина адсорбционного слоя в 2,5 раза превосходит длину молекулы пентамера. Это значит, что представление о мономолекулярном ориентированном адсорбционном слое в виде молекулярного «частокола», пригодное для первых трех веществ исследованного ряда, уже не приемлемо для четвертого. Повидимому, олигомерная молекула, достигнув определенной степени полимеризации, обретает новые конформационные возможности, что отражается на структурных и термодинамических характеристиках адсорбционного слоя. Действительно, с помощью молекулярных моделей показано, что молекулы ди-, три-, а также тетрамера можно уподобить сильно вытянутому эллипсоиду при любых конформациях, молекулы же пентамера в результате поворотной изомеризации способны принимать конформацию «подковы» или «клубка». Повышенная гибкость молекул обуславливает качественное отличие поверхностных и объемных свойств его растворов от аналогичных свойств растворов низкомолекулярных олигомеров.

Для сравнения с поверхностно-активными фтортензидами приводим результаты исследований водных растворов типичных *катионоактивных углеводородных ПАВ – высших алифатических аминов*, широко используемых в качестве коллекторов (собирателей) в процессах многотоннажного флотационного обогащения силвинитовых руд для получения калийных удобрений.

Для исследований были выбраны солянокислые соли первичных жирных алифатических аминов с длиной углеводородной цепи $C_{12}\text{--}C_{18}$ и их технические смеси, но более широкого фракционного состава $C_9\text{--}C_{25}$. Эти соли получены путем взаимодействия эквимолекулярных количеств оснований аминов в расплавленном состоянии с соляной кислотой (37,1 %) и последующего разбавления полученной соли горячей водой (70 °C) до необходимой концентрации.

Равновесные изотермы поверхностного натяжения двух образцов водных растворов аминов при разных температурах представлены на рис. 5.4–5.5.

Так же как и для фтортензидов по общепринятой схеме из экспериментальных данных $\sigma = f(\ln c)$ определены характеристики адсорбционного слоя аминов (табл. 5.3): поверхностная активность, концентрация

насыщения адсорбционного слоя c_m , критическая концентрация мицеллообразования c_k , поверхностное напряжение раствора σ_m при c_m , поверхностное натяжение раствора σ_k при c_k , предельная поверхностная адсорбция Γ_m , площадь, приходящаяся на молекулу амина в насыщенном адсорбционном слое S_m , толщина насыщенного адсорбционного слоя δ .

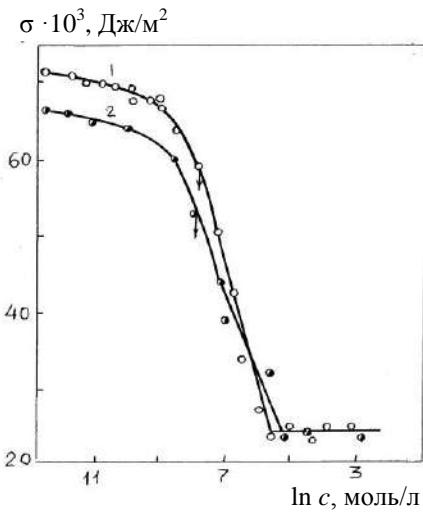


Рис. 5.4. Изотермы поверхностного натяжения солянокислого додециламина в водных растворах: 1 – при 20 °С; 2 – при 40 °С

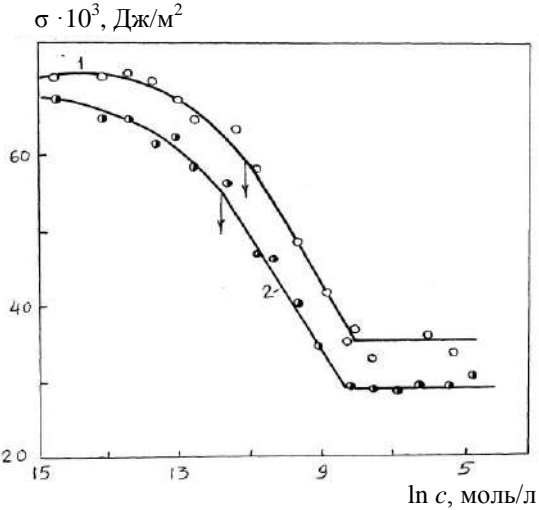


Рис. 5.5. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов солянокислого октадециламина: 1 – при 20 °С; 2 – при 40 °С

Таблица 5.3

**Коллоидно-химические характеристики водных растворов
солянокислых аминов**

$T, ^\circ\text{C}$	G_m , Дж·м/кмоль	$\Gamma \cdot 10^9$, л·кмоль/м²	$c_m \cdot 10^5$, моль/л	$\sigma_m \cdot 10^3$, Дж/м²	$c_k \cdot 10^4$, моль/л	$\delta_k \cdot 10^3$, Дж/м³	$S_0 \cdot 10^{20}$, м²	$\delta \cdot 10^{10}$, м
C₁₂H₂₅NH₃Cl								
20	12,5	5,4	40	57,0	37	24,3	30,8	13,2
40	8,9	4,0	37	53,0	50	24,3	41,5	9,8
C₁₆H₃₃NH₃Cl								
20	105,7	3,5	1,5	58,0	3,7	31,6	47,4	10,5
40	92,8	3,0	1,2	53,0	5,0	23,0	55,3	9,0
C₁₃H₃₇NH₃Cl								
20	131,5	3,3	1,1	58,2	2,7	35,2	50,3	10,9
40	181,8	2,9	0,8	54,0	2,2	29,0	57,1	9,6
(C₉H₁₉÷C₂₅H₅₁) NH₃Cl								
20	22,7	3,1	0,9	57,0	18	28,8	53,5	
40	50,6	2,4	1,5	52,0	8,3	27,0	69,0	—

Как видно из рис. 5.4–5.5 и табл. 5.3, солянокислые соли длинноцепочечных аминов обладают высокой поверхностной активностью, возрастающей в гомологическом ряду. Из-за высокой поверхностной активности насыщение адсорбционного слоя, т. е. предельная адсорбция Γ_m , достигается при объемной концентрации (на рис. 5.4–5.5 отмечена стрелками) на один порядок ниже критической концентрации мицеллообразования.

Из изотерм поверхностного натяжения видно, что концентрация насыщения для аминов наблюдается при значениях поверхностного натяжения $\sigma_m = 57 \cdot 10^{-3} - 58 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² (при 20 °С) и $\sigma_m = 52 \cdot 10^{-3} - 53$ Дж/м² (при 40 °С). Следует отметить, что благодаря способности аминов хорошо адсорбироваться на поверхностях всевозможной природы, определяя σ различными методами, можно получить противоречивые результаты как о самой величине критической концентрации мицеллообразования, так и о количестве этих значений (она может быть равна двум и выше). Связано это с процессами перелиофилизации поверхности.

Для каждого гомолога при некоторых значениях объемной концентрации c_k (критической концентрации мицеллообразования) происходит резкий излом зависимости $d(\ln c)$, выше которых поверхностное натяжение остается практически постоянным: 24,3 – для амина C_{12} ; 31,6 – для C_{16} ; 35,2 – для C_{18} ; $28,8 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² – для промышленных аминов широкого фракционного состава $C_9 - C_{25}(C_9H_{19} \div C_{25}H_{51})NH_3Cl$. Как видно, с увеличением длины цепи минимальное поверхностное натяжение σ_k при 20 °С повышается. Это связано с тем, что точка Крафта для аминов C_{16} и C_{18} выше температуры эксперимента, т. е. предел насыщения растворов наступает еще до насыщения адсорбционного слоя. При повышении температуры до 40 °С (выше точки Крафта) наблюдается снижение у аминов C_{16} и C_{18} и они приближаются к σ_k для более короткого в исследуемом ряду гомолога C_{12} .

Повышение температуры приводит к снижению поверхностного натяжения (рис. 5.4, 5.5), в то же время на концентрацию насыщения и мицеллообразования оно оказывает более слабое влияние.

5.3. Термодинамика межмолекулярных взаимодействий фторированных и углеводородных ПАВ в адсорбционном слое

Термодинамическое рассмотрение процессов адсорбции и мицеллообразования ПАВ в растворах и расчет стандартных термодинамических функций этих процессов позволяют получить информацию о природе этих

явлений, а также служат методом изучения структуры адсорбционных слоев и мицелл ПАВ. Расчет термодинамических функций может быть проведен на основе достоверных экспериментальных данных, полученных при условии достижения адсорбционного равновесия, учета неидеальности раствора, правильного выбора стандартных состояний.

На основании равновесных изотерм адсорбции (рис. 5.6, 5.7) определены теплоты адсорбции по уравнению [232, 233]

$$q = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{c_2}{c_1}}{T_2 - T_1}, \quad (5.28)$$

где q – дифференциальная изостерическая теплота адсорбции; c_1 , c_2 и T_1 , T_2 – концентрации и температуры растворов ПАВ.

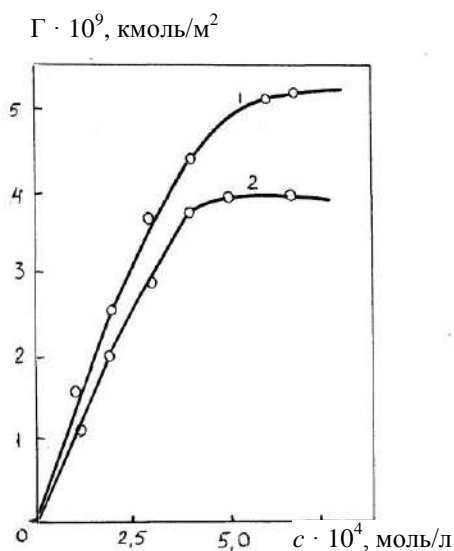


Рис. 5.6. Изотермы адсорбции водных растворов солянокислого додециламина:
1 – при 20 °С; 2 – при 40 °С

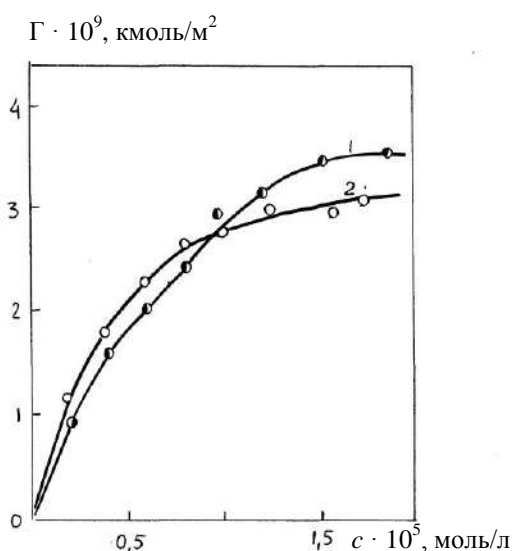


Рис. 5.7. Изотермы адсорбции водных растворов солянокислого гексадециламина:
1 – при 20 °С; 2 – при 40 °С

Дифференциальная изостерическая теплота адсорбции аминов на границе «жидкость – газ» (рис. 5.8) явно зависит и от длины гидрофобного радикала молекул адсорбата, и от степени заполнения адсорбционного слоя этими молекулами. При низких степенях заполнения для всех гомологов характерно уменьшение теплоты адсорбции, тогда как при высоких заполнениях q повышается. Такой характер изменения теплоты адсорбции от заполнения поверхностного слоя указывает на то, что при высоких сте-

пенях заполнения в адсорбционном слое проявляются межмолекулярные взаимодействия по типу «адсорбат – адсорбат» (латеральные) [13].

q , кДж/моль

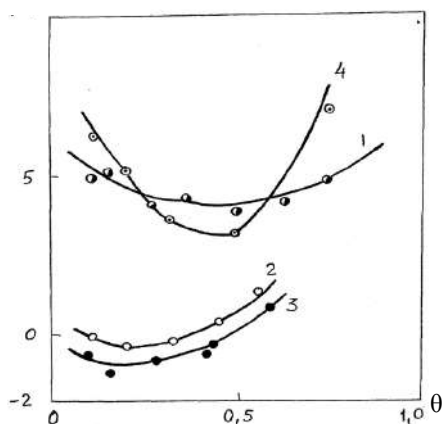


Рис. 5.8. Изменение дифференциальных изостерических теплот адсорбции солянокислых аминов: 1 – C_{12} ; 2 – C_{16} ; 3 – C_{18} ; 4 – промышленные амины от степени заполнения адсорбционного слоя

С удлинением гидрофобной цепи молекул адсорбция аминов происходит с меньшим тепловым эффектом. Так, для степени заполнения $\theta = 0,5$ для амина C_{12} теплота адсорбции составляет 4,2, для промышленного амина – 3,0, для C_{16} – 1,0, для $C_{18} \cong 0$ кДж/моль.

Введение в растворы аминов неорганических электролитов приводит к повышению их поверхностной активности, к снижению концентрации мицеллообразования и повышению значений коэффициента, связанного с проникновением в поверхностный слой ионов электролита (коионов).

5.4. Кинетические зависимости поверхностного натяжения и адсорбции водных растворов высших алифатических аминов и фтортензидов

Согласно [35–40] формирование адсорбционного слоя сопровождается различного рода молекулярными процессами, которые можно разделить на две основные группы: диффузионные, определяющие перенос адсорбирующего вещества из объема раствора в поверхностный слой, и структурные, определяющие наиболее энергетически выгодное строение адсорбционного слоя. Роль и характер этих процессов на разных стадиях формирования адсорбционного слоя можно оценить по коэффициентам диффузии ПАВ, рассчитанным на основе кинетических данных.

Расчет коэффициентов диффузии аминов можно провести по классическому уравнению Варда и Тордаи [35]:

$$\Gamma = 2 \left(\frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \left[c\tau^{1/2} - \int_0^{\tau_{1/2}} \Phi(Z) d(\tau - Z)^{1/2} \right], \quad (5.29)$$

где Γ – адсорбция, моль/м²; c – объемная концентрация, кмоль/м³; Z – интервал времени в пределах от 0 до τ , с; $\Phi(Z)$ – концентрация в приповерхностном слое в момент времени Z после образования поверхности. Это уравнение учитывает обратную диффузию от поверхности в объем и может быть использовано в широком диапазоне концентраций и времен существования поверхности.

Для смешанного механизма адсорбции определение коэффициентов диффузии может быть проведено по упрощенному уравнению Варда и Тордаи (5.29) и [35], пригодному для идеальной адсорбции:

$$\Gamma = 2c \left(\frac{D\pi}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (5.30)$$

где Γ – адсорбция, кмоль/м²; c – объемная концентрация, кмоль/м³; t – время, с; D – коэффициент диффузии молекул ПАВ, м²/с.

Уравнение (5.30) используется, когда концентрация вещества в подслое ничтожно мала, и обратной диффузией от поверхности в объем можно пренебречь. Уравнение (5.29) учитывает обратную диффузию и может быть использовано в широком диапазоне концентраций и времен существования поверхности.

На рис. 5.9–5.11 представлены зависимости $\sigma = f(\tau)$ для водных растворов солянокислых солей додецил-, гексадецил-, октадециламинов и промышленных аминов при 20 °С. Время достижения равновесного значения σ_s в изучаемых системах изменяется от нескольких секунд до суток и более. С удлинением углеводородной цепи, уменьшением концентрации и температуры растворов ПАВ время достижения равновесных значений поверхностного натяжения закономерно возрастает. Наиболее резкое снижение σ происходит в первые минуты образования адсорбционного слоя, затем в течение нескольких часов идет медленное падение поверхностного натяжения.

Предварительная обработка экспериментальных данных по кинетическому уравнению Ребиндера [34]

$$-\frac{d\sigma}{d\tau} = K(\sigma_\tau - \sigma_s) \quad (5.31)$$

показала (рис. 5.9), что процесс формирования адсорбционного слоя, образованного аминами, происходит в две стадии.

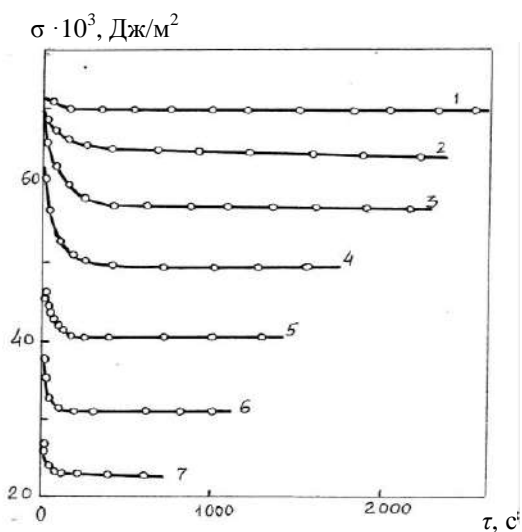


Рис. 5.9. Кинетические зависимости поверхностного натяжения водных растворов солянокислого додециламина при 20 °С для концентраций: 1 – $2,7 \cdot 10^{-5}$; 2 – $1,8 \cdot 10^{-4}$; 3 – $3,7 \cdot 10^{-4}$; 4 – $6,1 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1,2 \cdot 10^{-3}$; 6 – $2,4 \cdot 10^{-3}$; 7 – $3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л

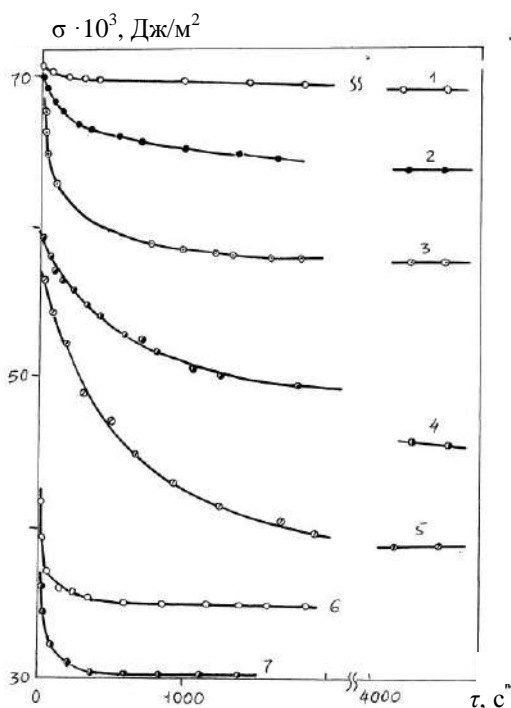


Рис. 5.10. Кинетические зависимости поверхностного натяжения водных растворов солянокислого октадециламина при 20 °С для концентраций: 1 – $1,8 \cdot 10^{-6}$; 2 – $5,0 \cdot 10^{-5}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{-5}$; 4 – $3,4 \cdot 10^{-5}$; 5 – $6,1 \cdot 10^{-5}$; 6 – $8,3 \cdot 10^{-4}$; 7 – $2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л

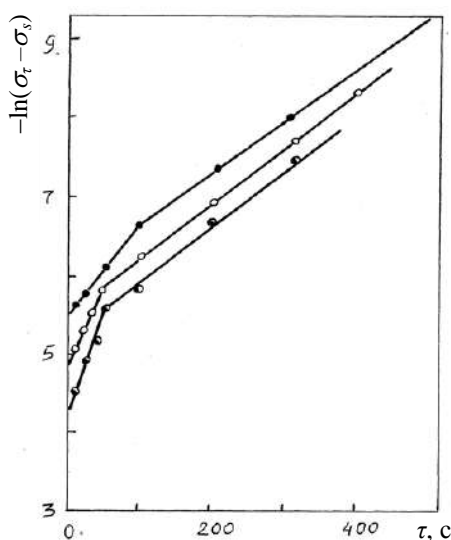


Рис. 5.11. Зависимость $-\ln(\sigma_\tau - \sigma_s)$ от времени формирования адсорбционного слоя молекулами хлорида додециламина (τ) на границе «жидкость – газ» для концентраций: ● – $8,5 \cdot 10^{-5}$; ○ – $2,7 \cdot 10^{-4}$; ◐ – $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Как видно из табл. 5.4, коэффициенты диффузии аминов уменьшаются с увеличением концентрации ПАВ в растворе или, что то же самое, с заполнением адсорбционного слоя и увеличением времени адсорбции. Причем влияние первого фактора более существенно. Если на начальной стадии формирования адсорбционного слоя расчетные значения коэффициентов диффузии близки к классическим ($D = 1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$), что свидетельствует о диффузионном механизме адсорбции на этой стадии, то на второй эти значения уже отличаются на порядок. Это различие обусловлено тем, что с увеличением концентрации ПАВ в адсорбционном слое приближающиеся к поверхности молекулы аминов вступают во взаимодействие с адсорбированными молекулами, и создается потенциальный барьер, изменяющий расчетные значения D .

Таблица 5.4

Изменение коэффициентов диффузии гексадециламин гидрохлорида (D) в водных растворах в зависимости от времени формирования (τ) и степени заполнения адсорбционного слоя (θ)

τ	θ			
	0,1	0,5	0,8	1,0
$D \cdot 10^{12}, \text{ м}^2/\text{с}$				
5	8,0	6,3	4,2	1,5
100	7,4	6,0	3,9	0,9
1000	7,2	5,3	3,6	0,8

Для определения величины этого барьера за коэффициент диффузии в объеме раствора принято значение D при бесконечно малых концентрациях и временах адсорбции (безбарьерная адсорбция). Энергия активации диффузионного массопереноса для всех исследованных гомологов (рис. 5.12) закономерно возрастает с увеличением концентрации ПАВ в растворе и времени адсорбции.

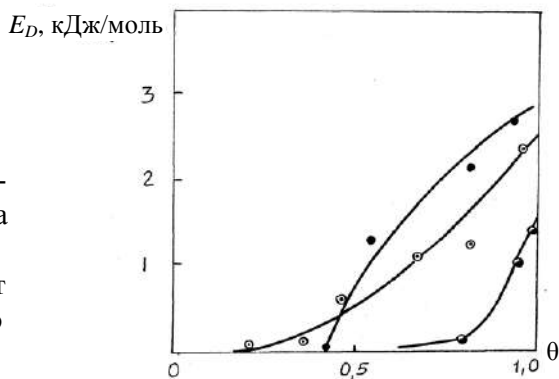


Рис. 5.12. Зависимости энергии активации диффузионного массопереноса молекул аминов: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$ (◐); $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3\text{Cl}$ (●); $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3\text{Cl}$ (⊙) от степени заполнения адсорбционного слоя

Результаты расчетов кинетических характеристик представлены в табл. 5.5 и на рис. 5.13. Так как при низких концентрациях экспериментально трудно получить надежные значения равновесного поверхностного натяжения, то расчеты кинетических коэффициентов проведены по программе, в которой коэффициенты σ_s и $\sigma_o - \sigma_s$ определены методом наименьших квадратов, а коэффициент β – итерационным путем деления отрезка пополам по точкам минимальных среднеквадратичных ошибок.

Значения σ_s и $(\sigma_o - \sigma_s)$, выражающие соответственно равновесное поверхностное натяжение и равновесное поверхностное давление π , характеризуют поверхностно-активные свойства аминов: поверхностную активность, адсорбцию, величину площади на молекулу ПАВ и их ориентацию в поверхностном слое.

Таблица 5.5

Изменение кинетических коэффициентов $(\sigma_o - \sigma_s)$, σ_s , β , γ по мере заполнения адсорбционного слоя молекулами солянокислых аминов

c , моль/л	θ	$(\sigma_o - \sigma_s) \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\sigma_s \cdot 10^3$, Дж/м ²	β , с ^{-γ}	γ
C₁₂H₂₅NH₃Cl					
$8,2 \cdot 10^{-5}$	0,20	2,7	68,0	0,016	0,9
$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,50	10,3	60,4	0,046	0,8
$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,80	17,3	53,4	0,052	0,8
$8,8 \cdot 10^{-4}$	0,97	25,7	45,0	0,085	0,8
$3,7 \cdot 10^{-3}$	1,00	45,5	25,2	0,346	0,8
C₁₆H₃₃NH₃Cl					
$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,20	1,1	69,6	0,019	0,8
$3,7 \cdot 10^{-6}$	0,52	4,2	66,4	0,055	0,6
$7,5 \cdot 10^{-5}$	0,81	7,5	63,1	0,11	0,6
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,94	9,7	61,0	0,22	0,5
$3,7 \cdot 10^{-4}$	1,00	39,1	31,6	0,40	0,4
C₁₃H₃₇NH₃Cl					
$6,2 \cdot 10^{-7}$	0,20	1,2	69,5	0,027	0,6
$4,5 \cdot 10^{-6}$	0,49	5,7	65,0	0,074	0,5
$7,5 \cdot 10^{-6}$	0,82	7,9	62,8	0,083	0,5
$9,1 \cdot 10^{-6}$	0,93	8,9	61,8	0,10	0,5
$2,7 \cdot 10^{-4}$	1,00	35,5	35,2	0,49	0,4
(C₉H₁₉÷C₂₅H₅₁) NH₃Cl					
$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,23	7,1	63,6	0,0022	0,9
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,58	14,7	56,0	0,015	0,7
$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,84	23,7	47,0	0,041	0,6
$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,90	27,6	43,1	0,084	0,6
$1,8 \cdot 10^{-3}$	1,00	41,9	28,8	1,10	0,3

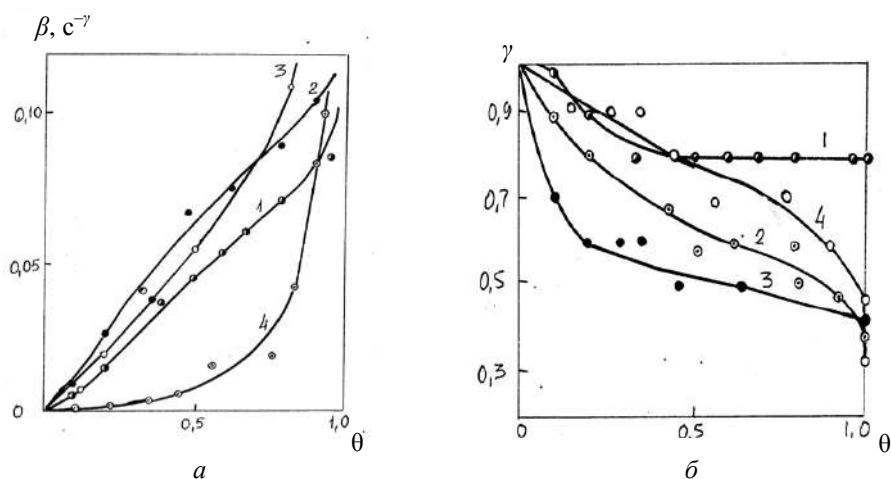


Рис. 5.13. Зависимость кинетических коэффициентов β (а) и γ (б) от степени заполнения адсорбционного слоя молекулами солянокислых аминов: 1 – C_{12} ; 2 – C_{16} ; 3 – C_{18} ; 4 – $\text{C}_9\div\text{C}_{25}$

Коэффициенты β и γ , как уже указывалось, связаны с энергетикой поверхностного слоя. Для всех членов гомологического ряда наблюдается корреляция между этими коэффициентами, т. е. с увеличением коэффициента β значение коэффициента γ уменьшается. Наиболее заметна указанная тенденция при высоких степенях заполнения, близких к насыщенному слою. Полученные кинетические коэффициенты β и γ положены в основу расчетов термодинамики адсорбционного процесса и межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое.

Для ФОЭКА расчеты характеристик поверхностного слоя в кинетической модели адсорбции представлены в табл. 5.7, 5.8 и на рис. 5.14.

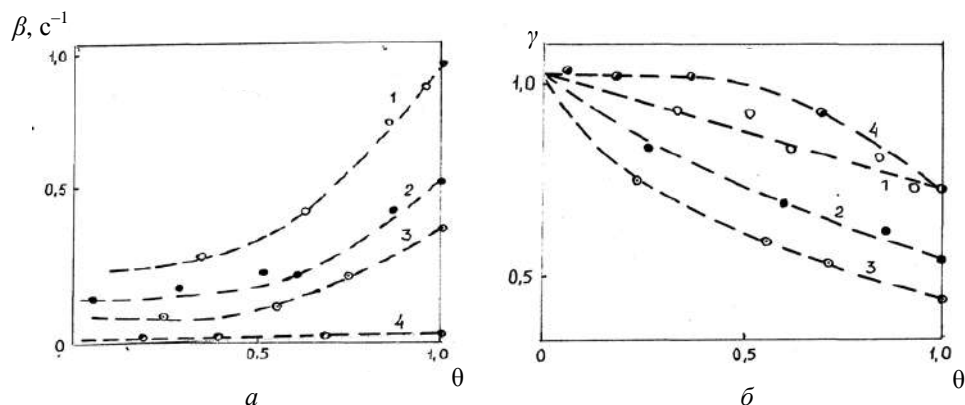


Рис. 5.14. Зависимость кинетических коэффициентов β (а) и γ (б) от степени заполнения адсорбционного слоя молекулами димера (1), тримера (2), тетрамера (3), пентамера (4)

Коэффициенты σ_s и $(\sigma_o - \sigma_s)$ (табл. 5.5), выражающие соответственно равновесное поверхностное натяжение и равновесное поверхностное давление, дают характеристику поверхностно-активных свойств ФОЭКА: поверхностную активность, адсорбцию, площади на молекулу ПАВ и их ориентацию в поверхностном слое.

Если первый из них с заполнением слоя или, что то же самое, с увеличением концентрации ПАВ в растворе растет, то второй естественно падает. В предельно заполненном слое ($\theta = 1$) эти две величины принимают предельные значения.

Остановимся подробнее на коэффициентах β и γ , которые связаны с энергетикой поверхностного слоя (рис. 5.14). Для всех исследуемых олигомеров ФОЭКА наблюдается корреляция между этими коэффициентами, т. е. с увеличением коэффициента β значение коэффициента γ уменьшается. Наиболее заметна такая тенденция при степенях заполнения $\theta = 0,5$ и выше. Некоторым исключением в этой закономерности является пентамер, у которого при очень низких значениях β величина коэффициента γ выше по сравнению с таковыми для низких гомологов. Как уже отмечалось, коэффициент β связан с теплотой адсорбции через период колебаний (τ_0) адсорбированных молекул вдоль нормали к поверхности (табл. 5.7). Важно отметить, что адсорбция молекул в межфазном слое имеет место, когда время адсорбции (τ) достигает нескольких периодов (τ_0). В этом случае адсорбированная молекула будет обмениваться своей энергией с соседними молекулами. Для простейших молекул значения периода колебаний лежат в области 10^{-6} – 10^{-12} с [97]. Период колебаний молекул ФОЭКА явно зависит и от числа элементарных звеньев в олигомерной цепи, и от степени заполнения поверхностного слоя молекулами этих соединений. Эта связь выражена числом колебаний N_k , совершаемых молекулами ФОЭКА в адсорбционном слое за время адсорбции (рис. 5.15).

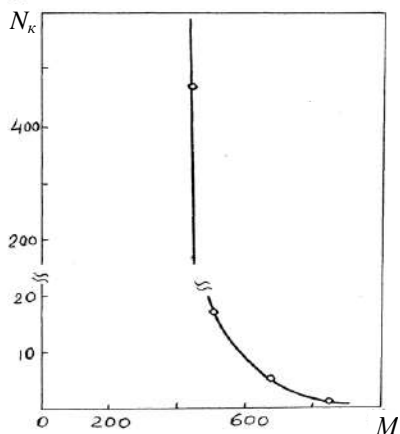


Рис. 5.15. Зависимость числа колебаний молекул ФОЭКА в адсорбционном слое от их молярной массы

Изменение молярной массы в диапазоне от 300 до 400 уменьшает число этих колебаний на несколько порядков, а увеличение от 500 до 800 и выше слабо сказывается на величине N_k . Иначе говоря, для достижения одной и той же величины адсорбции простым молекулам требуется совершить значительно большее число колебаний, чем сложным.

С другой стороны, величина адсорбции доопределяет и энтропийный параметр C (табл. 5.6). Энтропийному фактору придают важное значение при трактовке механизма адсорбции ПАВ из водных растворов [5, 10, 97].

Таблица 5.6

Кинетические параметры адсорбции ФОЭКА на границе «жидкость – газ»

θ	$S \cdot 10^{20}, \text{м}^2$	$\tau_0, \text{с}^{-1}$	C	θ	$S \cdot 10^{20}, \text{м}^2$	$\tau_0, \text{с}^{-1}$	C
Димер				Тетрамер			
0,25	102,5	$1,1 \cdot 10^{-2}$	84,7	0,25	66,5	3,23	$1,3 \cdot 10^4$
0,50	61,5	$7,3 \cdot 10^{-3}$	37,1	0,50	54,0	1,94	$6,3 \cdot 10^3$
0,70	49,5	$4,1 \cdot 10^{-3}$	16,8	0,70	43,0	0,88	$2,2 \cdot 10^3$
1,00	33,3	$2,3 \cdot 10^{-3}$	6,3	1,00	32,0	0,55	$9,4 \cdot 10^2$
Тример				Пентамер			
0,25	77,5	0,43	$2,3 \cdot 10^2$	0,25	35,0	$1,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^7$
0,50	54,0	0,38	$1,4 \cdot 10^3$	0,50	24,2	$2,8 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^6$
0,70	44,0	0,19	$5,7 \cdot 10^2$	0,70	21,5	$6,3 \cdot 10^2$	$9,3 \cdot 10^5$
1,00	32,1	0,11	$2,3 \cdot 10^2$	1,00	11,7	$2,6 \cdot 10^1$	$2,1 \cdot 10^4$

Рассматривая адсорбционный процесс с участием олигомеров ФОЭКА в целом через изменение термодинамических функций – свободной энергии ΔG , энтальпии ΔH и энтропийного фактора $T\Delta S$, можно заметить, что все термодинамические характеристики в реальном адсорбционном процессе претерпевают изменения и с длиной гидрофобной цепи молекул ФОЭКА, и с заполнением адсорбционного слоя этими молекулами. Увеличение выигрыша свободной энергии адсорбции ФОЭКА на границе «жидкость – газ» при переходе от низших к высшим гомологам обеспечивается ростом как теплового, так и энтропийного факторов. Некоторым исключением в ряду является пентамер, у которого на фоне большого энтропийного фактора значения теплоты ниже по сравнению с низшими гомологами. Это связано с тем, что у пентамера, самого длинноцепочечного из исследуемых олигомеров, имеется больше возможностей конформационных изменений, что и сказывается на перераспределении энергии в пользу энтропийного фактора. По мере заполнения адсорбционного слоя молекулами ФОЭКА повышение выигрыша свободной энергии обеспечивается в основном теплотой. Напротив, энтропийный фактор с заполнением слоя уменьшается. При низких степенях заполнения относительный

вклад энтропийного фактора в свободную энергию системы для молекул всех олигомеров достаточно высок (~90 %), в то время как для заполненного слоя его роль заметно падает и составляет для первых трех олигомеров ~40 %, для пентамера ~70 %. Такие изменения теплоты и энтропии с заполнением слоя являются подтверждением сложного характера процессов, происходящих в адсорбционном слое, в связи с латеральными взаимодействиями и диффузией молекул в поверхность.

Для всех олигомеров ФОЭКА проведен расчет коэффициентов D по вышеприведенным уравнениям. В табл. 5.7 приведены коэффициенты диффузии, рассчитанные по двум уравнениям для тетрамера. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по (5.29) и (5.30), отличаются на порядок и выше. Это различие закономерно возрастает с концентрацией ПАВ в растворе и с временем адсорбции. Для определения энергии активации диффузии по (5.15) за коэффициент диффузии в объеме раствора D_V принято значение D при бесконечно малых концентрациях и временах адсорбции (безбарьерная адсорбция). Как и коэффициенты диффузии, энергия активации диффузионного массопереноса для каждого олигомера (рис. 5.16) закономерно возрастает и с концентрацией ПАВ в растворе, и с временем адсорбции. Причем влияние последнего фактора менее существенно.

Таблица 5.7

**Изменение коэффициентов диффузии тетрамера в водных растворах
в зависимости от степени заполнения и времени формирования
адсорбционного слоя**

$\tau, \text{с}$	θ			
	0,2	0,5	0,8	1,0
	$D \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$, без учета обратной диффузии			
5	7,4	4,8	0,33	0,072
10	4,7	2,7	0,21	0,037
20	3,0	1,4	0,13	0,024
60	1,3	0,69	0,065	0,009
120	1,0	0,40	0,040	0,0045
600	0,25	0,096	0,010	0,0010
1200	0,25	0,080	0,005	0,0008
	$D \cdot 10^8, \text{м}^2/\text{с}$, с учетом обратной диффузии			
5	17,0	8,0	0,44	0,10
10	15,2	5,2	0,33	0,056
20	13,0	4,6	0,25	0,041
60	7,2	4,0	0,18	0,023
120	5,0	3,9	0,17	0,019
600	5,6	2,5	0,20	0,030
1200	4,4	3,1	0,19	0,020

Теплота латеральных взаимодействий (рис. 5.16), определенная по (5.17), повышается так же, как и теплота диффузионного массопереноса (рис. 5.17), и с увеличением длины гидрофобного радикала молекул ФОЭКА, и с заполнением адсорбционного слоя этими молекулами. Примечательно, что величины теплоты адсорбции, приходящиеся на латеральные взаимодействия, полученные из (5.47) и через коэффициент K_s , очень близки. Это совпадение является свидетельством того, что оба пути определения теплот латеральных взаимодействий равноценны.

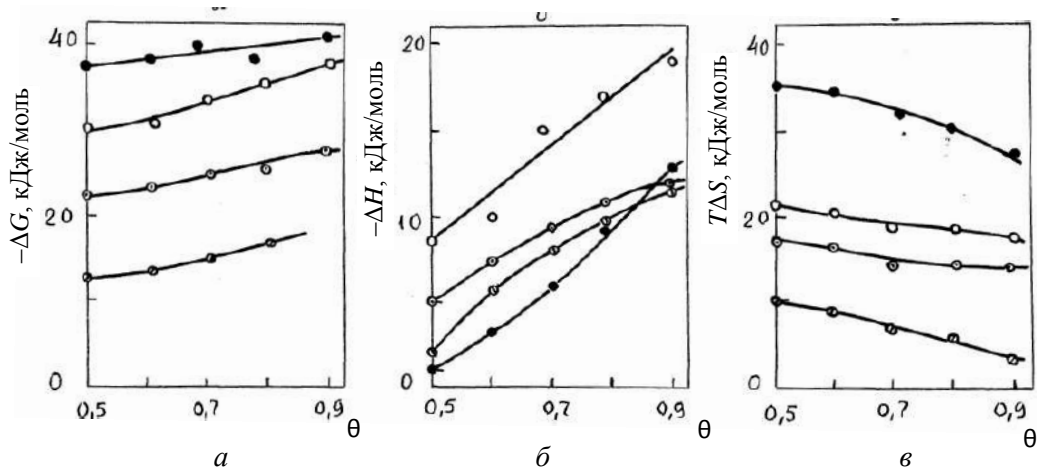


Рис. 5.16. Изменение термодинамических функций адсорбции: *а* – свободной энергии; *б* – энтальпии; *в* – энтропийной составляющей олигомеров ФОЭКА: димера (○), триммера (●), тетрамера (⊙), пентамера (◐) в зависимости от степени заполнения адсорбционного слоя

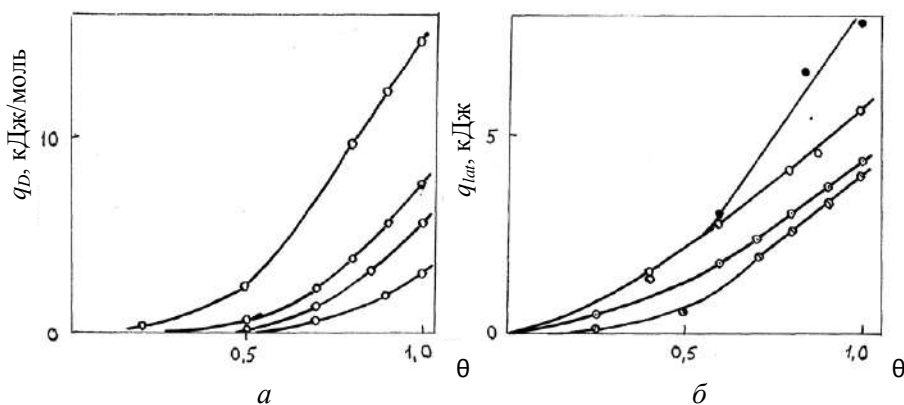


Рис. 5.17. Зависимость теплоты диффузионного массопереноса (*а*) и латеральных взаимодействий (*б*) молекул димера (○), триммера (●), тетрамера (⊙), пентамера (◐) от степени заполнения адсорбционного слоя

В модели реального ван-дер-ваальсова ассоциированного газа наряду с межмолекулярным притяжением единичных молекул (дальнодействующие взаимодействия) должна быть учтена и ассоциация молекул (короткодействующие взаимодействия) [93]. С использованием констант K_{as} и степеней ассоциации i_{as} , которые показаны на рис. 5.18, для всех олигомеров ФОЭКА проведено выделение вкладов в теплоту латеральных взаимодействий единичных молекул q и ассоциированных комплексов q_{as} (рис. 5.19). Расчеты по модели двумерного ассоциированного ван-дер-ваальсова газа [93] показывают, что по мере заполнения адсорбционного слоя доля вклада единичных молекул в латеральные взаимодействия быстро уменьшается и при высоких заполнениях становится ничтожно малой.

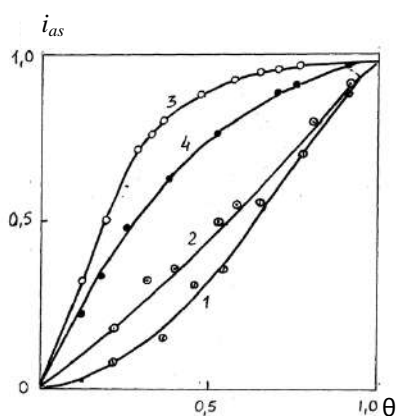


Рис. 5.18. Зависимость степени ассоциации ФОЭКА от степени заполнения адсорбционного слоя: 1 – димера; 2 – тримера; 3 – тетрамера; 4 – пентамера

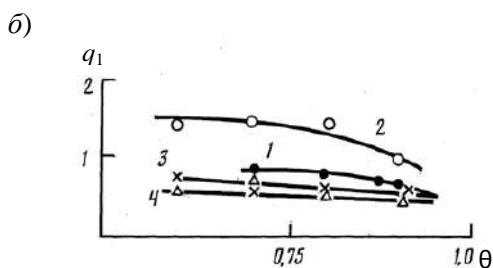
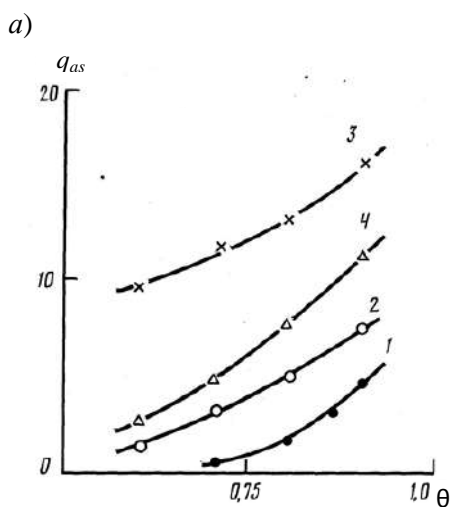


Рис. 5.19. Вклады ассоциированных комплексов (а) и единичных молекул (б) в теплоту латеральных взаимодействий молекул: 1 – димера; 2 – тримера; 3 – тетрамера; 4 – пентамера

Ассоциация начинает проявляться уже при весьма незначительных степенях заполнения и интенсивно увеличивается по мере заполнения адсорбционного слоя от димера к тетрамеру, а для пентамера незначительно снижается. Такая же тенденция просматривается и в изменении свободной энергии процесса ассоциации молекул в поверхностном слое.

Ближайшее рассмотрение вкладов нормальных (γ), латеральных взаимодействий (α_{lat}) и диффузионного массопереноса (α_D) в адсорбцию молекул ФОЭКА на границе «жидкость – газ» (табл. 5.8) дает нам наглядное представление о взаимодействиях, происходящих в поверхностном слое. Для всех олигомеров ФОЭКА наблюдается одна и та же тенденция изменения указанных коэффициентов: с заполнением слоя значения γ уменьшаются, а α_D и α_{lat} растут. Коэффициент, служащий в нашем случае мерой взаимодействия поверхностного слоя и раствора ПАВ, показывает, что при любом фиксированном заполнении для молекул олигомеров с меньшей молекулярной массой взаимодействия по нормали сильнее, чем для длинноцепочечных гомологов. С заполнением слоя нормальные взаимодействия любого из олигомеров ФОЭКА на поверхности «жидкость – газ» затрудняются, так как начинают проявляться латеральные взаимодействия и диффузионный барьер. Оценивая в целом адсорбционный процесс через вклады различных межмолекулярных взаимодействий, можно сделать вывод, что в кинетическом уравнении адсорбции коэффициент γ позволяет проследить за нормальными, тангенциальными взаимодействиями в адсорбционном слое и за диффузией молекул в поверхность.

Таблица 5.8

Вклады в адсорбцию олигомеров ФОЭКА нормальных (γ) латеральных α_{lat} взаимодействий и диффузионного массопереноса α_D

θ	γ	α_{lat}	α_D	θ	γ	α_{lat}	α_D
Димер				Тетрамер			
0	1,00	0,00	0,00	0	1,00	0,00	0,00
0,50	0,85	0,15	0,00	0,50	0,60	0,18	0,22
0,75	0,77	0,19	0,06	0,75	0,49	0,20	0,31
1,00	0,65	0,20	0,15	1,00	0,40	0,22	0,38
Тример				Пентамер			
0	1,00	0,00	0,00	0	1,00	0,00	0,00
0,50	0,72	0,24	0,04	0,50	0,98	0,02	0,00
0,75	0,62	0,19	0,19	0,75	0,86	0,09	0,05
1,00	0,52	0,20	0,28	1,00	0,70	0,18	0,12

5.5. Термодинамические расчеты адсорбции высших аминов в адсорбционной кинетической модели

В термодинамических расчетах адсорбции высших аминов, как и для ФОЭКА, использованы кинетические коэффициенты β и γ , которые связаны с энергетикой поверхностного слоя: β связан с теплотой адсорбции через период колебаний (τ_0) адсорбционных молекул вдоль нормали к поверхности (табл. 5.9).

Таблица 5.9

Кинетические параметры адсорбции солянокислых аминов
на границе «жидкость – газ»

θ	$S \cdot 10^{20}, \text{м}^2$	$\tau_0, \text{с}''$	C	θ	$S \cdot 10^{20}, \text{м}^2$	$\tau_0, \text{с}''$	C
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{Cl}$				$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{Cl}$			
0,20	131,8	11,2	$15,2 \cdot 10^4$	0,23	252,9	37,0	$82,1 \cdot 10^4$
0,50	52,7	3,9	$21,1 \cdot 10^3$	0,49	103,8	13,5	$12,2 \cdot 10^4$
0,80	32,9	2,5	$8,5 \cdot 10^3$	0,82	61,3	12,0	$6,4 \cdot 10^4$
0,97	31,0	2,1	$6,7 \cdot 10^3$	0,93	54,9	10,0	$4,8 \cdot 10^4$
1,00	30,8	2,0	$1,6 \cdot 10^3$	1,00	50,3	2,0	$8,8 \cdot 10^3$
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{Cl}$				$(\text{C9} \div \text{C25})\text{HCl}$			
0,20	238,1	22,9	$50,1 \cdot 10^4$	0,23	237,3	133,0	$29,8 \cdot 10^5$
0,52	92,0	7,6	$67,0 \cdot 10^3$	0,58	92,3	19,6	$17,1 \cdot 10^4$
0,81	55,4	3,6	$18,4 \cdot 10^3$	0,84	63,4	7,1	$42,6 \cdot 10^3$
0,94	50,5	1,9	$8,8 \cdot 10^3$	0,90	57,5	3,5	$19,0 \cdot 10^3$
1,00	47,4	1,1	$4,8 \cdot 10^3$	1,00	53,5	0,26	$1,3 \cdot 10^3$

Период колебаний молекул аминов, как и молекул фтортензидов, также находится в явной зависимости от числа элементарных звеньев в углеводородной цепи и от степени заполнения поверхностного слоя (рис. 5.20). Кроме того, величиной τ_0 определяется и энтропийный параметр C .

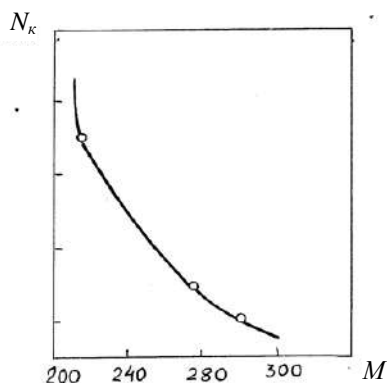


Рис. 5.20. Зависимость числа колебаний молекул аминов в адсорбционном слое от их молярной массы

Оценивая адсорбцию молекул аминов по изменению термодинамических функций – свободной энергии ΔG , энтальпии ΔH и энтропии ΔS (рис. 5.21), обратим лишь внимание на то, что все термодинамические характеристики существенно изменяются в зависимости от длины гидрофобной цепи молекул аминов и заполнения адсорбционного слоя этими молекулами. Выигрыш свободной энергии адсорбции аминов на границе «жидкость – газ» при переходе от низших к высшим гомологам обеспечивается ростом как теплового, так и энтропийного факторов. Исключение в ряду составляет амин C_{18} , для которого на фоне большого энтропийного фактора значение теплоты ниже, чем у амина C_{16} . Это объясняется тем, что у октадециламина как наиболее длинноцепочечного из исследуемых гомологов больше возможностей конформационных изменений, что ведет к перераспределению энергии в пользу энтропийного фактора.

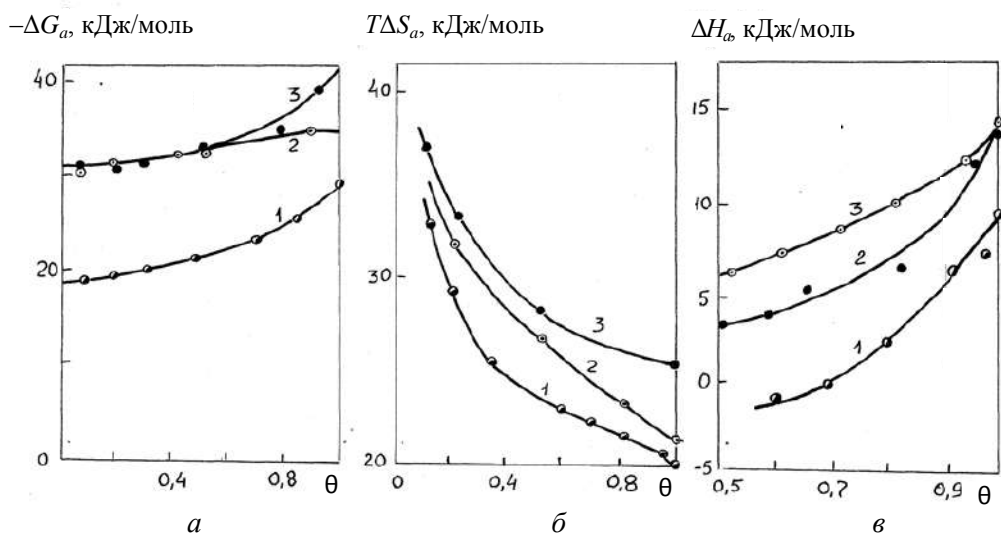


Рис. 5.21. Изменение термодинамических функций адсорбции:

a – свободной энергии ΔG_a ; *б* – энтропии $T\Delta S_a$; *в* – энтальпии ΔH_a солянокислых аминов: 1 – C_{12} , 2 – C_{16} , 3 – C_{18} в зависимости от степени заполнения адсорбционного слоя

При заполнении адсорбционного слоя молекулами аминов повышение выигрыша свободной энергии обеспечивается в основном за счет теплоты адсорбции, энтропийный фактор с заполнением слоя уменьшается. Как и для фтортензидов, при низких степенях заполнения относительный вклад энтропийного фактора в свободную энергию системы для молекул аминов высок (~90 %), для заполненного слоя этот вклад уже составляет ~60 %.

Для технического амина, который представлен смесью аминов различной длины цепи с заполнением слоя, выигрыш свободной энергии

снижается (рис. 5.22), что связано с поступлением в адсорбционный слой по мере его заполнения молекул с меньшей молярной массой, отличающихся меньшим запасом энергии.

Изменение теплоты и энтропии с заполнением слоя также указывают на то, что процессы, происходящие в адсорбционном слое, обусловлены латеральными взаимодействиями и диффузией молекул к поверхности.

Как и для ФОЭКА, теплота латеральных взаимодействий, определенная по (4.17) (рис. 5.23), с увеличением длины гидрофобного радикала молекул аминов и с заполнением адсорбционного слоя этими молекулами повышается, возрастает и теплота диффузионного массопереноса (рис. 5.14). Величины теплоты адсорбции, приходящиеся на латеральные взаимодействия, полученные из кинетической модели и через коэффициент, так же очень близки. Этот факт свидетельствует не о случайных совпадениях, а о равноправности двух рассматриваемых подходов определения теплот латеральных взаимодействий.

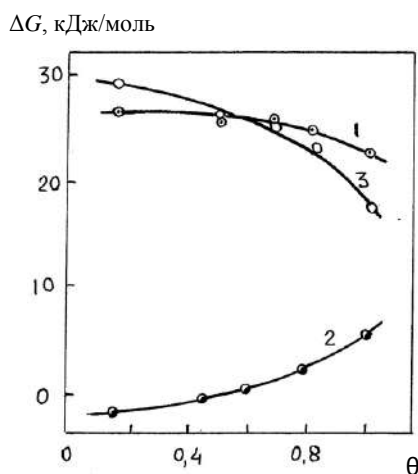


Рис. 5.22. Изменение термодинамических функций адсорбции технического амина от заполнения адсорбционного слоя: 1 – ΔG_a ; 2 – ΔH_a ; 3 – $T\Delta S_a$

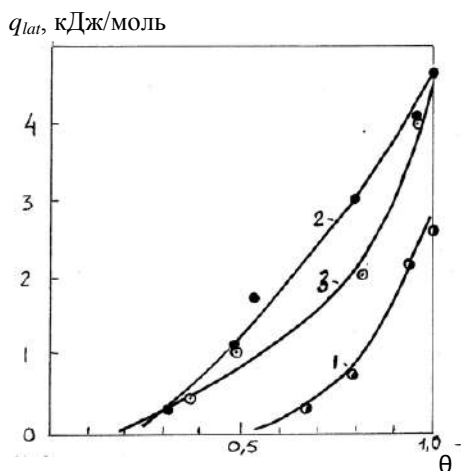


Рис. 5.23. Зависимость теплоты латеральных взаимодействий аминов от степени заполнения адсорбционного слоя: 1 – C_{12} , 2 – C_{16} , 3 – C_{18}

Оценка вкладов нормальных (γ), латеральных взаимодействий (α_{lat}) и диффузионного массопереноса α_D в адсорбцию молекул аминов на границе «жидкость – газ» (табл. 5.10) показывает, что с заполнением слоя значения γ уменьшаются, α_{lat} и α_D возрастают. Характеристика адсорбционного процесса через вклады межмолекулярных взаимодействий по коэффициенту $\beta = k^*$ позволяет одновременно отслеживать нормальные, танген-

циальные взаимодействия в адсорбционном слое и диффузию молекул ПАВ к поверхности.

Таблица 5.10

Вклады в адсорбцию солянокислых аминов нормальных (γ), латеральных (α_{lat}) взаимодействий и диффузионного массопереноса (α_D)

θ	γ	α_{lat}	α_D	θ	γ	α_{lat}	α_D	θ	γ	α_{lat}	α_D
C ₁₂ H ₂₅ HN ₃ Cl				C ₁₈ H ₃₇ N ₃ Cl				C ₁₆ H ₃₃ N ₃ Cl			
0	1	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0
0,50	0,95	0,05	0	0,49	0,55	0,17	0,18	0,52	0,54	0,29	0,16
0,80	0,78	0,12	0,10	0,82	0,50	0,31	0,19	0,81	0,50	0,31	0,19
0,97	0,71	0,17	0,12	0,93	0,50	0,30	0,20	0,94	0,49	0,31	0,20
1,0	0,56	0,19	0,15	1,0	0,39	0,41	0,20	1,0	0,36	0,31	0,20

Таким образом, сопоставление кинетической и термодинамической моделей адсорбции молекул фторированных и углеводородных ПАВ в поверхностном слое показало, на наш взгляд, плодотворность кинетического подхода. Тем более в процессе обсуждения результатов эксперимента удалось выяснить физический смысл таких важных кинетических характеристик, как β и γ в кинетической модели. Кроме того, выявлена роль латеральных взаимодействий вообще в адсорбционном процессе и в частности в образовании ассоциированных комплексов. Предположенный алгоритм расчетов, реализованный на примере адсорбции из растворов ФПАВ и углеводородных ПАВ, указывает на широкие возможности в получении информации на основе минимума экспериментальных данных и позволяет более осознанно подойти к рассмотрению самого механизма адсорбционного процесса.

5.6. Термодинамика мицеллообразования в водных растворах ПАВ

Как известно, до сих пор не существует однозначного термодинамического подхода к мицеллообразованию. При определенных допущениях к этому процессу применимы три модели: действующих масс, фазового разделения, совокупности малых объектов [9–11]. Все три подхода при некоторых упрощениях приводят к одинаковому выражению для расчета термодинамических параметров мицеллообразования в растворах ПАВ [7].

Для сравнения в табл. 5.11 и 5.12 приведены расчеты инкрементов термодинамических характеристик мицеллообразования углеводородных ПАВ и фтортензидов.

Таблица 5.11

**Инкременты термодинамических функций мицеллообразования
молекул ФОЭКА**

Группа молекул ФОЭКА	Термодинамическая функция, кДж/моль		
	ΔG^0	ΔH^0	$T\Delta S^0$
$-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}-$	-8,4	1,9	10,4
COO^-	0	-11,7	-10,0

Таблица 5.12

**Термодинамические функции мицеллообразования солянокислых
аминов в водных растворах**

Амин	Термодинамическая функция, кДж/моль		
	$-\Delta G^0$	ΔH^0	$T\Delta S^0$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$	30,4	-5,3	25,1
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3\text{Cl}$	37,6	-4,6	33,1
$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3\text{Cl}$	38,7	4,8	43,5

Соотношение двух термодинамических параметров – энтальпийного и энтропийного – дает некоторую критическую температуру, называемую компенсационной [45, 46]. Сопоставление компенсационной температуры для группы ионогенных (250 К) и неионогенных (300 К) углеводородных ПАВ [46] с исследуемым рядом ФОЭКА (60 К) показывает, что эта температура для фторированных ПАВ значительно ниже. Это является наглядным подтверждением большей роли энтропийного фактора в процессе мицеллообразования фторированных ПАВ, чем в случае углеводородных ПАВ. Основной вклад в изменение энтропии, как правило, вносят дальнодействующие (дисперсионные), так называемые «гидрофобные взаимодействия» [49–56].

5.7. Гидрофобные взаимодействия при адсорбции и мицеллообразовании ПАВ в водных растворах

Как адсорбция аминов на границе «жидкость – газ», процесс их мицеллообразования в водных растворах, так и адсорбция и мицеллообразование ФПАВ обеспечиваются главным энтропийным фактором, связанным с гидрофобными взаимодействиями. Понятие «гидрофобные взаимодействия» означает усиление взаимодействия между молекулами ПАВ в присутствии молекул растворителя (воды) при условии, что взаимодействие молекул растворителя с молекулами ПАВ слабее, чем молекул рас-

творителя друг с другом. Из предложенных к настоящему времени моделей «гидрофобного взаимодействия» предпочтение отдают модели, учитывающей разность энергии взаимодействия молекул воды вблизи гидрофобного вещества и энергии взаимодействия самих молекул воды [98, 47]. По этой модели дисперсионные взаимодействия между гидрофобными частицами, находящимися в водной среде, определяются соотношением постоянных Гамакера:

$$H_{123} = H_{12} - (H_{13} + H_{23} - H_{33}), \tag{5.32}$$

где индексы 1 и 2 относятся к гидрофобным частицам, погруженным в среду 3.

По аналогии для дисперсионных взаимодействий молекул ПАВ в воде это выражение в виде энергий можно представить

$$E_{123} = E_{12} - (2E - E_{33}), \tag{5.32a}$$

где E – энергия взаимодействия молекул ПАВ с водой, E_{33} – энергия когезии молекул воды, а через термодинамические функции – в табл. 5.13 [239].

За энергию дисперсионных взаимодействий молекул ПАВ в присутствии молекул воды (E_{132}) нами выбраны значения энергетических характеристик адсорбции, полученных из кинетической адсорбционной модели, а за энергию дисперсионных взаимодействий молекул ПАВ в отсутствии воды (E_{12}) – энергия латеральных взаимодействий. С учетом значений термодинамических характеристик, отнесенных к E_{132} и E_{12} , проведены расчеты энергии взаимодействия молекул ФОЭКА с молекулами воды. Представленные в табл. 5.13 и табл. 5.14 рассчитанные величины ΔG_a , ΔH_a , $T\Delta S$, показывают, что взаимодействия молекул ФОЭКА и аминов с молекулами воды намного слабее, чем взаимодействие молекул воды между собой, что и является движущей силой самопроизвольных процессов адсорбции и мицеллообразования в водных растворах ПАВ.

Таблица 5.13

**Термодинамические функции взаимодействия молекул ФОЭКА
с молекулами воды**

Олигомер	Термодинамическая функция, кДж/моль		
	$-\Delta H^0$	$T\Delta S^0$	$-\Delta G^0$
Димер	12,5	8,5	20,7
Тример	12,0	5,0	17,3
Тетрамер	11,0	4,0	14,3
Пентамер	11,5	1,0	12,5
H ₂ O	36,5	19,5	56,4

Таблица 5.14

**Термодинамические функции взаимодействия молекул солей аминов
с молекулами воды**

Амин	Термодинамическая функция, кДж/моль		
	$-\Delta G^0$	$-\Delta H^0$	$T\Delta S^0$
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	9,3	23,2	13,9
$C_{16}H_{33}NH_3Cl$	9,3	20,9	11,6
$C_{18}H_{37}NH_3Cl$	8,3	21,3	13,0

Значения термодинамических функций взаимодействия отдельных молекул олигомеров ФОЭКА и молекул аминов с молекулами воды могут служить одним из немногих примеров количественного подтверждения развиваемой Немети, Шерагой, Тэнфордом, Маркиной [50, 51, 55] теории гидрофобных взаимодействий в водных растворах ПАВ. Согласно этой теории, природа явлений адсорбции и мицеллообразования не только энтальпийная, но и энтропийная. Согласно [51], углеводородные или фторуглеродные гидрофобные цепи молекул ПАВ располагаются в воде в кристаллообразных льдоподобных структурах. Выход же молекул ПАВ из водной фазы влечет за собой интенсивное повышение энтропии системы. Этот процесс связан с разрушением структурированной воды.

Таким образом, определение общих характеристик водных растворов фтортензидов и алифатических аминов поверхностной активности, концентрации насыщения и структуры адсорбционного слоя, критических концентраций мицеллообразования, энергетических параметров адсорбции и мицеллообразования в кинетической и термодинамической моделях позволили проследить взаимосвязь поверхностных и объемных свойств исследованных ПАВ, провести количественную оценку нормальных и тангенциальных межмолекулярных взаимодействий в адсорбционных слоях с учетом диффузионного массопереноса, выделить ассоциированные комплексы в поверхностном слое и в объеме раствора и определить энергию взаимодействия молекул двух различных классов ПАВ с молекулами растворителя. Дополнение традиционного термодинамического подхода к оценке процессов адсорбции и мицеллообразования кинетической моделью позволило расширить сведения об этих процессах. С помощью термодинамической модели можно провести самую общую оценку этих процессов как идеальных без учета различных межмолекулярных взаимодействий, имеющих место в реальных системах.

Но данная модель вместе с тем показывает общность процессов адсорбции в водных растворах ПАВ. Такая общность проявляется в сравнимых величинах свободной энергии этих процессов, найденных через кон-

станту адсорбционного равновесия и критическую концентрацию мицеллообразования. Примечательно, что свободная энергия адсорбции, в которой учитываются латеральные взаимодействия, достаточно хорошо совпадает со свободной энергией мицеллообразования с учетом коэффициента $(1 + K_q)$ [90].

Как было показано ранее, одним из возможных путей оценки характера межмолекулярных взаимодействий в адсорбционном слое может служить совместное рассмотрение термодинамической и кинетической модели адсорбции. Учитывая общность процессов, происходящих на поверхности раздела фаз и в объеме раствора с участием молекул ПАВ, этот подход можно распространить и на процесс мицеллообразования, изучая кинетику мицеллообразования по размерам ассоциатов молекул ПАВ в растворе. Но эта задача экспериментально трудновыполнимая. Поэтому расчет таких термодинамических параметров, как теплота латеральных взаимодействий, теплота ассоциации в мицеллах может быть проведен с учетом расчетных данных из адсорбции. Это в свою очередь позволило на основании общности процессов адсорбции и мицеллообразования количественно определить важнейшую характеристику ПАВ, являющуюся движущей силой самопроизвольных процессов адсорбции и мицеллообразования, энергию взаимодействия молекул ПАВ с молекулами воды.

5.8. Адсорбционно-термодинамическая характеристика немицеллярных ПАВ

В данном случае объектом рассмотрения служат фракционированные и нефракционированные технические лигносульфонаты (ТСЛ) – побочные продукты крупнотоннажной сульфитной варки древесного сырья целлюлозно-бумажной промышленности. К этому классу производных лигнина, являющегося основным компонентом растительного сырья, уделяется повышенное внимание со стороны ряда исследователей и потребителей [58, 59, 100]. ТСЛ являются потенциально высокоценным фенольным сырьем для получения многих классов органических соединений [99]. Лигносульфонаты (ЛС) эффективно применяются в различных отраслях промышленности и техники [57, 58]. ЛС, применяемые в качестве диспергаторов, стабилизаторов, пластификаторов, смачивателей, выполняют роль поверхностно-активных добавок, существенно изменяющих природу межфазных границ. В результате появляется возможность целенаправленного регулирования основных эксплуатационных свойств дисперсных систем.

Рассмотрение адсорбции ЛС на границе раздела «жидкость – газ», а также твердой поверхности и реологических характеристик различных дисперсных систем с добавкой лигносульфонатов дает возможность более объективно представить механизм межфазных процессов в условиях, максимально приближенных к реальным. Кроме того, в водных растворах ЛС, как анионактивные соединения легко получить полиэлектролитные комплексы с природными и синтетическими олигомерными и высокомолекулярными катионоактивными соединениями [100–114] широкого спектра практического применения.

5.8.1. Характеристика ММР, объемных и поверхностных свойств фракционированных диализованных и технических ЛС и полиэлектролитных комплексов на их основе*

Лигносульфонаты относятся к классу полимеров – полиэлектролитов. Наличие ионогенных групп в цепи, проявление ионных взаимодействий и, как следствие, изменение конформации цепи приводит к тому, что такие полимеры приобретают ряд свойств, присущих только полиэлектролитам.

Современные представления о строении лигносульфонатов базируются на предположениях о нерегулярной структуре макромолекулы, в которой фенилпропановые единицы связаны друг с другом простыми эфирными и углерод-углеродными связями (рис. 5.24).

Лигносульфонаты полифункциональны и содержат метоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные, а также карбонильные, карбоксильные и сульфогруппы. Наличие большого числа различных функциональных групп создает благоприятные условия для образования ассоциатов макромолекулами лигносульфонатов. Для этих соединений критическая концентрация мицеллообразования настолько низка, что ее практически оценить невозможно. Поэтому этот класс соединений можно с уверенностью отнести к немицеллообразующим ПАВ. Стабильность ассоциатов зависит от pH среды, присутствия низкомолекулярных электролитов, температуры и др. внешних факторов. Ассоциативные комплексы лигнинов разрушаются при введении в раствор добавок низкомолекулярных электролитов [61, 62]. Что касается исследования термодинамических свойств систем с участием этих соединений, то в литературе они практически отсутствуют. Как и в выше рассмотренных в данной главе ПАВ, на

* Выполнение эксперимента и обсуждение результатов проводилось совместно с Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцовой Т.А.

обсуждение представлены и кинетические, и равновесные адсорбционные характеристики лигносульфонатов различного фракционного и катионного составов.

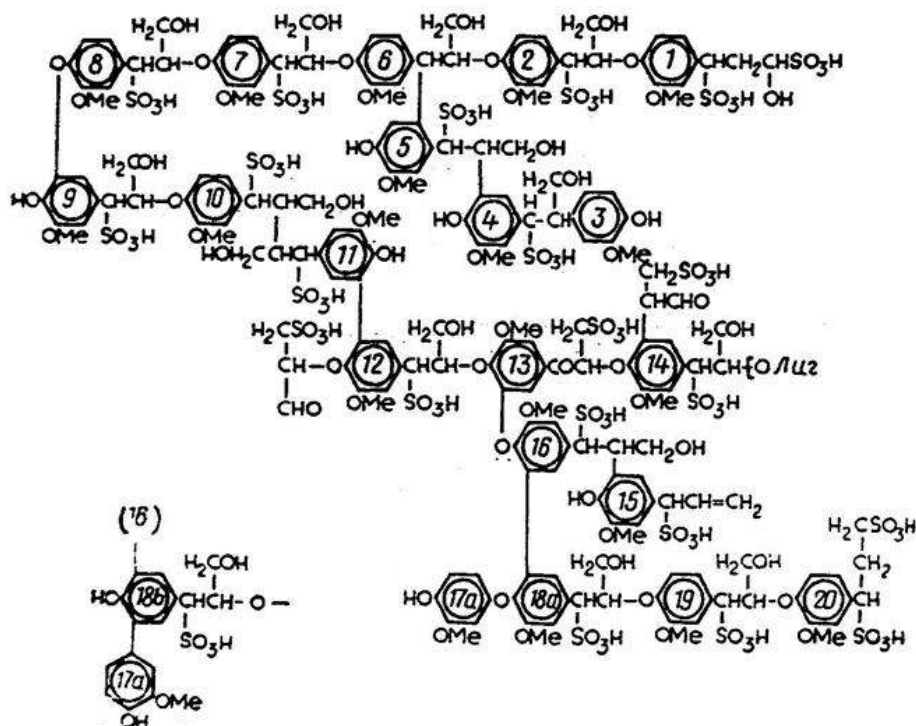


Рис. 5.24. Строение лигносульфоната по данным [59]

Большое разнообразие предложенных форм макромолекул лигносульфонатов в растворе обусловлено сложностью их структуры, высокой степенью функциональной и массовой неоднородности. Несмотря на различие предполагаемых форм, все приведенные в литературе размеры макромолекул лигносульфонатов подтверждают принадлежность их растворов к молекулярным коллоидам [58, 59].

В водных растворах лигносульфонаты обладают склонностью к образованию ассоциатов, что особенно ярко проявляется в буферных растворах. Склонность макромолекул к образованию ассоциатов еще больше усиливает их коллоидные свойства. Высказываются предположения, что образование ассоциатов обусловлено водородными связями и гидрофобными взаимодействиями молекул лигносульфонатов [73]. Диссоциация полимерных ассоциатов протекает обычно с более высокой скоростью, чем ассоциация, однако, для достижения равновесия необходимо длительное время [74, 78].

Лигносультонаты имеют широкое молекулярно-массовое распределение (ММР). Некоторые авторы характеризуют их как полимеры, которые, растворяясь в воде, образуют дисперсную фазу коллоидных размеров и легко-растворимую часть, состоящую из молекул с более низкой массой [61].

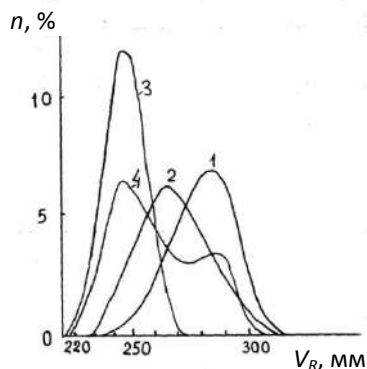


Рис. 5.25. Молекулярно-массовое распределение исходного лигносульфоната (1) и его фракций: ЛФ-1 (2); ЛФ-2 (3); ЛФ-3 (4)

Исследования по потенциометрическому титрованию лигносульфоновых кислот при концентрациях от 0,5 до 4 % 0,1н. раствором NaOH показывают на кривых титрования единственный скачок pH (рис. 5.26, 5.27). В наших исследованиях электропроводности растворов ЛС использованы средние значения эквивалентов, полученные по данным титрования этих растворов 0,1 н раствором NaOH [112,113].

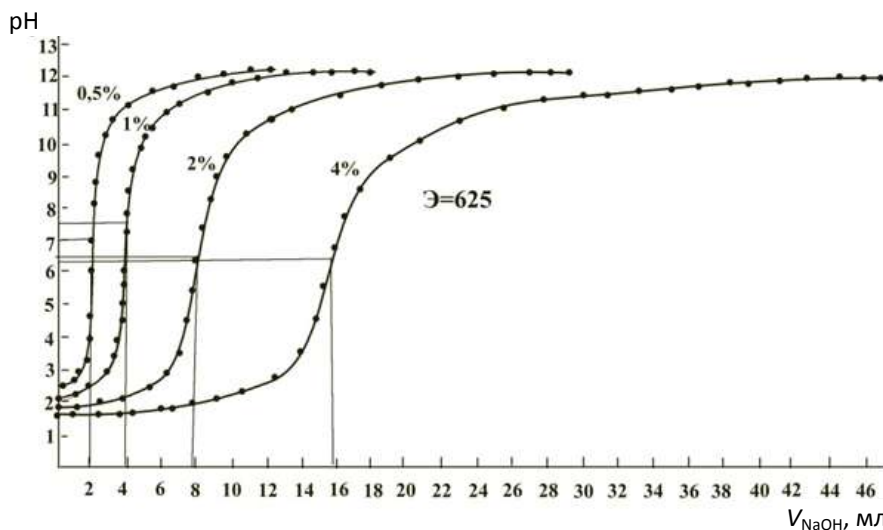


Рис. 5.26. Кривые потенциометрического титрования лигносульфоновой диализованной кислоты ДЛСК ($M = 60000$) 0,1 н. NaOH при различных концентрациях

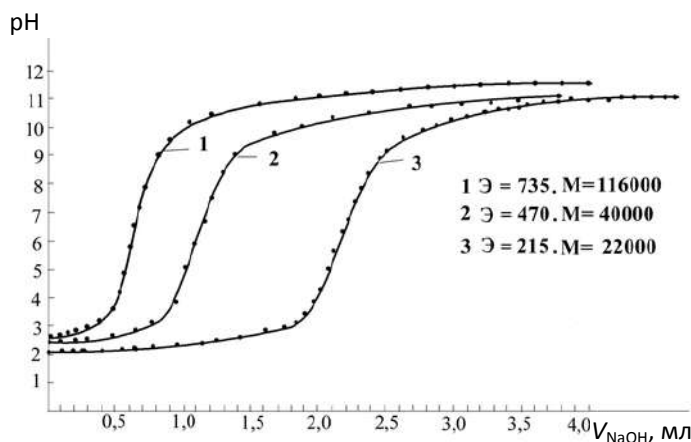


Рис. 5.27. Кривые потенциметрического титрования лигносульфоновых кислот 0,1 н. NaOH при концентрации 2,5 г/л, $T = 293$ К:
1, 3 – фракционированные лигносульфоновые диализованные кислоты (ФДЛСК); 2 – лигносульфовая техническая кислота (ЛСТК)

Однако при титровании более разбавленными растворами оснований можно получить не единственное, а несколько значений эквивалентов, отнесенных к нескольким группам элементарных фенилпропановых звеньев (рис. 5.28).

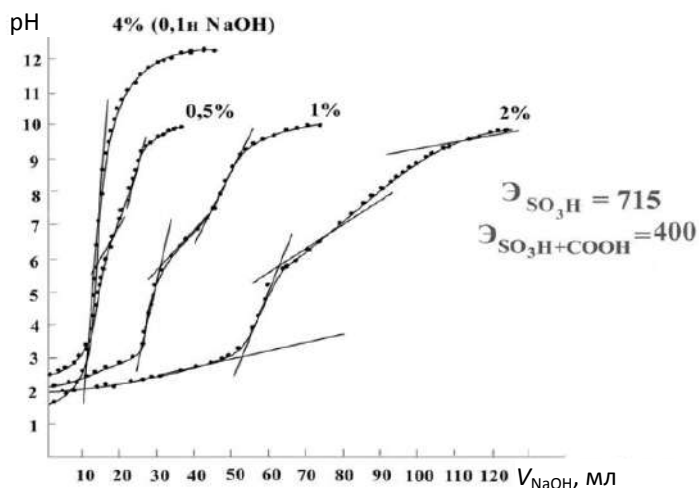


Рис. 5.28. Кривые потенциметрического титрования лигносульфоновых кислот ($M = 40000$) разбавленными растворами 0,1 н. NaOH при концентрации ЛС 2,5 г/л, $T = 293$ °С

Более того, методом прямой кондуктометрии (рис. 5.29) удастся обнаружить сильные $\text{SO}_3\text{H}_{\text{сильн}}$ и слабые $\text{SO}_3\text{H}_{\text{слаб}}$ сульфогруппы, карбоксильные COOH и даже фенильные $\text{OH}_{\text{фен}}$ группы в ЛС.

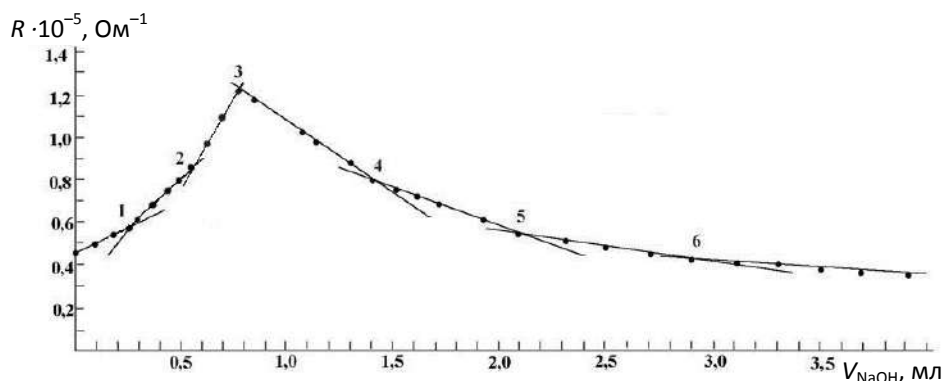


Рис. 5.29. Кривые кондуктометрического титрования диализованной лигносульфоновой кислоты ($M_w = 95000$), подвергшейся биоконверсии чистой культурой базидиомицета *Coriolus Hirsutus*, раствором 0,1 н. NaOH ($V = 20$ мл): 1, 2, 3 – $\text{SO}_3\text{H}_{\text{сильн}}$; 4 – $\text{SO}_3\text{H}_{\text{слаб}}$; 5 – COOH ; 6 – $\text{OH}_{\text{фен}}$ [101, 113]

На основании кривых кондуктометрического титрования и ММ легко рассчитываются соответствующие эквиваленты и количество элементарных звеньев указанных типов в структуре макромолекул ЛС.

Даже только по кривым титрования и ИК-спектроскопии можно сделать вывод, что лигносульфонаты полифункциональны и содержат метоксильные, фенольные, спиртовые гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сульфогруппы в натриевой форме, при действии на которые растворами кислот Na-форма легко переходит в H-форму (лигносульфовую кислоту – ЛСН) [100, 113].

Чтобы показать, что ЛС относится к полиэлектролитам, благодаря наличию в них ионоактивных групп, достаточно взглянуть на концентрационные зависимости их приведенной вязкости $\eta_{\text{пр}}$ в водных растворах [109]. Для сравнения на рис. 5.30 приведены $\eta_{\text{пр}} = f(c)$ подкисленных форм биополимера хитозана (ХТ) и синтетического полимера полиэтиленамина (ПЭПА).

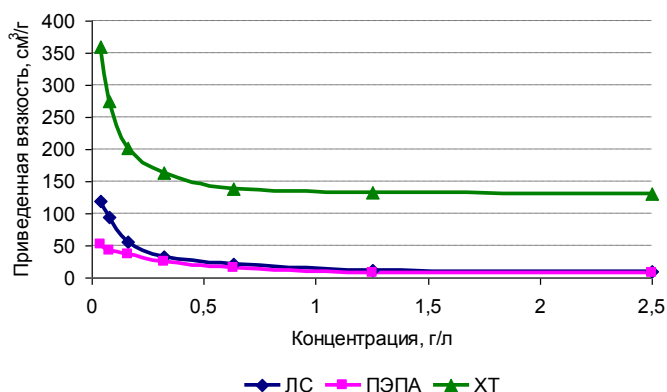
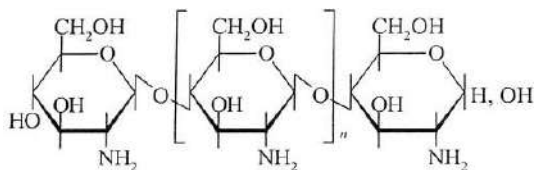


Рис. 5.30. Полиэлектrolитный эффект для водных растворов ЛСН, ХТ и ПЭПА при температуре 25 °С

Хитозан – производное хитина, аминополисахарид 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан, образующийся при деацетилировании хитина. Хитозан наряду с полярными гидроксильными группами содержит реакционноспособные аминогруппы:



Полиэтиленполиамин – синтетический полимер, содержащий аминогруппы с различной степенью замещения, главным образом, вторичные и концевые – первичные аминогруппы:



Наличие в макромолекулах изучаемых полимеров ионогенных групп придает им свойства полиэлектролитов с характерным для них эффектом полиэлектролитного набухания – аномального повышения вязкости разбавленных растворов при концентрации ниже 1 г/л [114]. Этот эффект является следствием увеличения эффективного объема и асимметрии макромолекул в растворе в результате отталкивания одноименных зарядов, возникающих при протонировании ионогенных групп. Эта зависимость наглядно демонстрирует полиэлектролитный эффект (отклонение от линейной зависимости $\eta_{sp} = f(c)$) для ХТ ($M = 30000$), ЛСН ($M = 24200$) и менее выраженный для ПЭПА ($M = 4950$)), получаемый в водных растворах при температуре 25 °С.

Распределение частиц по размерам в водных растворах ЛС низкомолекулярного хитозана и ПЭПА, полученное методом лазерной корреляционной спектроскопии, приведено на рис. 5.31 и в табл. 5.15.

Таблица 5.15

Гидродинамические размеры макромолекул исходных полимеров по данным лазерной корреляционной спектроскопии

Полимер	Средний размер частиц, нм	Содержание, мас. %
Лигносультфонат натрия	164,73	30,4
	30,90	3,8
	2,32	65,8
Полиэтиленполиамин	418,43	18,0
	16,85	82,0
Хитозан ($M = 30$ кДа)	563,89	60,0
	86,24	40,0

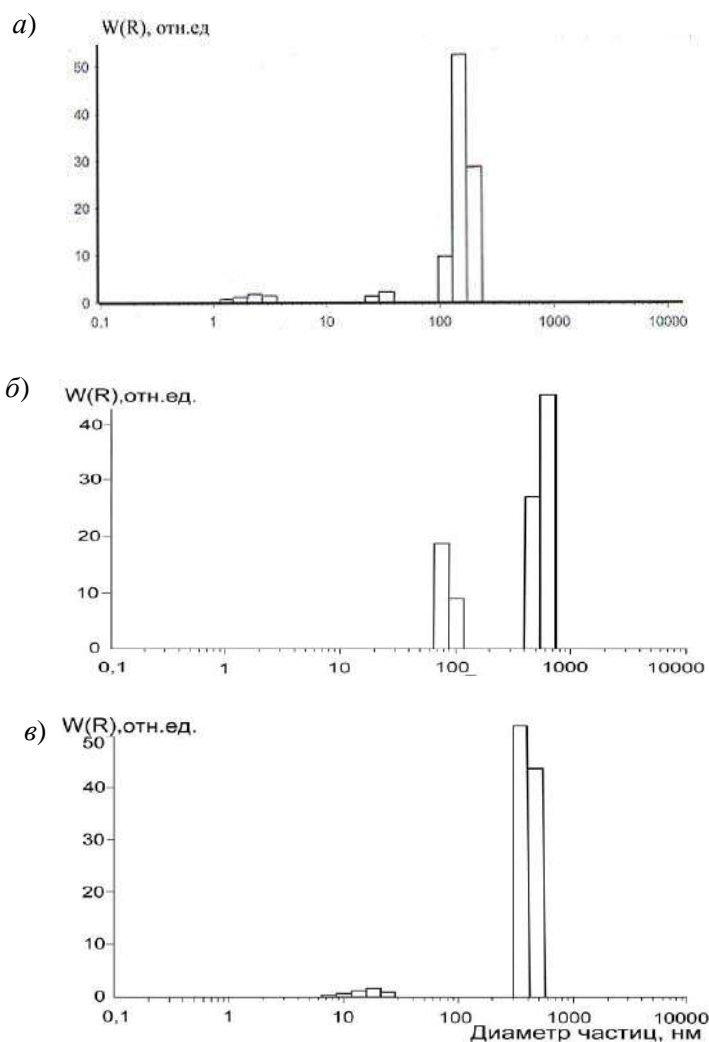


Рис. 5.31. Распределение частиц по размерам в растворе технического лигносульфоната натрия (а), низкомолекулярного хитозана (б) и полиэтиленполиамин (в)

Показано, что для лигносульфонатов отмечается наличие трех мод с размерами молекул 2–5; 25–35 и 100–200 нм. Для хитозана с молярной массой 30000 отмечается наличие двух мод с размерами молекул 80–110 и 400–800 нм. На гистограмме для раствора ПЭПА присутствуют две моды с размерами молекул 8–20 и 300–500 нм. Это свидетельствует о широкой полидисперсности рассматриваемых полимеров.

Молярная масса ХТ определена вискозиметрическим методом с расчетом по уравнению Марка – Куна – Хаувинка [9]. Диффузионно-

вязкостную молярную массу ($M_{D\eta}$) ХТ определяли расчетным методом с использованием гидродинамического инварианта Цветкова – Кленина [6, 8] по коэффициенту диффузии, экстраполированному к нулевой концентрации раствора (D_0), и характеристической вязкости $[\eta]$:

$$A_0 = \eta_0 D_0 \left(\frac{M_{D\eta} [\eta]}{100} \right)^{1/3} T^{-1}, \tag{5.32}$$

где η_0 – вязкость растворителя.

Гидродинамические и молярные характеристики образцов приведены в табл. 5.15а.

Таблица 5.15а
Гидродинамические и молекулярные характеристики ПЭ

Полиэлектролит	$[\eta]$ (25 °C), см ³ /г	Молярная масса, а.е.м.		
		M_η	$M_{D\eta}$	M_w
ЛСNa	3,84±0,02	21000	–	24000*
ХТ-1	105,10±0,04	30000	30000	–
ХТ-2	339,40±0,04	88000	88000	–
ХТ-3	1041,20±0,05	248000	246000	–

* Определена методом ГПХ.

Значения молярных масс, определенные расчетным и вискозиметрическим методом $M_{D\eta} = f(M_\eta)$, очень хорошо коррелируют: $M_{D\eta} = 0,988M_\eta$, $R^2 = 1$.

Макромолекулы полимеров могут быть источником слабосвязанных ионов. Прежде всего это относится к молекулам полиэлектролитов, имеющим легко диссоциируемые группы. С этим связана достаточно высокая электропроводность растворов полиэлектролитов.

При сравнении графиков зависимости молярной (эквивалентной) электропроводности $\lambda \cdot 10^4$ л/(Ом·см·моль) водных растворов лигносульфоновой кислоты от корня квадратного из концентрации, хорошо аппроксимирующегося уравнением прямой по Кольраушу $\lambda = 48,8c^{1/2} + 3,7$ ($R^2 = 0,91$), характерного для сильных электролитов и водных растворов ХТ: $\lambda = 24,03(c^{1/2})^{-0,105}$ ($R^2 = 0,97$) и ПЭПА: $\lambda = 0,0003(c^{1/2})^{-1,296}$ ($R^2 = 0,99$) соответственно, не аппроксимируемыми линейным уравнением регрессии, приходим к заключению, что ХТ и ПЭПА можно отнести к слабым полиэлектролитам.

Полиэлектролиты содержат наряду с ионогенными функциональными группами незаряженные полимерные цепи. Чередование микрообластей с

полярными и неполярными взаимодействиями приводит к появлению регулярных неоднородностей в растворах полиэлектролитов, что обуславливает их поверхностную активность [64].

Измерения поверхностного натяжения методом Вильгельми показали, что водные растворы хитозана менее поверхностно активны, чем водные растворы ПЭПА и лигносульфоновой кислоты (табл. 5.16).

Таблица 5.16

Поверхностная активность изучаемых полиэлектролитов

Полиэлектролит	Молярная масса, а. е. м.	Поверхностная активность $G \cdot 10^{-3}$, Дж·м/кмоль	Уравнения аппроксимации зависимости $\sigma = f(c)$
Лигносульфоновая кислота	24200	25,0	$\sigma = -25,0c + 72,5$ $R^2 = 0,968$
Полиэтиленполиамин	4950	18,1	$\sigma = -18,100c + 72,5$ $R^2 = 0,981$
Хитозан	30000	5,2	$\sigma = -5,154c + 72,5$ $R^2 = 0,988$
	87900	11,5	$\sigma = -11,487c + 72,5$ $R^2 = 0,974$
	246800	47,0	$\sigma = -46,970c + 72,5$ $R^2 = 0,986$

В водных системах «лигносульфонат – хитозан» и «лигносульфонат – полиэтиленполиамин» легко образуются полиэлектролитные комплексы (ПЭК) в результате реакции соединения противоположно заряженных полиионов. Эта реакция имеет ярко выраженный кооперативный характер. Лигносульфонаты, благодаря наличию фенольных, гидроксильных, сульфогрупп, являются полианионами и поэтому могут взаимодействовать в водных средах с противоположно заряженными поликатионами с образованием смешанных комплексов. При этом образуются полиэлектролитные водорастворимые и водонерастворимые комплексы. Макромолекулы полиэлектролитов в таких комплексах удерживаются кооперативной системой ионных, водородных связей, а также силами дисперсионных взаимодействий, возникающих между отдельными звеньями макромолекул. Водорастворимые и водонерастворимые комплексы при определенных условиях способны образовывать гетерогенную систему (осадок – комплекс и супернатант). Полиэлектролитные нерастворимые комплексы образуются при некоторой концентрации, иногда называемой в литературе критической концентрацией преципитации (ККП). Для получения смешанных полиэлектролитных комплексов используются, например, водные растворы

лигносульфоновой кислоты и хитозана концентрацией 2,5 г/л. При этом образуются осадки – комплексы темного цвета.

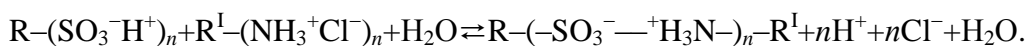
Реакционные смеси готовят смешением водных растворов ЛС и ХТ в различных молярных соотношениях. Образующиеся осадки отфильтровывают на фильтре «синяя лента», а для фильтратов определяют оптическую плотность на УФ-спектрометре в видимой области спектра ($\lambda = 470$ нм). Далее, используя концентрационную зависимость, рассчитывают содержание ЛС в комплексах. Расчет степени связывания ЛС в комплекс (θ) и состава реакционной смеси (Z) проводят по формулам:

$$\theta = \frac{c_{\text{ЛС}}^{\text{к}}}{c_{\text{ЛС}}^{\text{см}}} \quad \text{и} \quad Z = \frac{c_{\text{ХТ}}^{\text{см}}}{c_{\text{ЛС}}^{\text{см}}},$$

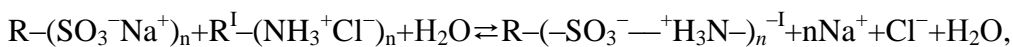
где $c^{\text{к}}$ и $c^{\text{см}}$ – молярные концентрации компонентов в комплексе и в смеси соответственно.

Далее из зависимости массовой доли ЛСН в комплексе от состава реакционной смеси (Z) по перегибу кривой для и ХТ и ПЭПА различной молярной массы определяют комплексы нестехиометрического и стехиометрического составов.

Для исследования реакций полиэлектролитных взаимодействий применяют метод потенциометрии с учетом, что образование солевых связей между противоположно заряженными звеньями сильной поликислоты и относительно слабого полиоснования (предварительно ионизированной формы ХТ) сопровождается выделением в водный раствор ионов H^+ и Cl^- (кислая среда) согласно схеме



В реакции комплексообразования предварительно ионизированной формы ХТ с ЛСNa, создающего в водном растворе слабокислую среду ($\text{pH} \cong 4,0$), при полной стехиометрии реакции в водный раствор выделяются ионы Na^+ и Cl^- (нейтральная среда) согласно схеме



т. е. pH среды данной реакции будет зависеть от полноты протекания реакции и кислотности полиоснования. Важно в реакциях комплексообразования то, что связи между функциональными группами сильной кислоты (ЛСН) и функциональными группами относительно слабого основания (ХТ) в поликомплексе солевые. Поэтому при гидролизе данных стехио-

метрических комплексов (при растворении в воде) образуется кислая среда. Подтверждением вышесказанному служат данные рис. 5.32.

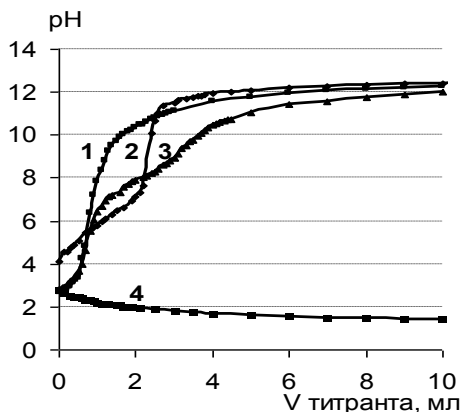


Рис. 5.32. Кривые потенциметрического титрования в системе ЛСН-ХТ:
1 – ЛСН + 0,1 н. NaOH;
2 – ХТ + 0,1 н. NaOH и эквимольной смеси ЛСН-ХТ: 3 – 0,1 н. NaOH;
4 – 0,1 н. HCl

Дополнительным подтверждением кооперативного характера взаимодействия ЛС-Na со слабым полимерным основанием в реакциях образования полиэлектролитных комплексов служит зависимость степени завершенности реакции (степени связывания ЛСNa в комплекс) θ от pH реакционной смеси. Положение равновесия реакции характеризуется глубиной превращения θ , которая определяется как отношение текущего или равновесного числа солевых связей между полиионами к их максимально возможному числу (величину θ можно рассчитать из экспериментальных кривых титрования $R(-SO_3H)_n$ в присутствии поликатиона по формуле $\theta = [-SO_3^- - ^+H_3N-] / ([-SO_3H] + [-NH_3^+Cl^-])$).

Существенная особенность реакции комплексообразования – образование стехиометрических ПЭК в интервале pH растворов (2,5–4,0). При $pH < 4,5$ образование поликомплексов между лигносульфонатом натрия и ХТ (ПЭПА) протекает преимущественно по типу кулоновского взаимодействия с участием водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса, доказательством действия чего может служить относительная стабильность комплекса в области pH выше 7, где электростатические взаимодействия не должны сказываться.

Наши экспериментальные исследования показывают, что зависимость θ от pH по сравнению с зависимостью α от pH сдвинута в кислую область. Здесь α – степень ионизации (отношение числа заряженных аминогрупп к их общему числу), рассчитанная по данным потенциметрического титрования.

Величина $\Delta pH(\theta, \alpha) = pH(\theta) - pH(\alpha) = 1,2$ служит мерой свободной энергии (ΔG_{cs}), придающей движущую силу процессу комплексообразования.

вания. Она характеризует многоцентровое кооперативное взаимодействие противоположно заряженных звеньев полиионных цепей при $\theta = \alpha$:

$$\Delta pH(\theta, \alpha) = \frac{\Delta G(\alpha) - \Delta G(\theta)}{2,3RT} = \frac{\Delta G_{cs}(\theta, \alpha)}{2,3RT},$$

где $\Delta G(\alpha)$ и $\Delta G(\theta)$ – свободные энергии ионизации слабого полиэлектролита в отсутствии и присутствии противоположно заряженного полииона соответственно [110–112]. Соответствующие расчеты по методике [115] дали следующие результаты: $\Delta G_{cs}(\theta, \alpha) = -6,8$ кДж/моль.

Анализируя характер экспериментальных данных с учетом конформаций, которые реализуются в водных растворах (ЛСNa – разветвленная макромолекула, ХТ – червеобразная), можно предположить, что в процессе комплексообразования участники полиэлектролитного взаимодействия принимают энергетически выгодные конформации в ПЭК, соответствующие $\Delta G_{cs} \approx -7,0$ кДж/моль.

Полиэлектролитные свойства лигносульфонатов и хитозана. Как отмечено выше, лигносульфонаты приобретают способность растворяться в воде с образованием концентрированных тонкодисперсных и устойчивых коллоидных растворов и адсорбироваться на межфазных границах [100]. Поверхностная активность ЛС зависит от природы входящего в их состав катиона. По максимальной депрессии σ все образцы располагаются в ряд $ЛСН^+ > ЛСLi^+ > ЛСNa^+ > ЛСК^+$ [112]. При разбавлении растворов ЛС до концентраций $(1-0,5)10^{-2}$ г/см³ вместо ожидаемого уменьшения приведенной вязкости наблюдается ее рост, что свидетельствует о том, что ЛС являются типичными полиэлектролитами [100, 110, 115–116].

ПЭК являются одним из примеров самоорганизующихся полиэлектролитов, образующих наноразмерные структуры [3]. Формирование ПЭК за счёт комплексообразования противоположно заряженных полиионов является одним из способов усложнения структурной организации полиэлектролитных систем и придания им новых свойств. Количественными характеристиками ПЭК служат размер и форма агрегатов, степень упорядоченности, термодинамическое сродство и природа компонентов, составляющих систему.

Процесс полиэлектролитного комплексообразования зависит от конформационных свойств его участников, получаемых сочетанием методов скоростной седиментации, изотермической поступательной диффузии, диффузионного светорассеяния и капиллярной вискозиметрии. Анализ корреляций между характеристической вязкостью $[\eta]$, коэффициентами диффузии D , седиментации S и молярной массой M исследуемого полиэлектролита позволяет оценивать масштабные (скейлинговые) индексы a ,

b и c , входящие в уравнения зависимостей $[\eta] = K_{\eta}^a$, $D = K_D M^b$ и $S = K_S M^c$ [100, 110], а следовательно, предсказывать топологическую структуру полимеров.

Оценка конформации и гидродинамики макромолекул ЛС достаточно трудна как в экспериментальном плане, так и при интерпретации результатов исследования, т. е. форма и размеры, которые принимают макромолекулы ЛС в растворе, меняются в зависимости от растворителя, ионной силы раствора, рН, температуры среды. Анализ данных вискозиметрии по скейлинговым параметрам в уравнении Марка – Куна – Хаувинка ($a = 0,22$) и диффузии ($b = -0,44$), проведенный в водно-солевом буферном растворе (рН = 6,85), показывает, что макромолекулы ЛС с молярной массой больше 10000 представляют собой хаотически разветвленные цепи. Конформационные параметры молекул ЛС типичны для жесткоцепных полимеров, что обусловлено разветвленностью и присутствием заряженных групп, а низкомолекулярные фракции по своей структуре приближаются к линейным. По параметрам термодинамической гибкости макромолекул ЛС следует отнести к жесткоцепным полимерам [110]. С точки зрения химии высокомолекулярных соединений ЛС относят к классу поликислот (полианионов). Комплексообразующие свойства ЛС обусловлены присутствием ионогенных групп – карбоксильных, фенольных и спиртовых гидроксильных сульфогрупп. Однако наличие в макромолекулах ЛС большого числа реакционноспособных неионогенных групп предполагает и другие виды взаимодействия между полиэлектролитами в ПЭК, являющимися продуктами завершенных реакций.

Получение добротных результатов исследования требует исчерпывающей информации о реагентах, прежде всего ЛС. В наших исследованиях по данным элементного и функционального анализа ЛСNa рассчитана его полуэмпирическая формула $(C_9H_{10,26}O_{5,83}(OCH_3)_{0,86}S_{0,41})$ и условный грамм-эквивалент, который составил 613 а.е.м. (масса грамм-эквивалента ЛСNa содержит один атом серы) (табл. 5.17).

Таблица 5.17

Элементный и функциональный состав исследуемых образцов (в % к а. с. в.)

ММ _{ЛСNa} а.е.м.	C±Δ	H±Δ	S±Δ	N±Δ	–OCH ₃	S/OCH ₃	СД*
ЛСNa	46,60±2,3	5,07±0,05	6,2±0,3	–	10,5±0,4	0,6	–
ХТ-1	34,79±2,1	3,47±0,15	–	6,46±0,03	–	–	0,87
ХТ-2			–	7,74±0,48	–	–	0,84
ХТ-3			–	7,80±0,51	–	–	0,79

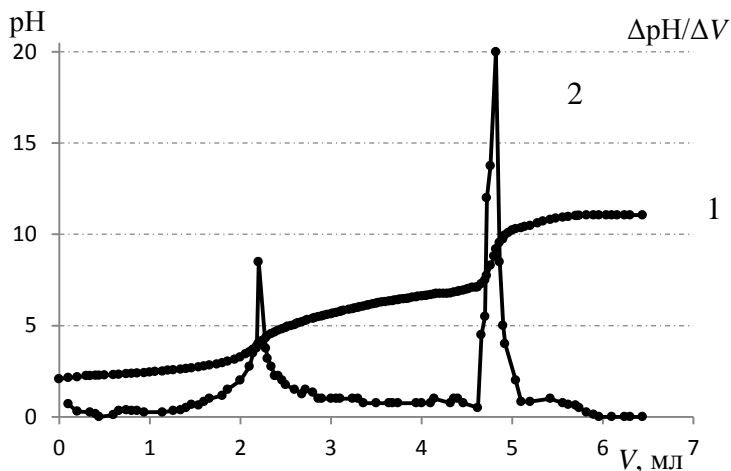
*СД – степень деацетилирования.

Хитозан – аминополисахарид, который при нейтральных значениях pH содержит свободные аминогруппы ($-\text{NH}_2$), протонированные в кислых условиях ($-\text{NH}_3^+$), что обеспечивает растворимость макромолекул ХТ, а также их способность электростатически взаимодействовать с полианионами ЛС. Из кривой потенциометрического титрования раствора солянокислого ХТ (ММ = 30 кДа) 0,1 н. NaOH (рис. 5.33) по уравнению Гендерсона – Хасельбаха [14] рассчитана характеристическая кислотная константа диссоциации ХТ-1 $\text{pK}_{\text{ахар}}$, которая определяется как значение рК, экстраполированное к нулевому заряду, и составляет 6,2 в соответствии со следующим уравнением:



Точку эквивалентности во всех случаях находили дифференциальным методом из графиков, построенных в координатах $\Delta\text{pH}/\Delta V - V$ (где V – объем израсходованного титранта). Таким образом, при низких значениях pH хитозан проявляет свойства слабого полимерного основания, нейтральная среда вызывает депротонирование заряженных аминогрупп ХТ и соответствующий рост водородных связей. Наличие гидроксильных и аминных групп в ХТ предполагает возможность образования различного типа водородных связей в растворах [110, 155].

Рис. 5.33. Потенциометрическая (интегральная – 1 и дифференциальная $\Delta\text{pH}/\Delta V$ – 2) кривая титрования солянокислого ХТ-1 0,1 н. NaOH (1)



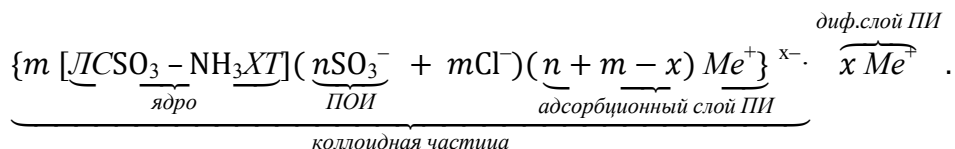
Формирование полиэлектролитных комплексов ЛС с ХТ зависит от плотности заряда на молекулах биополимеров. Плотность положительного заряда на макромолекулах ХТ определяется регулярной структурой данного полиэлектролита, степенью его деацетилирования (0,87) и его протолитическими свойствами ($\text{pK}_a = 6,2$). Плотность отрицательного заряда ЛС определяется его степенью сульфирования (S/OCH_3).

Поскольку рассматриваемые ПЭК имеют важное теоретическое и практическое значение, то на примере ЛС–ХТ кратко остановимся на характеристике коллоидных частиц, образующих такие системы.

Роль двойного электрического слоя при формировании ионного комплекса ЛС–ХТ. В дисперсных системах ДЭС возникает в межфазном слое на границе раздела «частица дисперсной фазы – дисперсионная среда». Возникновение электрических зарядов на границе «частица – среда» характерно, прежде всего, для золь и суспензий, дисперсионная фаза которых формируется из твердых частиц. Образование ДЭС происходит самопроизвольно в результате стремления системы уменьшить энергию Гиббса поверхностного слоя. Это вызывает определенное ориентирование полярных молекул, ионов и электронов в поверхностном слое, вследствие чего соприкасающиеся фазы приобретают заряды противоположного знака, но равной величины. Все эти феномены, связанные посредством ДЭС, называются электроповерхностными явлениями. Лиофобные дисперсные системы обладают избытком поверхностной энергии. Поэтому в них самопроизвольно протекают процессы укрупнения частиц (коагуляция) – снижение поверхностной энергии за счет уменьшения суммарной площади частиц дисперсной фазы [112]. Такое укрупнение частиц – ДЭС – важнейший фактор, обеспечивающий агрегативную устойчивость дисперсных систем. В коллоидных системах он возникает в результате адсорбции ионов на поверхности частиц дисперсной фазы или диссоциации расположенных на поверхности функциональных групп и представляет собой систему пространственно разделенных зарядов противоположного знака на межфазной поверхности.

При $Z < 0,2$ (область водорастворимого комплекса) образующиеся интерполимерные комплексы представляют собой коллоидные частицы. Макромолекула ПЭК содержит ядро $[LCSO_3 - NH_3XT]$, т. е. слой нерастворимого ПЭК. Так как ЛС находится в избытке, потенциалопределяющими ионами (ПОИ) будут ионы SO_3^- , которые адсорбируются на поверхности частиц осадка $LCSO_3-NH_3XT$, заряжая их отрицательно. К отрицательно заряженной поверхности образовавшегося ядра притягиваются ионы противоположного знака – противоионы (ПИ). Для рассматриваемой системы это ионы Na^+ , K^+ или Li^+ , которые образуют плотный адсорбционный слой и более удаленный от ядра диффузный слой. Часть этих ионов, составляющая адсорбционный слой, прочно удерживается у поверхности ядра за счет электростатических и адсорбционных сил. Ядро вместе с адсорбционным слоем составляет коллоидную частицу. Остальные противоионы связаны с ядром только электростатическими силами. Эти ПИ образуют диффузный слой. Наличие заряда у коллоидных частиц

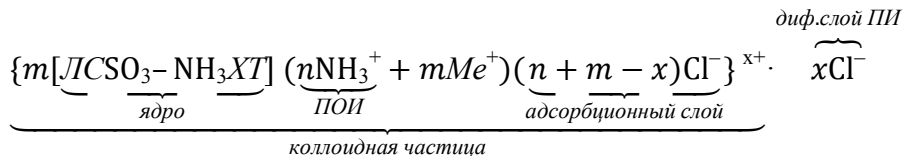
приводит к их отталкиванию и обеспечивает устойчивость золя. Схематично строение коллоидной частицы будет иметь вид



Здесь m , n , x – стехиометрические коэффициенты реакции комплексообразования.

Если ПИ имеют одинаковую валентность, толщина ДЭС и число ПИ в диффузном слое определяется специфической адсорбционной способностью ионов, обусловленной их поляризуемостью и гидратацией. Эти свойства определяются радиусами ПИ. Поскольку гидратация ионов уменьшается с увеличением ионного радиуса, то ее снижение будет способствовать сжатию ДЭС, так как гидратная оболочка уменьшает электростатическое взаимодействие между ПИ и поверхностью твердой фазы. Кооперативный процесс связывания в комплекс различного катионного состава можно представить в ряд: $\text{ЛСК} > \text{ЛСNa} > \text{ЛСLi}$.

Исследование оптических, поверхностных и объемных свойств системы ЛС–ХТ под влиянием простых электролитов показывает, что при увеличении содержания в системе катионного ПЭ (ХТ) осадкообразование в изoeлектрической точке ($Z = 1$) не заканчивается, как это предполагает нейтрализационный механизм флокуляции, а продолжается вплоть до $Z = 1,5$. Очевидно, что в интервале $Z = 1,0 \div 1,5$ происходит частичная нейтрализация поверхностного заряда коллоидных частиц (толщина гидратных оболочек минимальна), а при $Z > 1,5$ наступает перезарядка их поверхности, связанная с адсорбцией катионогенных фрагментов ХТ на поверхности исследуемых ПЭК. Это четко проявляется на поверхностных и объемных свойствах системы ЛС–ХТ. При $Z > 1,5$ рассматриваемая система агрегативно устойчива и представляет собой опалесцирующую суспензию – вторая область стабилизации системы. Строение коллоидной частицы будет иметь иной вид:



Степень связывания ЛСН (A , %) в комплекс с ХТ различных молярных масс рассчитывали по разности концентраций ЛСН в дисперсии до и после добавления ХТ. Из полученных зависимостей $A = f(\ln M)$ для двух составов

комплексов при $Z = 1,0$ моль/моль $A = 0,8778 \ln M + 93,96$ ($R^2 = 0,984$) и $Z = 1,4$ моль/моль $A = 1,292 \ln M + 87,51$ ($R^2 = 0,944$) увеличение ММ хитозана от 30 до 480 кДа мало влияет на увеличение выхода ПЭК. Вероятно, число активных центров адсорбции определяется главным образом массовой концентрацией полимера в дисперсии, а не его молярной массой (кривая зависимости $A = f(\ln M)$ для $Z = 1,4$ моль/моль располагается выше кривой $Z = 1,0$ моль/моль).

Таким образом, в зависимости от количества вводимого природного ионогенного флокулянта (хитозана), он может обеспечивать как седиментационную неустойчивость в системе, так и ее стабилизацию. При этом флокуляция возможна не только по механизму мостикообразования, но и путем нейтрализации заряда частиц противоположно заряженными ионами полиэлектролита.

В процессе исследований было установлено, что ПЭК являются наноразмерными структурами, что доказывают результаты, полученные методом лазерной корреляционной спектроскопии. Спектр релеевского рассеяния для исходных лигносульфонатов по сравнению с модифицированными ПЭПА ЛС характеризуется более широкой полосой, что связано с присутствием частиц меньшего гидродинамического размера. Сравнение с гистограммой, приведенной на рис. 5.31, а, показывает, что в растворе модифицированных ПЭПА лигносульфонатов отсутствует средняя мода с размерами молекул 25–35 нм. Мода, соответствующая крупным частицам, сдвигается с 100–200 до 500 нм, что подтверждает участие ассоциированных макромолекул со средними гидродинамическими размерами 35–100 нм в образовании нерастворимых в воде стехиометрических комплексов. Растворы нестехиометрических ПЭК ЛС с ПЭПА характеризуются менее широким спектром релеевского рассеяния, что свидетельствует о снижении средней подвижности частиц в растворе и увеличении их гидродинамического размера ($R_{\max} = 560$ нм) по сравнению с исходными лигносульфонатами ($R_{\max} = 160$ нм) [112].

В растворе модифицированных ХТ лигносульфонатов отсутствует мода с размерами молекул 2–5 нм, что свидетельствует о том, что в образовании нерастворимых в воде стехиометрических комплексов принимают участие макромолекулы с малыми гидродинамическими размерами. Гистограммы для растворов нестехиометрических ПЭК ЛС с ХТ позволяют говорить о снижении средней подвижности частиц в растворе и увеличении их гидродинамического размера ($R_{\max} = 450$ нм) по сравнению с исходными лигносульфонатами ($R_{\max} = 160$ нм), причем сохраняется средняя мода с размерами молекул ($R_{\max} = 58$ нм). Нерастворимые полиэлектролитные комплексы, например на основе ЛС–ХТ, могут быть использованы

для получения ионитов в виде пленок и осадков в качестве сорбентов тяжелых металлов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ [117].

5.8.2. Поверхностная активность как важнейшая характеристика лигносульфонатов

Важнейшим свойством ЛС является их способность понижать свободную энергию на границе раздела контактирующих фаз [100]. Дифильное строение молекул ЛС, содержащих наряду с ионогенными функциональными группами незаряженные полимерные цепи, обуславливает поверхностную активность, которой в значительной степени определяются основные направления использования ЛС. Важнейшей особенностью ПАВ является их способность к адсорбции на границах раздела фаз. При этом существенную роль играют конформационные изменения их молекул. Адсорбируясь на поверхности раздела фаз «газ – жидкость», они снижают поверхностное натяжение, способствуют повышению пенообразования или, наоборот, работают как пеногасители, увеличивают способность растворов к смачиванию.

Установлено, что на поверхностное натяжение технических лигносульфонатов влияют массовая доля сухих веществ, температура, породный состав сырья [22], условия делигнификации и последующие операции по обработке щелока до получения конечного продукта. Показано, например, что ЛСТ, получаемые после биохимической переработки и содержащие наряду с компонентами сульфитного щелока продукты жизнедеятельности дрожжей, обладают повышенной поверхностной активностью по сравнению с концентратами сульфитно-спиртовой барды [23]. Для лигносульфонатов отмечалась зависимость поверхностного натяжения водных растворов от молярной массы (ММ) [28], а также от содержания кислых групп. Наибольшей поверхностной активностью характеризовались фракции с молекулярной массой 10000–45000, содержащие до 14–15 % сульфогрупп и до 10 % карбоксильных групп [24].

Как и ранее для типичных ПАВ, поверхностное натяжение растворов лигносульфонатов измеряли по методу Вильгельми [118, с. 26]. Изотермы адсорбции строили по соответствующим изотермам поверхностного натяжения [69, с. 124]. Подчинение изотерм адсорбции уравнению Ленгмюра проверяли построением зависимости $C/\Gamma = f(c)$ [235, с. 82]. Среднюю площадь, занимаемую одной молекулой в поверхностном слое, рассчитывали по методике, предложенной Адамсоном [118, с.73]. Рассчитаны также степени сульфирования углеводной и лигнинной составляю-

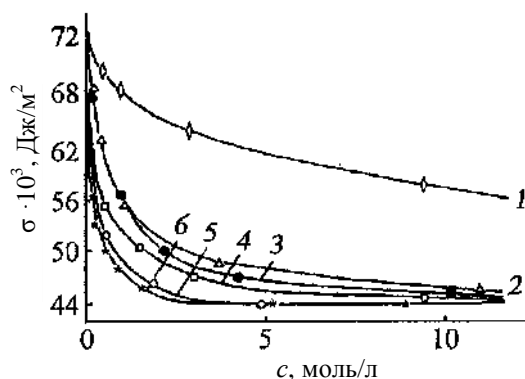
щих ТЛС отдельно, так как применяемое в литературе отношение S/OCH_3 позволяет получить представление об относительном содержании серы в фенилпропановом звене только для лигносульфонатов, не содержащих углеводной компоненты. Поэтому степени сульфирования рассчитывали, исходя из содержания в исследуемом образце метоксильных и альдегидных групп. Массовую долю альдегидных групп СНО в углеводах определяли по средней молярной массе мономера $M_m = 180$ с учетом того, что при кислой сульфитной варке древесины отношение пентоз и гексоз в щелоче составляет 0,35: 0,65 [58, с. 32]. Найденное значение составляет 0,16. Допуская, что все редуцирующие группы в ТЛС входят в состав углеводов, находили массу альдегидных групп, содержащихся в 100 г образца. Массу метоксильных групп определяли прямым экспериментом. Сосчитав теоретически возможное количество серы в сульфированных углеводах и лигнине (средняя молярная масса одной фенилпропановой единицы принята равной 261), определяли степени сульфирования углеводов и лигносульфонатов.

В условиях, близких к статическим, были сняты зависимости $\sigma = f(\tau)$ по результатам установления равновесных значений. Время, необходимое для получения этих значений для различных растворов лигносульфонатов, составляло от 5 до 20 ч. Изменение поверхностного натяжения в начальный момент времени (до 10 мин) для концентрированных растворов (до $0,25 \cdot 10^{-7}$ моль/м³) составляет от 1 до $4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², с повышением концентрации ЛС в растворе с 5 до $15 \cdot 10^{-7}$ моль/м³ за тот же период времени снижается на $(15-25) \cdot 10^{-3}$ Дж/м². В следующий промежуток времени (30–100 мин) по мере заполнения адсорбционного слоя скорость диффузии молекул ЛС в поверхностный слой уменьшается, значительно снижается и поверхностное натяжение ($\Delta\sigma = 3 \dots 5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²). Для высококонцентрированных растворов равновесное значение удельной свободной поверхностной энергии достигается значительно быстрее, чем для разбавленных. Такой вид зависимости характерен для ПАВ с достаточно высокой молярной массой. Сопоставление зависимостей σ равноконцентрированных водных растворов ЛС, различающихся по ММР, показывает, что скорости диффузии их молекул в адсорбционный слой существенно различаются (рис. 5.34).

Поведение исследуемых соединений на границе раздела «жидкость – газ» носит сложный и противоречивый характер, о чем свидетельствуют и зависимости $\sigma = f(c)$ и $\Gamma = f(c)$ (рис. 5.34). Неорганические примеси и несульфированная часть углеводов, присутствующие в анализируемых образцах, являются нетипичными поверхностно-активными веществами и не могут существенно повлиять на поверхностную активность лигносульфо-

натов [100]. В основном ответственны за их поверхностно-активные свойства степень сульфирования и молярная масса ЛС. Дифильные молекулы сульфированных углеводов, входящих в состав сульфитных щелочков, также вносят, по-видимому, определенный вклад в адсорбционный процесс.

Рис. 5.34. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов фракционированных ЛС с M_w 8000 (1), 21000 (2), 25000 (3), 33500 (4), 53000 (5), 58000 (6) при 298 К



Выделив две различные по природе и поверхностной активности группы соединений (сульфированные углеводы, лигносульфонаты), можно объяснить и противоречивость концентрационных зависимостей поверхностного натяжения исследуемых препаратов. При диффузии молекул этих соединений в незаполненный поверхностный слой в первую очередь концентрируются высокомолекулярные лигносульфонаты в порядке, соответствующем их молярной массе, что обусловлено большей гидрофобностью укрупненных молекул.

Изотермы (рис. 5.34) иллюстрируют, что с увеличением ММ поверхностная активность ЛС возрастает. По мере заполнения поверхности раздела «жидкость – газ» начинает сказываться конкуренция со стороны более подвижных водорастворимых короткоцепочечных молекул сульфированных углеводов, содержание которых выше, чем содержание фракционированных ЛС с более низкой M_w , что приводит к большему снижению σ в концентрированных растворах низкомолекулярных образцов. Сульфированные углеводы вносят значительный вклад в окончательное формирование структур поверхностного слоя образцов, фракционированных по ММ лигносульфонатов. Фракционированные ЛС характеризуются одновременным изменением как ММ, так и содержанием органически связанной серы $S_{орг}$, что сказывается на поверхностной активности ЛС (рис. 5.35). Результаты расчетов величин текущей гиббсовской адсорбции $\Gamma = f(c)$ из зависимости $\sigma = f(c)$ показывают, что выстраивая зависимости максимальной величины адсорбции Γ_m как функции от средней молярной

массы M_w ЛС и содержания связанной $S_{орг}$, во фракциях ЛС в пространственных координатах (рис. 5.35) можно отметить два основных момента: увеличение содержания $S_{орг}$ в % ведет к заметному снижению максимальной величины адсорбции, а увеличение ММ, напротив, к росту Γ_m и стабилизации при достижении $M_w \approx 30000$.

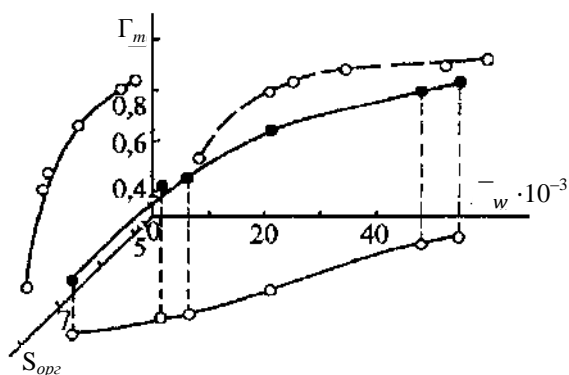


Рис. 5.35. Зависимость максимальной адсорбции Γ_m от ММ и содержания органически связанной серы $S_{орг}$ во фракциях ЛС

Влияние сульфированных углеводов на адсорбцию просматривается при построении зависимости $C/\Gamma = f(c)$ в ленгмюровских координатах (рис. 5.36). Наибольшее отклонение от прямолинейности характерно для фракций с большим содержанием углеводной компоненты, т.е. роль последней в процессах, протекающих на межфазных границах, может быть достаточно существенной. К тому же решетчатая теория адсорбции полиэлектролитов [105] предполагает, что адсорбция происходит слоями и отклонение от линейной зависимости $C/\Gamma = f(c)$, видимо, связано с образованием слоев по типу конденсированных пленок.

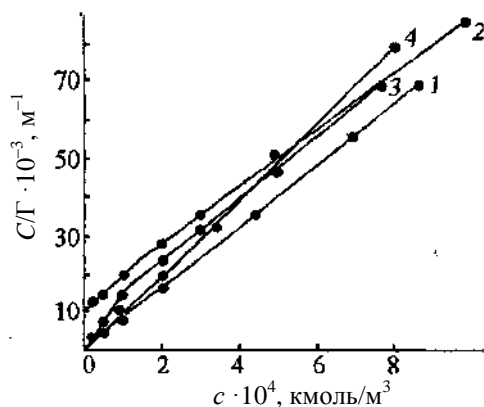
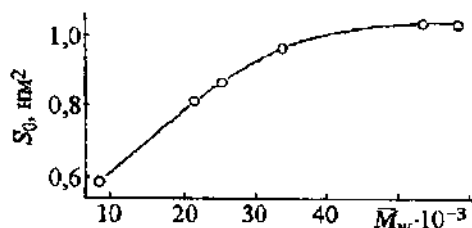


Рис. 5.36. Изотермы адсорбции ЛС в координатах уравнения Ленгмюра $C/\Gamma = f(c)$: 1 – нефракционированный ЛС; 2 – фракция с $M_w = 25\,000$, 3 – $M_w = 35\,500$, 4 – $M_w = 58\,000$

Установление конформаций адсорбированных молекул является одной из основных задач при исследовании процесса адсорбции полимера.

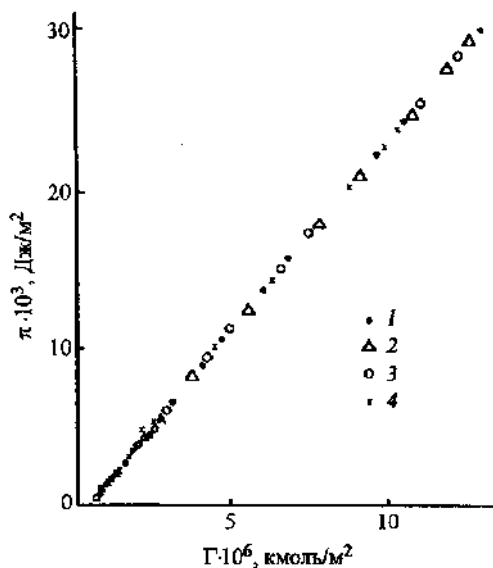
Для оценки возможной ориентации молекул лигниносульфонов в поверхностном слое рассчитаны средняя площадь, занимаемая молекулой в заполненном монослое S_0 (по данным рис. 5.37), и толщина монослоев, приходящихся на мономерное звено ЛС, по формуле $\delta = \left[\Gamma_m \left(\overline{M}_w / n \right) \right] \rho$, где δ – толщина монослоя, Γ_m – максимальная гиббсовская адсорбция, \overline{M}_w – среднемассовая молярная масса, n – степень (число) полимеризации, ρ – плотность предельно концентрированного водного раствора ЛС.

Рис. 5.37. Функциональная зависимость площади, занимаемой молекулой в заполненном монослое S_0 от ММ ЛС



Изменение состояния пленок в процессе формирования поверхности можно проверить путем представления результатов адсорбции в координатах поверхностное давление π – гиббсовская адсорбция Γ (рис. 5.38).

Рис. 5.38. Зависимость поверхностного давления π от величины адсорбции для нефракционированного ЛС (1) и для фракции ЛС с ММ = 25 000 (2), 35 000 (3), 58 000 (4)



Предварительными расчетами $\pi S_0 / kT$ установлено, что это отношение в области низких давлений (от 0 до $5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м²) незначительно отклоняется от 1 и позволяет рассматривать в первом приближении поведение молекул в поверхностном слое, подобном идеальному двумерному газу

[96, с.74]. Результаты расчетов S_0 и δ сведены в табл. 5.18. Для фракций лигносульфонатов с увеличением молярной массы отмечен рост площади, занимаемой молекулой, и толщины монослоев, приходящихся на одну ФПЕ. То, что для всех исследуемых образцов ЛС зависимости укладываются на одну прямую говорит об одинаковой структурной организации поверхностных пленок ЛС, типа Ленгмюра – Блоджет.

Таблица 5.18

Значения площадей, занимаемых молекулами ЛС, и толщины мономолекулярного слоя, приходящегося на одну ФПЕ

Образец	$S_m, \text{\AA}^2$	δ
ТЛС	93	18
Фракция с ММ:		
25000	81	11
33500	97	12
58000	103	19
ФПЕ	24	

Формальное сравнение S_m и δ с \overline{M}_w образцов ЛС имеет достаточные основания, так как в этом случае не учитывается другая важнейшая характеристика исследуемых объектов – степень их сульфирования. При повышении степени сульфирования лигносульфонатов увеличивается плотность электрического заряда фенилпропановой единицы и наблюдается сжатие мономерных звеньев ЛС.

Для обсуждения вопроса об ориентации и конформации исследуемых ЛС полезно обратиться к результатам исследований мономолекулярных пленок различных препаратов лигнина на поверхности «жидкость – газ». Высказаны предположения об эллипсоидальной [70] и дискообразной [71] конформациях молекул лигнина и ЛС на водной поверхности. С одной стороны, близкое соответствие толщины монослоев, приходящихся на одну ФПЕ лигнина и лигносульфонатов, указывает на близость их пространственных характеристик, с другой стороны, присутствие сульфогрупп наглядно показывает различие физических свойств мономерных звеньев, например их дипольных моментов. Сопоставляя площадь, занимаемую одной молекулой ЛС при плотной упаковке в поверхностном слое, с площадью, приходящейся на одну ФПЕ [70], с небольшими ограничениями можно утверждать, что макромолекулы лигносульфонатов, адсорбированные на межфазной границе, ориентированы в водную фазу четырьмя–пятью мономерными звеньями и, вероятно, имеют сложную сферическую, близкую к эллипсоидальной конформацию.

Таким образом, поверхностную активность ЛС можно рассматривать как комплексную характеристику, наиболее полно отражающую влияние таких факторов, как ММР, функциональный и компонентный состав лигносульфонатов, на механизм процессов, протекающих на границе раздела фаз. Наряду с лигносульфонатами углеводы и другие сопутствующие компоненты технического продукта вносят определенный вклад в его поверхностно-активные свойства.

5.8.3. Влияние природы одновалентного катиона на поверхностно-активные свойства лигносульфонатов

Сульфитно-целлюлозные предприятия целлюлозно-бумажной промышленности выпускают натриевые, кальций-натриевые, кальций-аммонийные, аммонийные и магниевые соли лигносульфоновых кислот (технические лигносульфонаты – ТЛС). Катионный состав лигносульфонатов (ЛС) оказывает влияние на их физико-химические [71, 72] и потребительские [58] свойства.

В данной работе коротко представлены результаты изучения поверхностно-активных свойств ЛС, различающихся типом входящего в их состав одновалентного катиона. В табл. 5.19 представлена характеристика образцов ЛС.

Таблица 5.19

Характеристика лигносульфонатов различного катионного состава

Образец	М	Массовая доля, % к а. с. в.			
		S	PВ	Зола	ОСН ₃
ЛС _{исх}	41000	10,7	7,7	12,0	8,3
ЛС – Н	41000	10,3	7,1	3,0	8,8
ЛС – Li	43,500	10,3	8,0	12,5	8,0
ЛС – Na	39000	10,7	7,8	13,5	8,2
ЛС – K	38000	10,8	8,6	10,6	7,8
ЛС – NH ₄	41000	10,4	7,6	3,4	8,6

Для изучения поверхностно-активных свойств и адсорбционных характеристик лигносульфонатов в катионных формах Н, Li, Na, K и NH₄ применен методический подход, обсуждаемый ранее [73]. Дополнительно проведен расчет изостерических теплот адсорбции q_{st} ЛС на границе «жидкость – газ» по изотермам адсорбции при температурах 20 и 30 °С.

Изотермы поверхностного натяжения σ и соответствующие им изотермы адсорбции Γ показали, что поверхностная активность лигносуль-

фонатов зависит от природы входящего в их состав катиона. По максимальной депрессии σ все исследуемые образцы располагаются в ряд: $\text{ЛС} - \text{H} > \text{ЛС} - \text{NH}_4 > \text{ЛС}_{\text{исх}} > \text{ЛС} - \text{Li} > \text{ЛС} - \text{Na} > \text{ЛС} - \text{K}$. Расчеты поверхностной активности [266, с. 10] подтверждают существование указанной зависимости, однако в этом случае порядок расположения образцов в ряду незначительно изменяется: $\text{ЛС} - \text{H} > \text{ЛС} - \text{Li} > \text{ЛС}_{\text{исх}} > \text{ЛС} - \text{NH}_4 > \text{ЛС} - \text{Na} > \text{ЛС} - \text{K}$. Образец исходного лигносульфоната в указанных рядах занимает промежуточное положение, отличное от положения $\text{ЛС} - \text{Na}$, полученного катионным обменом, что связано, по-видимому, с неполным замещением ионов H в сульфогруппах на катион Na варочной кислоты, так как pH $\text{ЛС}_{\text{исх}}$ равен 4,5. Природа катиона предопределяет энергетику процессов, протекающих в межфазном слое, на что указывает увеличение теплоты адсорбции с ростом поверхностной активности ЛС . Количественной мерой оценки влияния природы катиона на поверхностную активность молекул ЛС служит теплота их гидратации, т. е. тепло, выделяющееся при переходе катионов из неводной среды в водную, ΔH . От толщины гидратной оболочки, в которую заключен катион, будет зависеть его способность поляризовать ту функциональную группу в молекуле лигносульфонатов, с которой он непосредственно связан [71].

Молекулы ЛС в водном растворе принято представлять в виде микрогеля [250, с. 506], который можно рассматривать и как гидратный комплекс. Чтобы образующийся гидратный комплекс $(-\text{SO}_3 - n\text{H}_2\text{O}) (\text{Me}^+ \cdot m\text{H}_2\text{O})$ был термодинамически устойчив, т. е. имел минимальное значение свободной энергии, по законам электростатики заряды составных частей комплекса должны быть взаимно нейтрализованы. Нейтрализация положительно и отрицательно заряженных частиц в растворе зависит от диэлектрической проницаемости среды, так как уравнение разноименных зарядов по абсолютному значению будет проходить через координирование (гидратацию) вокруг каждого из взаимодействующих ионов количества молекул диэлектрика, в нашем случае – воды. Например, ион калия, имеющий более низкое значение теплоты гидратации по сравнению с ионами Na и Li [76, с. 197] будет координировать вокруг себя меньшее количество молекул H_2O , и в результате анион SO_3 , принадлежащий молекуле ЛС , будет гидратирован сильнее, чем под влиянием тех же ионов Na и Li .

Такая способность рассматриваемых катионов по-разному влиять на координационное число должна действовать и на поверхностную активность молекул лигносульфонатов. Это подтверждают полученные экспериментальные данные [73]. $\text{ЛС} - \text{K}$ оказывается менее поверхностно-активным, чем $\text{ЛС} - \text{Na}$ и $\text{ЛС} - \text{Li}$, так как сильнее втягивается молекулами воды в объёмную часть раствора. Соответственно, молекулы лигно-

сульфонатов калия медленнее диффундируют в поверхностный слой и быстрее покидают его, о чем свидетельствуют и значения времен адсорбции τ указанных образцов (табл. 5.20).

Таблица 5.20

Значения основных параметров процесса адсорбции лигносульфонатов различного катионного состава на границе «водный раствор–воздух»

Образец	G , Дж·м/ кмоль	S_0 , Å ²	q_{st} , кДж/ моль	Низкоконцентриро- ванные растворы (до 0,1 г/л)			Высококонцентриро- ванные растворы (до 30 г/л)		
				$K_p \cdot 10^{-4}$	$K_a \cdot 10^4$, с ⁻¹	$K_o \cdot 10^9$, с ⁻¹	$K_p \cdot 10^{-4}$	$K_a \cdot 10^6$, с ⁻¹	$K_o \cdot 10^{10}$, с ⁻¹
ЛС _{исх}	444	90	21,2	2,75	1,20	4,36	1,21	2,12	1,75
ЛС – Н	900	80	25,0	4,27	3,12	7,13	2,50	0,01	0,04
ЛС – Li	750	62	21,0	2,99	0,60	2,01	1,41	15,06	10,40
ЛС – Na	269	104	15,2	1,92	0,45	2,34	1,13	8,68	7,68
ЛС – K	253	124	13,2	1,58	0,36	0,28	1,03	6,30	6,12
ЛС – NH ₄	355	178	24,8	3,03	0,48	1,58	1,82	6,48	3,56

Те же молекулы ЛС, но в литиевой форме, более поверхностно-активны вследствие меньшего сродства гидратного комплекса $(-SO_3^- \cdot nH_2O)(Li^+ \cdot nH_2O)_m$ к окружающим молекулам воды. Полученные зависимости свидетельствуют о существовании взаимосвязи между поверхностной активностью ЛС и термодинамическими параметрами адсорбционного процесса (теплоты адсорбции и гидратации, поляризуемости ионов).

От степени гидратации катиона зависит также площадь, занимаемая молекулами лигносульфонатов в пограничном слое. С уменьшением объема гидратного комплекса увеличивается плотность электрического заряда, приходящегося на фенилпропановую единицу ЛС, что приводит к сжатию ФПЕ и, как следствие, к снижению площадей, занимаемых молекулами в заполненном монослое S_m (табл. 5.20). Для ЛС – NH₄ и ЛС – Н наблюдается отклонение от зависимостей, обнаруживаемых для ЛС щелочных металлов. Эти отличия, по-видимому, обусловлены способностью катионов Н⁺ и NH₄⁺ координировать вокруг себя диполи воды не только за счет электростатического взаимодействия, но и за счет образования водородных связей, поэтому в найденных зависимостях мы их выделяем как водородсодержащие ионы и рассматриваем обособленно.

Природа входящего в макромолекулу лигносульфонатов катиона обуславливает и зависимость изменения констант скоростей адсорбции и десорбции от энергетических параметров адсорбционного процесса. В обла-

сти монослойного заполнения с ростом теплот гидратации и адсорбции и снижением поляризуемости ионов в ряду Li, Na, K наблюдается симбатное повышение констант скоростей прямого и обратного процессов, а для ионов H^+ и NH_4^+ характерен преобладающий рост k_a . В условиях сформировавшегося поверхностного слоя k_a и k_d ЛС в литиевой, натриевой и калиевой формах меняют знак на противоположный, а в протонной и аммонийной формах изменяется не только знак, но и сам характер зависимости.

Полученные результаты содержат информацию о механизме адсорбции ЛС с различным катионным составом на поверхности раздела «жидкость – газ» и подтверждают общность ранее установленных нами закономерностей адсорбции лигносульфонатов на межфазных границах, что становится очевидным при рассмотрении зависимости параметра β^{-1} (времени адсорбции) от степени заполнения поверхностного слоя для исследуемых соединений по уравнению [74]. Наличие, как и в случае фракционированных ЛС, флуктуаций на кривых $\beta^{-1} = f(\Gamma/\Gamma_m)$ (рис. 5.39) в области высоких степеней заполнения (0,6–0,8) поверхности раздела фаз является свидетельством сложных энергетических процессов, протекающих при перестройке макромолекул лигносульфонатов в поверхностном слое и приводящих к образованию конденсированных пленок. Еще одним экспериментальным подтверждением возможности агрегирования молекул ЛС в пограничном слое служат изломы на изотермах адсорбции, представленных в координатах уравнения Ленгмюра (рис. 5.40).

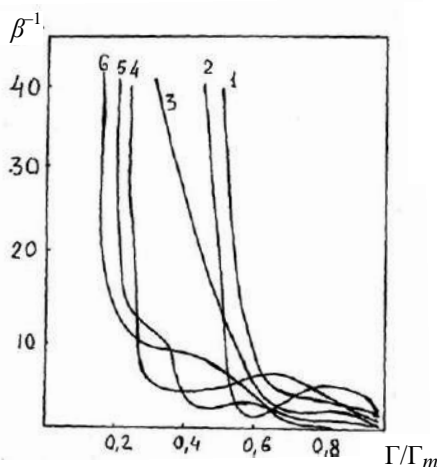


Рис. 5.39. Зависимость коэффициента β^{-1} от степени заполнения адсорбционного слоя для ЛС – Н (1), ЛС – NH_4 (2), ЛС_{исх} (3), ЛС – Li (4), ЛС – Na (5), ЛС – K (6)

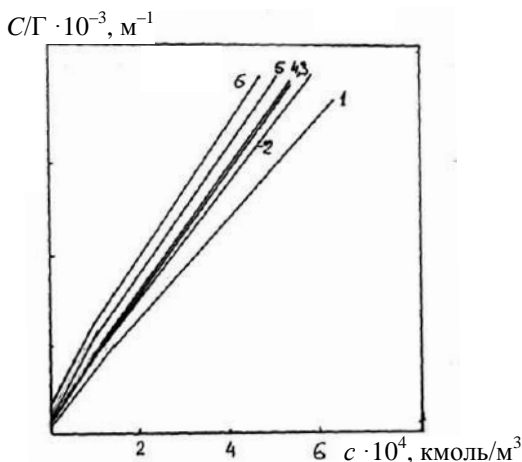


Рис. 5.40. Изотермы адсорбции на границе раздела жидкость-газ в координатах уравнения Ленгмюра для ЛС – Н (1), ЛС – NH_4 (2), ЛС_{исх} (3), ЛС – Li (4), ЛС – Na (5), ЛС – K (6)

Таким образом, изучение поверхностно-активных свойств лигносульфонатов различного катионного состава позволяет установить влияние природы иона на комплекс адсорбционных характеристик, объяснить основные закономерности поведения ЛС в объеме и на границе раздела фаз через энергетические величины: поляризуемость, теплоту сольватации и адсорбции. Полученные данные могут оказаться полезными при прогнозировании поведения лигносульфонатов на межфазных границах. Процесс же катионного обмена можно рассматривать как один из способов модифицирования ТЛС.

5.8.4. Кинетика адсорбции лигносульфонатов на границе «жидкость – газ»

Кинетические зависимости поверхностного натяжения изучали на фракциях лигносульфонатов ЛФ со средними молярными массами M_w соответственно 8000, 22000, 25 000, 33 500, 58 000 и различным молекулярно-массовым распределением (ММР), функциональным и компонентным составом. Результаты измерений $\sigma = f(\tau)$ показаны на рис. 5.41.

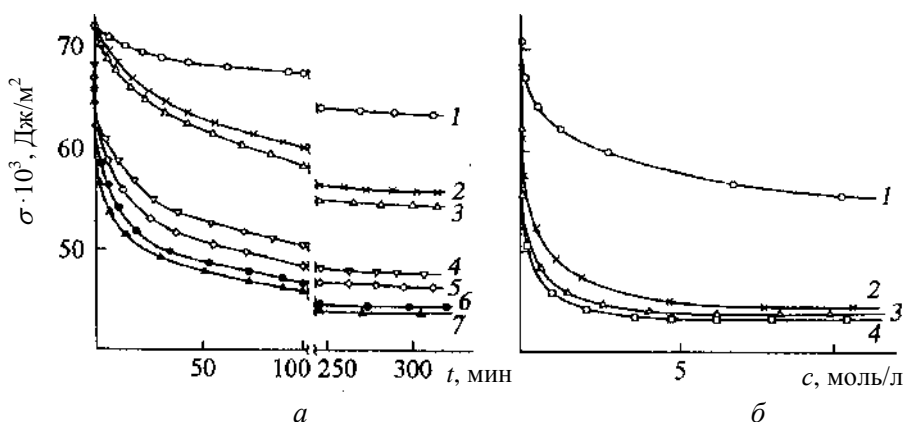


Рис. 5.41. Кинетические (а) и равновесные (б) зависимости поверхностного натяжения σ водных растворов ЛС при 296 К: а – $M_w = 41 \cdot 10^3$, c , моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,30; 3 – 0,60; 4 – 1,15; 5 – 1,65; 6 – 2,20; 7 – 4,35; б – $M_w \cdot 10^3$: 1 – 8; 2 – 41; 3 – 55, 4 – 66

Попытка аппроксимировать зависимость $\sigma = f(\tau)$ уравнением для идеальной адсорбции ($\gamma = 1$) привела к желаемому результату только для очень разбавленных растворов (до 0,1 г/л) (табл. 5.21).

В кинетическое уравнение с поправочным коэффициентом γ удовлетворительно укладываются результаты эксперимента во всем исследован-

ном диапазоне концентраций (до 30 г/л). Приведённые в табл. 5.21 результаты расчетов кинетических характеристик, полученных в программированном режиме для растворов ТЛС и исследуемых фракций лигносульфонатов, наглядно демонстрируют по значениям $\gamma \rightarrow 0$ факт очень сильного нарастания межмолекулярных взаимодействий ЛС с увеличением их концентрации в растворах.

Таблица 5.21

Кинетика поверхностного натяжения водных растворов лигносульфонатов

ЛС	M	Уравнение аппроксимации $\sigma = f(\tau)$ для растворов ЛС различных концентраций		
		0,1 г/л	0,5 г/л	1 г/л
ТЛС	42500	$\sigma_{\tau} = 11,4e^{-0,005\tau} + 61,4$	$\sigma_{\tau} = 15,3e^{-0,028\tau^{0,9}} + 61,4$	$\sigma_{\tau} = 21,9e^{-0,066\tau^{0,6}} + 51,2$
ЛФ-1	24000	$\sigma_{\tau} = 1,8e^{-0,002\tau} + 71,3$	$\sigma_{\tau} = 5,6e^{-0,076\tau^{0,7}} + 66,7$	$\sigma_{\tau} = 8,9e^{-0,172\tau^{0,4}} + 63,2$
ЛФ-2	33500	$\sigma_{\tau} = 6,7e^{-0,005\tau} + 65,4$	$\sigma_{\tau} = 13,2e^{-0,036\tau^{0,7}} + 58,9$	$\sigma_{\tau} = 14,2e^{-0,109\tau^{0,5}} + 57,9$
ЛФ-3	57000	$\sigma_{\tau} = 9,7e^{-0,005\tau} + 66,4$	$\sigma_{\tau} = 13,4e^{-0,093\tau^{0,9}} + 58,9$	$\sigma_{\tau} = 17,2e^{-0,299\tau^{0,4}} + 55,5$
ЛС	M	5 г/л	10 г/л	30 г/л
ТЛС	42500	$\sigma_{\tau} = 27,2e^{-0,0276\tau^{0,4}} + 44,6$	$\sigma_{\tau} = 29,7e^{-0,0483\tau^{0,3}} + 41,8$	$\sigma_{\tau} = 33,4e^{-0,917\tau^{0,1}} + 39,7$
ЛФ-1	24000	$\sigma_{\tau} = 16,4e^{-0,656\tau^{0,3}} + 55,0$	$\sigma_{\tau} = 23,0e^{-0,612\tau^{0,3}} + 48,2$	$\sigma_{\tau} = 28,1e^{-1,267\tau^{0,2}} + 43,9$
ЛФ-2	33500	$\sigma_{\tau} = 19,7e^{-0,245\tau^{0,4}} + 49,3$	$\sigma_{\tau} = 22,2e^{-0,542\tau^{0,3}} + 49,3$	$\sigma_{\tau} = 25,9e^{-0,832\tau^{0,3}} + 45,6$
ЛФ-3	57000	$\sigma_{\tau} = 20,1e^{-0,768\tau^{0,3}} + 50,5$	$\sigma_{\tau} = 22,7e^{-0,071\tau^{0,3}} + 49,4$	$\sigma_{\tau} = 25,2e^{-1,01\tau^{0,2}} + 46,9$

Кроме того, величина, обратная β , – время адсорбции как функция ($\beta^{-1} = f(\Gamma/\Gamma_m)$) от степени заполнения поверхности $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ (рис. 5.42) также может иллюстрировать тенденцию зависимости этих величин не только от θ , но и от молярных масс и молекулярно-массового распределения технических и фракционированных лигносульфонатов.

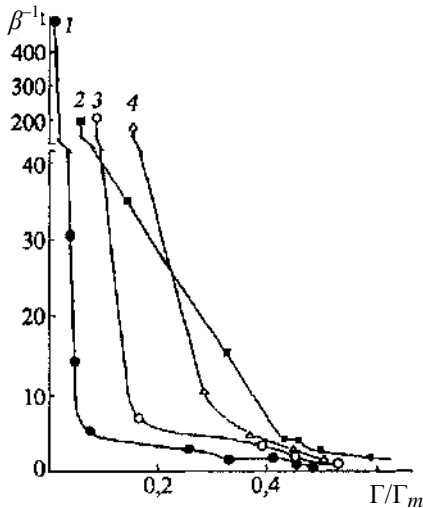


Рис. 5.42. Зависимость коэффициента β^{-1} от степени заполнения адсорбционного слоя для нефракционированного образца ЛС (1) и фракций с M_w 25 000 (2), 35 5000 (3) и 58 000 (4)

По классическим представлениям для ленгмюровской зависимости, не учитывающей межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое, теплоты адсорбции близки к 0, а время может незначительно возрастать либо оставаться величиной постоянной. Снижение же теплоты адсорбции по мере заполнения адсорбционного слоя является наглядным свидетельством того, что на границе фаз «раствор – воздух» происходит адсорбция молекул лигносульфонатов с образованием ассоциатов. Так, для более сложных по компонентному составу ТЛС и фракции с M_w 25 000, содержащих значительное количество сульфированных углеводов [73], в области больших заполнений наблюдаются участки, по виду напоминающие плато (рис. 5.43). Судя по данным Ю.С. Липатова [79], образование площадок свидетельствует о возможности агрегирования или перестройки молекул лигносульфонатов в поверхностном слое, что и было отмечено нами ранее [73]. О том, что в адсорбционном слое по мере его заполнения молекулами лигносульфонатов и содержащимися в ТЛС поверхностно-активными примесями сульфированных углеводов происходят сложные энергетические изменения, свидетельствует и зависимость β от молярной массы для растворов различной концентрации (рис. 5.43). Эти изменения протекают по нормальному закону. В области низких концентраций, где стерический фактор не играет заметной роли, этот закон проявляется наиболее явно. В области высоких концентраций стерический фактор нивелирует эту зависимость, т. е. выравнивает возможности различных по размеру и запасу внутренней энергии молекул задерживаться в адсорбционном слое.

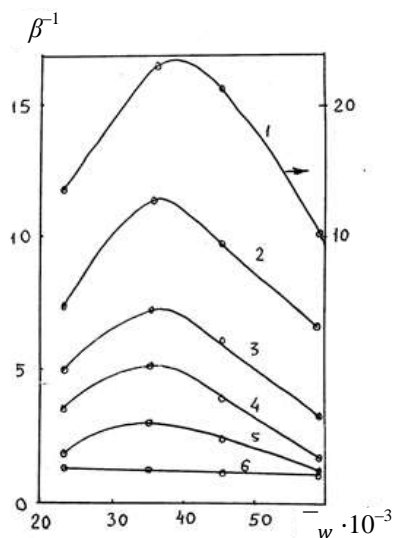


Рис. 5.43. Зависимость коэффициента β^{-1} от молярной массы лигносульфонатов при концентрации, моль/м²: 1– 0,01; 2 – 0,025; 3 – 0,05; 4 – 0,1; 5 – 0,3; 6 – 0,5

Размеры макромолекул лигносульфонатов, концентрирующихся в межфазном слое, и состав примесей определяют кинетические (k_a и k_d) и

термодинамические (K_p , t , q_{st}) параметры адсорбции (табл. 5.22). В области монослойного заполнения наблюдаются характерные изменения зависимости от молярной массы всех без исключения величин (k_a , k_d , β^1 , q_{st}). С увеличением молярной массы примерно до 35 000 удельные скорости прямого и обратного процессов сорбции возрастают, причем скорость десорбции растет интенсивнее; в отличие от значений k_a и k_d значение термодинамических характеристик сорбционного процесса изменяется пропорционально. По мере заполнения поверхности с увеличением молярной массы лигносульфонатов скорости обоих конкурирующих процессов симбатно уменьшаются, а значения термодинамических величин (K_p и q_{st}) возрастают, т. е. отмечается картина, обратная наблюдаемой для разбавленных растворов, что указывает на изменение в соотношении термодинамических параметров адсорбционного процесса, скоростей адсорбции и десорбции.

Таблица 5.22

Значения кинетических и термодинамических параметров процесса адсорбции лигносульфонатов на границе «жидкость – газ»

Образец	Низкоконцентрированные растворы				Высококонцентрированные растворы			
	$K_p \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	k_a , c^{-1}	k_d , c^{-1}	q_{st} , кДж/моль	$K_p \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	$k_a \cdot 10^8$, c^{-1}	$k_d \cdot 10^{12}$, c^{-1}	q_{st} , кДж/моль
ТЛС	5,3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	21,7	16	5,0	5,4	18,7
ЛФ-1	8,9	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-11}$	23,3	6,6	2,5	2,8	16,9
ЛФ-2	2,2	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-10}$	19,6	12	1,5	7,0	18,2
ЛФ-3	2,4	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	19,3	24	0,5	2,1	19,3

Таким образом, расчеты основных кинетических параметров процесса адсорбции лигносульфонатов на поверхности «жидкость – газ», проведенные, исходя из общих кинетических закономерностей и экспериментально определенных релаксационных значений поверхностного натяжения их растворов, позволили установить существование взаимосвязи между константами скоростей, константой равновесия, теплотой и временем адсорбции. Каждый из перечисленных параметров может быть рассмотрен как физическая величина, раскрывающая основные тенденции в механизме межфазных процессов.

5.8.5. Адсорбция фракционированных лигносульфонатов из растворов на твердой поверхности

Лигносульфонаты, применяемые в качестве диспергаторов, стабилизаторов, пластификаторов, смачивателей, выполняют роль поверхностно-

активных добавок, существенно изменяющих природу межфазных границ. В результате появляется возможность целенаправленного регулирования основных эксплуатационных свойств дисперсных систем. Совместное рассмотрение адсорбции лигносульфонатов на границе «жидкость – газ», а также на твердой поверхности и реологических характеристик различных дисперсных систем с добавкой ЛС дает возможность более объективно представить механизм межфазных процессов в условиях, максимально приближенных к реальным.

Вопросы адсорбции лигносульфонатов на твердой поверхности и механизм их диспергирующего действия обсуждались ранее в целом ряде публикаций. Наибольший интерес представляют работы [80–83]. Авторы показали, что адсорбция фракционированных ЛС на каолине укладывается в рамки ленгмюровской модели, т. е. характеризуется монослойным заполнением поверхности [80, 81]. Горинг с соавторами [82, 83] по результатам исследования адсорбции лигносульфонатов на рутиле и реологии водной суспензии TiO_2 в присутствии ЛС объясняли механизм диспергирования действием ЛС как защитного коллоида. Нами обсуждаются экспериментальные результаты исследования адсорбции на каолине технических лигносульфонатов и полученных из них разных по молярной массе фракций.

Матрицей для изучения адсорбционного процесса лигносульфонатов в наших исследованиях выбран каолин марки КН-80 ГОСТ 19385–74, широко применяемый в промышленности как наполнитель различных композиционных материалов. Каолин был предварительно высушен при 105°C до постоянной массы и расфракционирован.

Адсорбцию лигносульфонатов из водных растворов на каолине проводили на тех же фракционированных по молярной массе образцах (ЛФ-1 $M_w = 24\,000$, ЛФ-2 $M_w = 32\,500$, ЛФ-3 $M_w = 57\,000$), что и при исследовании поверхностно-активных свойств ЛС на границе «жидкость – газ». Количество адсорбированных лигносульфонатов на каолине определяли по разности их равновесных концентраций в растворе до и после адсорбции:

$$\Gamma = \frac{c_0 - c_1}{m} V, \quad (5.33)$$

где Γ – количество адсорбированного ЛС, кмоль/кг; c_0 – равновесная концентрация ЛС в растворе, кмоль/кг; c_1 – равновесная ЛС в растворе после адсорбции на каолине, кмоль/м³; m – навеска каолина, кг; V – объем раствора ЛС, м³. В нашем эксперименте $m = 5 \cdot 10^{-4}$ кг, $V = 5 \cdot 10^{-5}$ м³. Контроль за содержанием лигносульфонатов в растворе осуществляли по

методу поверхностного натяжения, исходя из калибровочной зависимости $\sigma = f(c)$ для выбранных образцов при заданной температуре.

Анализ изотерм адсорбции фракционированных лигносульфонатов на поверхности каолина (рис. 5.44) при температуре 20 °С выявил зависимость адсорбции Γ от их молярной массы M_w .

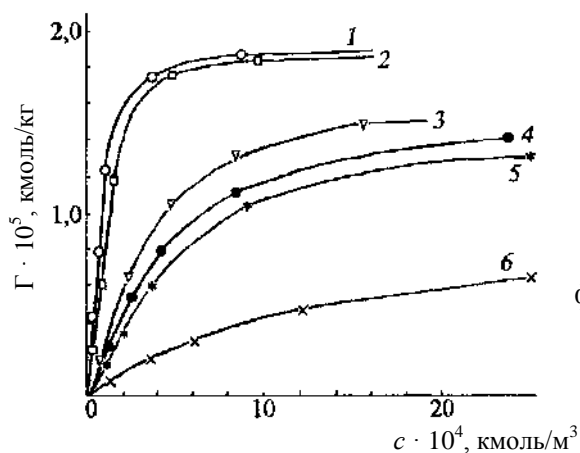


Рис. 5.44. Изотермы адсорбции фракционированных лигносульфонатов с различными M_w : 1 – 58 000; 2 – 53 000; 3 – 33 500; 4 – 42 500; 5 – 21 000; 6 – 8000 из водного раствора на каолине

Например, фракционированные образцы с более высокой молекулярной массой сорбируются на поверхности каолина в большем количестве, чем низкомолекулярные. В отличие от адсорбции ЛС на границе «жидкость – газ» [73] такая закономерность прослеживается не только при низких, но и при высоких степенях заполнения межфазного слоя. Принимая во внимание возможность образования молекулами ЛС полислоистых покрытий на границе раздела фаз «растворы – воздух», целесообразно рассмотреть два механизма: моно- и полимолекулярную адсорбцию. Для этого были построены (рис. 5.44) в линейных координатах зависимости:

ленгмюровская

$$C/\Gamma = f(c),$$

БЭТ

$$\frac{c/c_s}{\Gamma(1 - c/c_s)} = f(c/c_s)$$

и Арановича

$$\frac{c/c_s}{\Gamma(1 - c/c_s)^{1/2}} = f(c/c_s).$$

Для ленгмюровской зависимости, описывающей монослойное заполнение поверхности как при адсорбции ЛС на каолине, так и при адсорбции на границе «жидкость – газ», характерно отклонение от прямолиней-

ности (рис. 5.45). Природу этих отклонений мы объясняли [100] наличием в составе исследуемых образцов разных по природе и поверхностной активности компонентов лигносульфонатов и сульфированных углеводов. Но поскольку аналогичное отклонение наблюдается и для образца, в котором отсутствуют углеводы (ЛС с ММ = 58 000), можно считать, что сам характер упаковки молекул ЛС на твердой поверхности с увеличением их

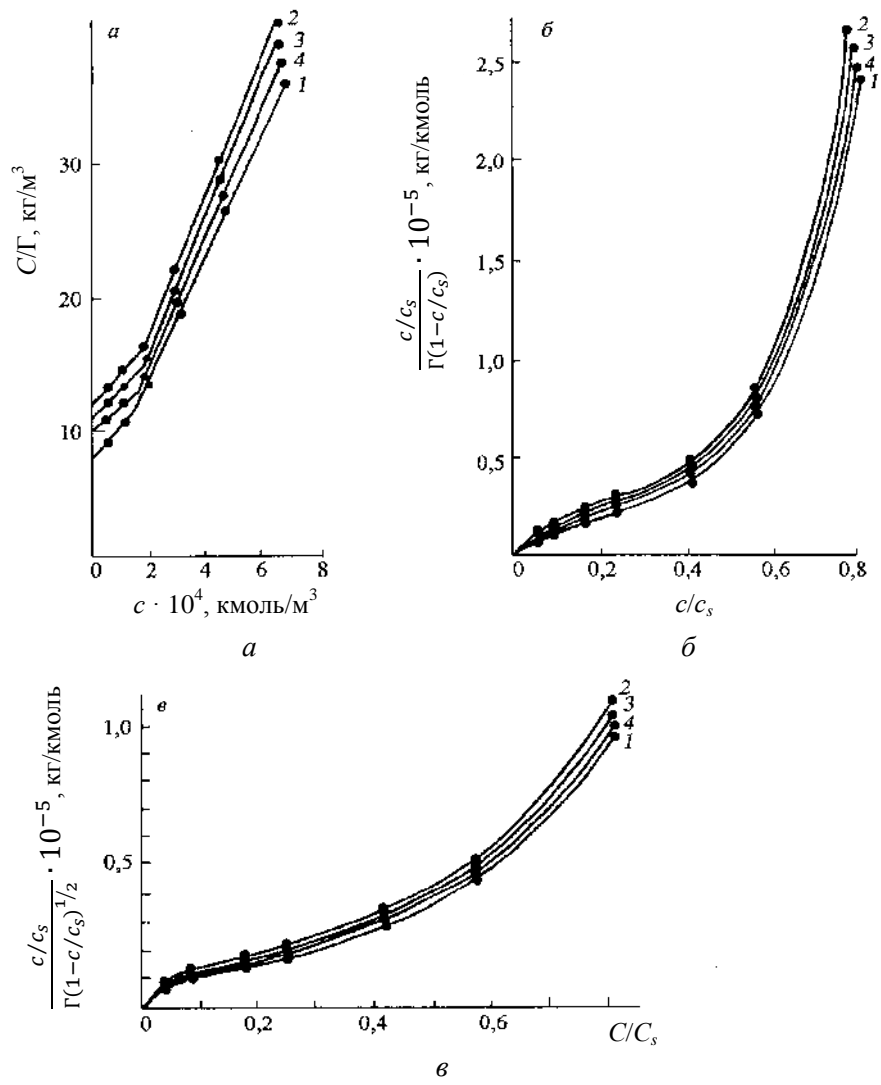


Рис. 5.45. Изотермы адсорбции ТЛС (1); ЛФ-1 (2); ЛФ-2 (3), ЛФ-3 (4), на поверхности каолина в координатах уравнений Ленгмюра (*a*), БЭТ (*б*) и Арановича (*в*)

концентрации в растворе предполагает немонослойное заполнение. Подтверждением этого могут служить прямолинейные участки зависимостей

$$\frac{c/c_s}{\Gamma(1 - c/c_s)} = f(c/c_s) \quad \text{и} \quad \frac{c/c_s}{\Gamma(1 - c/c_s)^{1/2}} = f(c/c_s)$$

в общепринятом интервале степеней заполнения поверхности (до 0,35). Изотермы, представленные на рис. 5.45, б, в, указывают на большую универсальность уравнения, предложенного авторами работы [22], по сравнению с уравнением Ленгмюра и БЭТ, так как линейность зависимости в уравнении Арановича [120] выполняется практически до заполнений близких к 0,4, а в рамках модели БЭТ она ограничена заполнением, близким к 0,25.

Наглядной иллюстрацией применимости рассматриваемых моделей стали расчеты удельных поверхностей $S_{y\partial}$ каолина, доступных для адсорбции молекул лигносульфонатов и их основного фрагмента – фенилпропановой единицы (табл. 5.21). Значения площадей, занимаемых молекулами ЛС и ФПЕ в адсорбционном слое, взяты из работы [73]. В связи с тем, что значения посадочных площадок для расчета удельных поверхностей каолина, покрываемых молекулами ЛС, приняты нами равными S_0 на границе раздела «жидкость – газ», значения $S_{y\partial}$ не являются абсолютными. Однако даже при таком допущении они представляют интерес для качественной оценки адсорбционного процесса фракционированных лигносульфонатов.

Расчеты показали, что для всех рассматриваемых зависимостей значения максимальной адсорбции и площадей, занимаемых молекулами лигносульфонатов или их структурными фрагментами на поверхности каолина, с увеличением молярной массы образцов возрастают. Сравнение соответствующих значений Γ_m и $S_{y\partial}$, полученных по трем различными уравнениям, обнаруживает значительное снижение указанных значений при переходе от ленгмюровской зависимости к зависимостям БЭТ и Арановича [119, 120].

Результаты расчетов рассматриваемых характеристик адсорбции по изотерме Ленгмюра в области высоких концентраций растворов не согласуются с ленгмюровской моделью адсорбции. Однако оказалось, что в этом случае значения удельных поверхностей каолина, доступных молекулам фракционированных лигносульфонатов и ФПЕ, средние между подобными значениями, вычисленными по уравнениям БЭТ и Арановича. Объяснение этого, по-видимому, следует искать в том, что адсорбция лигносульфонатов на каолине из раствора протекает по двум независимым механизмам, один из которых обусловлен монослойным заполнением поверхности, доступной наиболее поверхностно-активным молекулам ЛС, и нагляднее всего проявляется на изотерме Ленгмюра для сильно разбав-

ленных растворов. Второй обусловлен адсорбцией менее поверхностно-активных ассоциативно связанных друг с другом молекул при послойном заполнении. Образование ассоциатов в растворах ЛС наглядно показано нами по изотермам поверхностного натяжения [73].

В дополнение к характеристикам адсорбции рассмотрены реологические свойства дисперсии. Реологические свойства 40 %-ной водной суспензии каолина с добавками лигносульфонатов изучали спомощью капиллярного вискозиметра (длина капилляра – 0,44 м, диаметр – 0,004 м). С этой целью была определена вязкость 40 %-ной каолиновой суспензии с добавками лигносульфонатов, различающихся молекулярно-массовым распределением. Вязкость каолиновой суспензии как неньютоновской жидкости определяется по уравнению Оствальда – Вейля [85, с.186]:

$$\eta = \frac{\tau_c}{j}, \quad (5.34)$$

где η – динамическая вязкость, Па · с; τ_c – натяжение сдвига, Па; j – скорость сдвига, с⁻¹.

Учитывая, что $\eta = f(\tau_c)$, вязкость измеряли при одинаковом напряжении сдвига. Для всех исследуемых образцов с увеличением концентрации ЛС вязкость суспензии уменьшается, достигая некоторых постоянных значений, которые практически не изменяются при дальнейшем увеличении добавки лигносульфонатов (рис. 5.46). Следует отметить, что постоянные значения Γ и максимальные значения адсорбции Γ_m на каолине достигаются примерно при одних и тех же концентрациях ЛС.

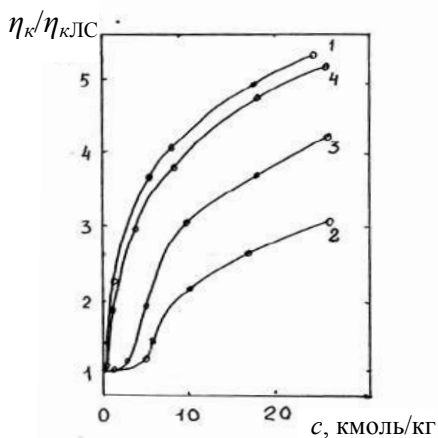


Рис. 5.46. Зависимость диспергирующей способности от концентрации нефракционированного ТЛС (1), (2) и фракций с M_w 25 000(2), 35 000(3) и 58 000 (4) в системе «каолин – вода»

Отмеченные на кривых $\eta = f(c)$ экстремумы в области очень низких концентраций лигносульфонатов можно пояснить с позиций теории ДЛФО [44], которая строится на рассмотрении баланса молекулярных сил

притяжения (структурная составляющая) и сил электростатического отталкивания (электростатическая составляющая), действующих между частицами дисперсной системы. Суммарная потенциальная энергия взаимодействия частиц отрицательна, т. е. преобладают силы притяжения на близких и далеких расстояниях, а на средних она может быть положительной. Максимум на результирующей кривой рассматривается как потенциальный барьер. Для первичного энергетического минимума характерно то, что частицы дисперсионной системы находятся в непосредственном соприкосновении, тогда как для вторичного характерно преобладание сил притяжения между частицами, разделенными прослойками среды. Электронные микрофотографии показали, что в отсутствии лигносульфонатов или при очень низкой их концентрации частицы каолина образуют достаточно крупные дисперсные агрегаты, т. е. они скоагулированы при первичном энергетическом минимуме, для которого толщина двойного электрического слоя (ДЭС) мала, и между частицами преобладает энергия притяжения. Добавление незначительного количества полиэлектролита (в нашем случае лигносульфонатов), достаточного для монослойного заполнения поверхности каолина, приводит к возникновению заряда на поверхности дисперсных частиц и образованию устойчивого ДЭС, который будет препятствовать их коагуляции. При дальнейшем добавлении полиэлектролита в результате образования сольватной оболочки (за счет гидратации ионов $-\text{SO}_3^-$) преобладающее действие начинает оказывать структурная составляющая, обуславливающая коагуляцию частиц при вторичном энергетическом минимуме в виде рыхлого осадка, способного легко пептизироваться с образованием коллоидных частиц. Частицы, зафиксированные друг относительно друга на расстояниях больших, чем в первичном минимуме, под влиянием полиэлектролита совершают колебания за счет кинетической энергии, значение которой определяется вторичным энергетическим минимумом. При высокой концентрации ЛС в системе вязкое течение определяется природой самой сольватной оболочки частицы, т. е. природой лигносульфонатов.

Для оценки приводимых суждений выполнены приближенные расчеты энергии взаимодействия сфероподобных частиц по соотношению, выведенному Б.В. Дерягиным [118, с. 550]:

$$U^s = \pi r \int_H^\infty U(H) dH, \quad (5.35)$$

где r – радиус дисперсных частиц; H – расстояние, на котором начинает действовать положительное расклинивающее давление.

Для $H > 5 \cdot 10^{-8}$ м, т. е. минимального расстояния, на котором максимально проявляются силы притяжения между частицами, уравнение (5.35) принимает вид

$$U_m^s = -\frac{A\pi r}{2H^2}, \quad (5.36)$$

где A – константа Гамакера, характеризующая адгезионные и когезионные взаимодействия.

По данным [80] частицы каолина состоят в основном из гидроксида алюминия и диоксида кремния. Приняв соотношение $\text{Al}(\text{OH})_3\text{SiO}_2$, равным 1:1, и исходя из табличных значений константы Гамакера для $\text{Al}(\text{OH})_3$ в воде ($12,6 \cdot 10^{20}$ Дж) и SiO_2 в воде ($0,3 \dots 1,7 \cdot 10^{-20}$ Дж) [85, с. 215], для системы «каолин – вода» рассчитали приближенное значение A ($6,5 \cdot 10^{-20}$ Дж). Для сольватированной оболочки такой расчет затруднителен. В то же время в литературе допускается приравнивание констант Гамакера сольватного слоя полиэлектролитов на твердой фазе и самих полиэлектролитов в воде [86, с. 57]. Принимая значение A для ЛС, как и для большинства полиэлектролитов, близким к 1, можно ожидать, что межчастичное взаимодействие в системе «каолин – вода – лигносульфонат» будет в 5–6 раз слабее, чем в системе «вода – каолин». В этой связи неслучайным совпадением, по-видимому, является то, что и вязкость суспензии каолина в присутствии ЛС в 5–6 раз меньше вязкости суспензии в отсутствии лигносульфонатов.

Наличие экстремумов на кривых $\eta = f(c)$ можно объяснить и на основании зависимостей $\eta_0/\eta = f(c)$, где η_0 и η – динамическая вязкость каолиновой суспензии без добавки и с добавкой ЛС соответственно (рис. 5.46). Отношение значений вязкости каолиновой суспензии до и после добавки ЛС можно рассматривать как величину, определяющую способность лигносульфонатов к диспергированию системы «каолин – вода». Диспергирование каолиновой суспензии лигносульфонатами, имеющими наиболее высокую молярную массу (58000) и обладающими наиболее высокой поверхностной активностью [73], начинается с минимальной добавки и резко возрастает при увеличении ее количества, достигая более высоких значений по сравнению с другими образцами во всем диапазоне исследованных концентраций (рис. 5.46, кривая 4). С изменением молярной массы ЛС наблюдается увеличение значений «стартовых» концентраций, при которых лигносульфонаты начинают диспергировать систему. Так, для образца с $\overline{M}_w = 33500$ это значение равно $3 \cdot 10^{-4}$ кмоль/кг, а для образца с $\overline{M}_w = 24000$ оно составляет $4,5 \dots 5,0 \cdot 10^{-4}$ кмоль/кг. Таким образом, по абсолютной способности диспергировать суспензию в рассматриваемом ин-

тервале концентраций фракционированные ЛС также можно расположить в ряд по мере увеличения молярной массы.

Из проведенного эксперимента видно, что диспергирующая способность является важной качественной характеристикой, отражающей природу адсорбционных слоев лигносульфонатов, применяемых для стабилизации суспензий. В то же время ее можно рассматривать как структурно-чувствительную величину, характеризующую состояние дисперсной системы. Соответствие характера изменения поверхностной активности лигносульфонатов их диспергирующей способности и минимальным значениям вязкости каолиновой суспензии, а также максимальным значениям адсорбции на межфазных границах «жидкость – газ» и «жидкость – твердое тело» указывает на наличие взаимосвязи между этими характеристиками. Исследуя поверхностно-активные свойства лигносульфонатов и определяя основные величины, характеризующие структуру поверхностного слоя, можно предсказать такое важное эксплуатационное свойство, как диспергирующая способность и, наоборот, по характеру изменения диспергирующей способности поверхностно-активных реагентов можно предсказать поверхностную активность этих соединений. В этой связи механизм диспергирования суспензий можно рассматривать с тех же позиций, что и механизм образования адсорбционных слоев при адсорбции ЛС на границе раздела фаз «жидкость – газ» и «жидкость – твердое тело».

Итак, исследования термодинамических свойств гетерогенных систем с участием таких сложных по составу соединений, какими являются технические лигносульфонаты, можно провести комплексно, используя самые разнообразные подходы: метод АТМИП в сочетании с методом молекулярных тестов донорно-акцепторного типа (гл. 4), расчетно-термодинамический метод в моделях полислойной адсорбции (гл. 1), расчетно-термодинамический метод в кинетической модели адсорбции (гл. 5), а также традиционные экспериментальные и расчетные методы (поверхностного натяжения, газовой хроматографии, вискозиметрии, калориметрии, электронной микроскопии и другие).

Список литературы

1. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы: пер. с англ. М., 1947. 552 с.
2. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 291 с.
3. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976. 399 с.

4. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 351 с.
5. Ребиндер Л.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ // П.А. Ребиндер. Избр. труды. М.: Наука, 1978. С. 157–181.
6. Ребиндер П.А. Поверхностные явления, адсорбция и свойства адсорбционных слоев // Там же. С. 74–121.
7. Русанов А.И. К термодинамике мицеллярных систем. I. Равновесное распределение и поверхностное натяжение мицелл // Коллоид. журн. 1981. Т. 43, № 5. С. 890–901, 903–910.
8. Русанов А.И. Термодинамика ионных мицелл // Успехи химии. 1989. Т. 58, № 2. С. 169–196.
9. Маркина З.Н., Бовкун О.П., Ребиндер П.А. О термодинамике образования мицелл поверхностно-активных веществ в водной среде // Коллоид. журн. 1973. Т. 35, № 5. С. 833–838.
10. Маркина З.Н., Бовкун О.П., Левин В.В., Ребиндер П.А. О роли энтропийных и энтальпийных изменений при мицеллообразовании и солюбилизации в системах вода – ПАВ // Там же. С. 881–886.
11. Волков В.А. Термодинамика мицеллообразования в водных растворах ПАВ // Там же. 1976. Т. 38, № 4. С. 670–676.
12. Волков В.А. Влияние строения молекул на мицеллообразование в растворах ПАВ. Расчет инкрементов термодинамических параметров мицеллообразования // Там же. 1975. Т. 37, № 5. С. 842–852.
13. Шиода К., Накагава Т., Исемура Б., Тамамуси Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М.: Мир, 1966. 319 с.
14. Тэнфорд Ч. Термодинамика мицеллообразования простых дифильных веществ в водных средах // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / под ред. К. Миттела. М., 1980. С. 88–101.
15. Руkenштейн Э., Нагаражян Р. Термодинамика образования мицелл и везикул дифильными соединениями // Там же. С. 102–117.
16. Corkill J.M., Coodman J.P., Tate J.R. Calorimetric determination of the heats of micelle formation of some non-ionic detergents // Trans. Far. Soc. 1964. V. 60. N. 5. P. 996–1002.
17. Eatough D.J., Rehfeld S.J. A calorimetric investigation of micelle formation in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions // Thermochim. 1971. V. 2, № 6. P. 443–456.
18. Еркова Л.Н., Рубан В.Л., Витухновская И.И. Калориметрическое определение теплот мицеллообразования некоторых ПАВ // Коллоид. журн. 1978. Т. 40, № 6. С. 1183–1186.
19. Глессон С., Лейдерк К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с.
20. Товбин Ю.К. Неидеальные кинетические модели гетерогенных процессов // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № 10. С. 2728–2741.
21. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. 399 с.

22. Макаревич К.А., Дихтиевская Л.В. Упрощенная кинетическая модель адсорбции поверхностно-активных веществ из растворов // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. № 6. С. 58–61.
23. Френкель Я.И. К теории явлений аккомодации и конденсации // Успехи физ. наук. 1938. Т. 20, № I. С. 84–120.
24. Хониг Дж. Адсорбция с точки зрения теории порядок – беспорядок // Межфазовая граница газ–твердое тело / под ред. Э. Флада. М., 1970. С. 317–346.
25. Эрден – Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 480 с.
26. Sasaki T. Studies of the properties of the ionic surfactants solutions by the direct measurements of activity adsorption and surface tension // Труды 7-го Междунар. конгресса по ПАВ. М.: Внешторгиздат, 1978. Т. 2. Ч. 1. С. 52–62.
27. Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В. Латеральные взаимодействия в кинетической модели адсорбции // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65, № 2. С. 453–458.
28. Langmuir J. Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54, № 7. P. 2798–2832.
29. Молекулярно-массовые распределения реагентов при флотации сильвинов / Н.А. Макаревич, З.И. Глазунова, В.К. Леонтьева и др. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1989. № 6. С. 108–112.
30. Roe C.P., Brass P.D. The adsorption of ionic surfactants and their gegenions at the air–water interface of aqueous solutions // J. Amer. Chem. Soc., 1954. V. 76, № 18. P. 4703–4708.
31. Tajima K. Radiotracer studies on adsorption of surface active substance at aqueous surface. 3. The effect of salt on the adsorption of sodium dodecyl sulfate // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44, № 7. P. 1767–1771.
32. Vader Voorst van P. Adsorption of detergents at the liquid interface // Trans. Par. Soc. 1960. V. 56, № 451. Part 7. P. 1067–1077.
33. Matuura R., Kimizuka H., Miyamoto S., Shimozawa R. The study of the adsorption of the detergents at a solution – air interface by radiotracers method. 1. Adsorption isotherm for the solution of sodium alkyl sulfates // Bull. Chem. Soc. Japan. 1958. V. 31, № 5. P. 532–538.
34. Жигач К.Ф., Ребиндер П.А. Поверхностная активность гидрофильных коллоидов // Журн. физ. химии. 1939. Т. 13, № I. С. 94–105.
35. Ward Torda I. Time–dependence of boundary tensions of solutions // J. Chem. Phys. 1946. V. 14, № 7. P. 453–455.
36. Baret J.F. Kinetics of adsorption from a solution. Role of the diffusion and the adsorption – desorption antagonism // J. Phys. Chem., 1968. V. 72. № 8. P. 2755–2758.
37. Defay R., Hommelen J.R. The importance of diffusion in the adsorption process of some alcohols and acids in dilute aqueous solutions // J. Coll. Sci. 1959. V. 14, № 4. P. 411–418.
38. Adsorption kinetics of surface active agent at an interface / H. Kimisuka, L.G. Abood, T. Tahara, K. Kaibara // J. Coll. Interface Sci. 1972. V. 40. P. 27–34.
39. Цикурина Н.Н., Задымова Н.М., Дугачевич П.П. и др. Исследование поверхностного натяжения водных растворов цетилтриметиламмоний бромида в

зависимости от времени жизни поверхности раздела // Коллоид. журн. 1977. Т. 39, № 3. С. 513–519.

40. Файнерман Б.В. Роль диффузии и энергетического барьера при адсорбции поверхностно-активных веществ из раствора // Коллоид. журн. 1977. Т. 39, № 1. С. 113–119.

41. Холмс Дж. Теплоты адсорбции // Межфазовая граница: газ – твердое тело / под ред. Э. Флада. М., 1970. С. 115–128.

42. Вережников В.Н. Практикум по коллоидной химии поверхностно-активных веществ. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1984. 223 с.

43. Corrin M.L., Harkins W.D. The effect of salts on the critical concentration for the formation of micelles in colloidal electrolytes // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69, № 3. P. 683–688.

44. Фридрихсберг А.Д. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 351 с.

45. Lumry R., Rajender S. Enthalpy–Entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: A quidis property of water // Biopolymers. 1970. V. 9. N. 10. P. 1125–1127.

46. Carmel J., Patrick F.R. Enthalpy–Entropy compensation for micellization and other hydrophobic interactions in aqueous solutions // Can. J. Chem. 1974. V. 52, № 10. P. 1834–1839.

47. Bargeman D., Vader S. van Voorst. Van der Waals between immersed particles // J. Electroanal. Chem. 1972. V. 37. P. 45–52.

48. Скитс Г., Райс А. Аморфная вода и ее связь с жидкой водой // Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С / под ред. Ф. Франкса. Киев, 1985. С. 76–173.

49. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1987. 399 с.

50. Tanford C. The hydrophobic effect. N.-J.: Wiley, 1976. P. 200.

51. Маркина З.Н. О роли гидрофобных взаимодействий в водных растворах поверхностно-активных веществ // Успехи коллоидной химии. М., 1973. С. 239–248.

52. Пчелин В.А. Гидрофобные взаимодействия в дисперсных системах. М.: Знание, 1976. 64 с.

53. Пчелин В.А. О гидрофобных взаимодействиях в процессе адсорбции дифильных молекул // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 3. С. 637–639.

54. Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В. Латеральные взаимодействия в кинетической модели адсорбции // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65, № 2. С. 453–458.

55. Nemethy G., Sheraga H. The structure of water and hydrophobic bonding in proteins. 3. The thermodynamic properties of hydrophobic bonds in proteins // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. N. 10. P. 1773–1789.

56. Самойлов О.Я., Носова Т.А. Структурные особенности воды // Журн. структурной химии. 1965. Т. 6, № 5. С. 798–808.

57. Сергеева В.Н. Возможности использования отходов химической переработки древесины – лигносульфонатов и гидролизного лигнина // Перспективы использования древесины в качестве органического сырья. Рига, 1982. С. 105–125.

58. Сапотницкий С.А. Использование сульфитных щелоков. 2-е изд. М., 1983. 200 с.

59. Лигнины. Структура, свойства и реакции / под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг; пер. с англ. М.: Мир, 1975. 632 с.
60. Lindstrom I. The colloidal behavior of lignin // *Colloid and Polym. Sci.* 1979. V. 255, № 3. P. 271–285.
61. Sarkanen S., Teller D.S., Hall J., McCarthy J.L., Lignin. 18. Associative effects among organosolv lignin components // *Macromolecules*. 1984. V. 14. P. 426–434.
62. Lin S.J. Lignin utilization: potential and challenge // *Progress in biomass conversion*. 1983. V. 4. P. 31–78.
63. Hornof V., Neal G., Bourgeois P., Cheiwetelu C. Lignosulfonate based mixed surfactants for low interfacial tension // *Cellul. Chem. and Technol.* 1984. V. 18. P. 297–303.
64. Григорьев Г.Л., Васильева Т.М., Власова К.И., Крупина Н.М. Некоторые физико-химические исследования лигнинов // *Химия древесины*. 1968. Вып. 2. С. 23–26.
65. Тельшева Г.М., Афанасьев Н.И., Новиков А.В. Русаков А.Е., Мартынова А.Ф., Непеин В.Н., Бутырин В.П. Фракционирование технических лигносульфонатов на отечественных полунепроницаемых мембранах // *Расширение областей использования технических лигносульфонатов в народном хозяйстве: тез. докл. науч.-техн. семинара*. М., 1987. С. 30–31.
66. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 230 с.
67. Оболенская А.В., Щеголев В.П., Аким Г.Л., Коссович Н.Л., Емельянова И.З. Практические работы по химии древесины и целлюлозы. М., 1965. 411 с.
68. Shoniger W. Die mikroanalytisch des Schnellbestimmung von Halogenen and Schwefel in organischen Verbindungen // *Mikrochim. acta*. 1956. № 6. S. 868–876.
69. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. 2-е изд. перераб. и доп. М., 1975. 512 с.
70. Luner P., Kempf U. Properties of lignin monolayers at the air-water interface // *TAPPI*. 1970. V. 53. № 11. P. 548–553.
71. Goring D.A., Joung R., Gancet C., Chanzy H. The flatness of lignosulfonate macromolecules as demonstrated by electron microscopy // *J. Appl. Polymer Sci.* 1979. V. 24. № 4. P. 931–936.
72. Benko J. The measurement of relative molecular weight of lignosulfonates by diffusion // *TAPPI*. 1961. V. 44, №. 12. P. 849–854.
73. Афанасьев Н.И., Тельшева Г.М., Макаревич Н.А. Поверхностная активность и механизм образования адсорбционных слоев лигносульфонатов // *Химия древесины*. 1990. № 2. С. 20–26.
74. Тельшева Г.М., Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И. Кинетика адсорбции лигносульфонатов из водных растворов. 2. Релаксация адсорбционных слоев фракционированных лигносульфонатов // *Химия древесины*. 1989. № 6. С. 53–58.
75. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. М., 1986. 216 с.
76. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесслер Ю.М. Современные проблемы химии растворов. М., 1986. 264 с.

77. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 288 с.
78. Макаревич Н.А., Телышева Г.М., Афанасьев Н.И. Кинетика адсорбции лигносульфонатов из водных растворов. I. Общие закономерности кинетики адсорбционных слоев лигносульфонатов // Химия древесины. 1989. № 6. С. 49–52.
79. Липатов Ю.С. Современные теории адсорбции полимеров на твердых поверхностях // Успехи химии. 1981. Т. 50. Вып. 2. С. 355–379.
80. Le Bell J., Bergroth B., Stenius P., Stenlund B. The adsorption of sodium lignosulphonates on kaolin // *Paperi ja Puu*. 1974. V. 56, № 5. P.463–471.
81. Le Bell J., Palmgren T.-H. The effect of sodium lignosulphonates on high solids kaolin suspension // *Paperi ja Puu*. 1976. V. 58. № 5. P. 355–362.
82. Rezanovich A., Jaworzyn J.P., Goring D.A.I. The dispersion of aqueous suspensions of titanium dioxide by water soluble lignin derivatives // *Pulp and Paper Mag. Can.* 1961. V. 62. P. T172 – T181.
83. Goring D.A.I. The physical chemistry of lignin // *Pure and Appl. Chem.* 1962. V. 5. № 1. P. 233–254.
84. Афанасьев Н.И., Телышева Г.М., Макаревич Н.А., Хрол Ю.С. Адсорбция фракционированных лигносульфонатов на каолине // Химия древесины. 1990. № 2. С. 85–92.
85. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. М., 1986. 216 с.
86. Зонтар Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / пер. с нем. Л., 1973. 152 с.
87. Sutherland K.L. The Kinetics of Adsorption at Liquid Surfaces // *Australian Journal of Scientific Research. Series A: Physical Sciences*. Vol. 5. P. 683.
88. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с. // Успехи химии, 1980. Т. 49. В. 1. С. 171–191.
89. Baret J.F., Armand L., Bernard M., Danoy G. Kinetics of adsorption at liquid interface. Role of diffusion, energy barrier and number of free sites when the desorption is slight // *Trans. Faraday Soc.* 1968. № 64. P. 2539–2548.
90. Shinoda K. Criteria of micellar dissolution // *J. Phys. Chem.* 1981. V. 85, № 22. P. 3311–3312.
91. Guggenheim E.A. Thermodynamics. An advanced treatment for chemists and physicists, 5th edition. Amsterdam: North-Holland Physics Publ., 1967. 390 p.
92. Березин Г.И., Киселев А.В. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42, № 8. С. 1987–1991.
93. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
94. Макаревич Н.А. // Докл. АН Беларуси, 2016. Т. 60, № 1. С. 94–101.
95. Thon J.N. Road blocks in making platelets for transfusion / J.N. Thon, D.A. Medvetz et al. // *Journal of Thrombosis and Haemostasis*, 2015. Vol. 13, № S1. P. S55–S62. DOI:10.1111/jth.12942
96. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.

97. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхностей раздела фаз. М.: Мир, 1984. С. 188.
98. Tykodi R.J. Thermodynamics of Adsorption// J. Chem. Phys. 1954. V. 22, № 10. P. 1647–1654.
99. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В. и др. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. 2013. № 6. P. 241–250.
100. Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.П. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург, 2005.
101. Makarevich N.A., Afanasiev N.I., Boitsova T.A. Surface and Polyelectrolytic Properties of Dialyzed Lignosulphonates // Proc. of 8th European Workshop on Lignocellulosic and Pulp. Riga, Latvia, 2004. P. 397–399.
102. Moshkova T.B., Boitsova T.A., Makarevich N.A., Afanasiev N.I. Bioconversion of Lignincontaining Substances by Basidiomycete *Coriolus hirsutus* // Proc. of 8th European Workshop on Lignocellulosic and Pulp. Riga, Latvia, 2004. P.473–476.
103. Афанасьев Н. И., Бойцова Т.А., Макаревич Н.А., Мошкова Т.Б. Биоконверсия технических лигносульфонатов // Доклады национальной академии наук Беларуси. 2008. Т. 52, № 5. С. 55–59.
104. Паламарчук И.А., Макаревич Н.А., Бровко О.С., Бойцова Т.А., Афанасьев Н.И. Кооперативные взаимодействия в системе лигносульфонат–хитозан // Химия растительного сырья. 2008. № 4. С. 24.
105. Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.П. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
106. Бойцова Т.А., Макаревич Н.А., Мошкова Т.Б. Утилизация лигносульфонатов в процессе биоконверсии // Лесн. журн. 2010. № 3. С. 144–151.
107. Макаревич Н.А., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Бровко О.С. // Вода. Химия и экология. 2011. № 12. С. 80–88.
108. Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А. Комплексообразование в системе лигносульфонат – хитозан // Доклады Нац. академии наук Беларуси. 2008. Т. 52, № 4. С. 49–51.
109. Макаревич Н.А., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Бровко О.С., Афанасьев Н.И. Полиэлектrolитные комплексы на основе лигносульфоновой кислоты, хитозана и полиэтиленполиамин // Изв. Нац. академии наук Беларуси. 2008. № 3. С. 24–27.
110. Макаревич Н.А., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А., Бровко О.С., Афанасьев Н.И., Фесенко А.В. Гидродинамические, молекулярные и конформационные характеристики лигносульфонатов, хитозана, полиэтиленполиамин // Изв. Нац. академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2010. № 1. С. 35.
111. Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Бровко О.С., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Конформационные и комплексообразующие свойства лигносульфонатов и хитозана // Изв. Нац. академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2010. № 4. С. 25–30.
112. Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Паламарчук И.А., Бойцова Т.А. Влияние катионов щелочных металлов на устойчивость полиэлектролитного ком-

плекса лигносульфонат–хитозан // Изв. Нац. академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2013. № 3. С. 23–30.

113. Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Бойцова Т.А., Мошкова Т.Б., Поликарпов В.А. Полиэлектrolитные свойства диализованных лигносульфонатов // Весці Нац. акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. Навук. 2008. № 1. С. 42–47.

114. Макаревич Н.А. Бойцова Т.А. Динамика изменения сорбционных свойств лигносульфонатов, хитозана, полиэтиленполиаминa и поликомплексов на их основе в зависимости от степени набухания в парах воды // Вода: химия и экология, 2010. № 6. С. 22–28.

115. Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Полиэлектrolитные комплексы // Успехи химии и физики полимеров/ под ред. А.А. Берлина, В.А. Кабанова, З.А. Роговина. М.: Химия, 1973.

116. Шульга Н.В., Крутько Н.П., Мартынов В.А. Комплексообразование в водных растворах лигносульфонатов // Журн. прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 5. С. 854–857.

117. Макаревич Н.А., Бойцова Т.А., Бровко О.С., Паламарчук И.А. Полиэлектrolитные комплексы на основе лигносульфонатов и хитозана в системе очистки сточных вод целлюлозно-бумажных предприятий // Вода: химия и экология. 2009. № 7. С. 23–29.

118. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.

119. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. № 60. P. 309.

120. Аранович Г.Л. Принципиальное уточнение изотермы полимолекулярной адсорбции // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62, № II. С. 3000–3008.

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕЖФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ КОМПОНЕНТОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Для понимания механизма протекания межфазных процессов необходимо знание кинетических характеристик этих процессов. Технологические процессы (ад- и абсорбция, ректификация, сушка, экстракция и др.), скорость протекания которых определяется скоростью переноса вещества из пограничных фаз, рассматриваются как массообменные процессы [1–6, 16–20]. Если скорость массообменных процессов лимитируется молекулярной диффузией, тогда применяют математический аппарат для диффузионных процессов [6, 16, 19–21]. Для указанных межфазных технологических процессов, связанных едиными явлениями конвективного перехода и молекулярной диффузии, могут быть использованы общие кинетические уравнения.

Для характеристики реальных технологических процессов на практике не редко применяют уравнения кинетики для идеальных процессов, не учитывающих множество факторов, вызывающих отклонение систем от идеальности [16, 22]. И взамен градиента химического потенциала $\text{grad } \mu$ как движущей силы потока частиц в химическом поле выбирают градиент концентрации частиц $\text{grad } C$. Связано это с известными трудностями в определении химического потенциала μ_i :

$$\mu_i = \mu_0 + RT \ln a_i, \quad (6.1)$$

где a_i – термодинамическая активность компонента потока частиц ($a = C\gamma$, γ – коэффициент активности); μ_0 – стандартное значение химического потенциала; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Протекание процессов в той или иной мере связано с переносом какой-либо субстанции – количества движения (импульса), теплоты, вещества (массы), иногда нескольких субстанций одновременно, поэтому для характеристики любой системы достаточно трех потоков: массы (или компонента), теплоты (энтальпии) и импульса. Перенос вещества в однофазной сплошной изотропной среде (в ограниченном пространстве) осуществляется молекулярным и конвективным путем через $\text{grad } C$:

$$q_i = q_m + q_k = -D_i \text{ grad } C, \quad (6.2)$$

где D_i – коэффициент диффузии идеального процесса i -го компонента (масса вещества, диффундирующая в единицу времени через единицу поверхности с $\text{grad } C = 1$). Как следствие закона Фика, дифференциальное уравнение одномерной диффузии примет вид

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{D_i \partial^2 C_i}{\partial x^2}. \quad (6.3)$$

Уравнение (6.3) является дифференциальным уравнением переноса вещества и описывает поле концентраций в сплошном потоке однофазной изотропной среды.

Однако строго термодинамический подход требует выражать движущую силу молекулярного переноса вещества для изотермического процесса в сплошной изотропной среде через градиент химического потенциала:

$$q_\mu = L_\mu \text{ grad } \mu, \quad (6.4)$$

где L_μ – коэффициент массопроводности (масса вещества, диффундирующая в единицу времени через единицу поверхности с $\text{grad } \mu = 1$). С учетом (6.1) выражение (6.4) заменим:

$$q_\mu = \left[L_\mu RT \left(\frac{1}{a_i} \right) \right] \text{ grad } a_i. \quad (6.5)$$

Отсюда и введено строгое понятие коэффициента диффузии

$$D_i = \left[-L_\mu RT \left(\frac{1}{a_i} \right) \right]. \quad (6.6)$$

В дифференциальной форме

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = \frac{D_i \left(\frac{\ln a_i}{\ln C_i} \right) \partial^2 C_i}{\partial x^2}. \quad (6.7)$$

Таким образом, коэффициент молекулярной диффузии D_i – термодинамическая константа, которую можно получить только в идеальном процессе. В реальном процессе необходимо определять активности, поэтому вместо D_i оперируют понятием «эффективный» или «кажущийся» коэффициент диффузии D_e (D^*), который может служить как некая полезная технологическая характеристика.

6.1. Кинетическая модель для реальных межфазных процессов

Многие исследователи межфазных процессов (включая адсорбцию, экстракцию, сушку и родственные им процессы технологий химической, пищевой, фармацевтической, легкой, аграрной и других отраслей промышленности) обращаются при интерпретации полученных экспериментальных результатов к достаточно ясным и простым модельным представлениям [1–5, 19, 22]. К ним относятся упрощенные кинетические уравнения экспоненциального вида, и не случайно, поскольку огромное количество естественных и технологических процессов при соответствующих внешних условиях подчиняются экспоненциальному закону. Однако в реальных условиях наблюдается незначительное или существенное отклонение от этого закона, что обусловлено, как правило, межчастичными (межмолекулярными) взаимодействиями и природой контактирующих фаз. К настоящему времени предложено не менее десятка кинетических экспоненциальных уравнений с одним, двумя и даже несколькими экспоненциальными термами преимущественно в приложении к сушке самых различных природных и синтетических материалов [1–7]. В основе этих уравнений заложена простая экспоненциальная льюисовская зависимость относительной концентрации (адсорбции, влажности) MR от времени τ : $MR = \exp[-k\tau]$ (где k называют константой процесса) для идеальных процессов [1]. При изучении кинетики технологических процессов адсорбции, экстракции, сушки применяют модифицированные формы уравнения Льюиса [2–7].

В данной работе для межфазных процессов, включая адсорбцию, экстракцию, сушку, предлагается упрощенное экспоненциальное кинетическое уравнение с эмпирическим параметром, близким по смыслу к коэффициенту активности γ , но не равному коэффициенту активности в его традиционной форме $\gamma = a/c$ (a – активность), связывающее относительную концентрацию подвижного компонента трехфазной системы $E = (c_\tau - c_p)/(c_0 - c_p)$ со временем τ . Здесь c_0 , c_p , c_τ – начальная, равновесная и текущая концентрации флюида (газа, пара или жидкости) системы, соответственно.

Целью изучения кинетики лабораторного или промышленного процесса адсорбции, экстракции, сушки и др. с помощью адекватно выбранной по отношению к реальному процессу математической модели является оценка оптимального времени, обеспечивающего эффективность процесса при соответствующих условиях и режиме. Как правило, это связано с вычислениями эффективного коэффициента диффузии D^* или константы скорости k_s , энергии активации процесса E_a , погрешностей (Δ , δ) и функ-

ции ошибок (*erf*), связанных с вычислениями и методикой проводимых исследований и с прочими характеристиками [12–16].

Модельное приближение. На практике для описания реальных технологических процессов нередко применяют уравнения кинетики для идеальных процессов, не учитывающие множество факторов, вызывающих отклонение систем от идеальности. Как указывалось выше, исследователи взамен градиента химического потенциала $\text{grad } \mu$ как движущей силы потока частиц в химическом поле выбирают приближение, связанное с градиентом концентрации частиц $\text{grad } C$ [17–22], взамен коэффициента молекулярной диффузии D_i (термодинамической константы для идеального процесса) – эффективный или кажущийся коэффициент диффузии D^* (технологическую характеристику).

Ранее авторами [9, 10] для границы раздела «жидкость – газ» через соответствующие величины поверхностного натяжения было предложено модифицированное уравнение с поправочным коэффициентом γ :

$$\frac{\sigma_\tau - \sigma_p}{\sigma_0 - \sigma_p} = \exp(-k_c \tau)^\gamma \quad \text{или} \quad \sigma_\tau = (\sigma_0 - \sigma_p) \exp(-k_c \tau)^\gamma - \sigma, \quad (6.8)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя (для водных растворов – воды); σ_τ и σ_p – поверхностное натяжение раствора в момент времени τ и в условиях равновесия (статическое значение); k_c – константа скорости идеальной адсорбции; γ – степенной коэффициент, учитывающий взаимодействия частиц в адсорбционном слое, т. е. отклонение исследуемой системы от идеальности. Разности $(\sigma_0 - \sigma_p)$ соответствует равновесное поверхностное давление π_p , разности $(\sigma_0 - \sigma_\tau)$ – текущее поверхностное давление π_τ .

Для идеального процесса, т. е. при $\gamma = 1$ уравнение (6.8) переходит в кинетическое уравнение ленгмюровского типа:

$$\frac{\sigma_\tau - \sigma_p}{\sigma_0 - \sigma_p} = \exp(-k_c \tau), \quad (6.9)$$

которое часто представляют в форме уравнения адсорбции:

$$\Gamma_\tau = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c \tau)], \quad (6.10)$$

где Γ_τ и Γ_p – величины адсорбции в момент времени τ и в условиях равновесия соответственно.

С учетом межчастичных (межмолекулярных) взаимодействий, для реальной адсорбции уравнение (6.10) будет представлено в виде

$$\Gamma_\tau = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c \tau)^\gamma], \quad (6.11)$$

Уравнения (6.8) и (6.11) используются при обработке экспериментальных кинетических данных по измерению адсорбции и поверхностного натяжения растворов (ПАВ) на границе «жидкость – газ», а также при изучении кинетики адсорбции ПАВ из растворов на твердых поверхностях. С их помощью возможно определение не только константы скорости реального процесса, но и коэффициента γ исследуемых в процессе адсорбции растворов ПАВ, что так же важно.

Введем обозначение для константы скорости реального адсорбционного процесса $k_c^* = k_c^\gamma$. Обращаем внимание, что k_c – константа скорости идеального адсорбционного процесса. Тогда уравнения (6.8), (6.11) примут удобный для компьютерных расчетов вид:

$$\frac{\sigma_\tau - \sigma_p}{\sigma_0 - \sigma_p} = \exp(-k_c^* \tau^\gamma), \quad (6.12)$$

$$\Gamma_\tau = \Gamma_p [1 - \exp(-k_c^* \tau^\gamma)], \quad (6.13)$$

Адсорбцию ПАВ из водных растворов следует представлять как реальный процесс взаимодействия двух различающихся по составу и свойствам конденсированных фаз: одна – раствор ПАВ (объемная фаза), вторая – поверхностный слой (особая конденсированная фаза). В обеих фазах могут протекать процессы ассоциации (кластеризации) и диссоциации молекул ПАВ, которые и учитывает коэффициент γ в уравнениях (6.8), (6.11)–(6.13).

Уравнения (6.12), (6.13) предложены авторами [9, 10] для изучения кинетики поверхностного натяжения и адсорбции на границах «жидкость – газ» и «раствор – твердое тело», т. е. для межфазовых процессов. Уравнение «работает» при изучении кинетики адсорбции из растворов – огромного класса поверхностно-активных веществ (ПАВ), включая детергенты, флотореагенты, компоненты варки древесины (лигносульфонаты (ЛС) – в процессе сульфитной варки; талловые продукты (ТП) – в процессе сульфатной варки), природные ПАВ растительного и животного происхождения, биологически активные вещества (БАВ) и другие ПАВ, способные существенно понижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Именно на этом важнейшем свойстве ПАВ заложено их разностороннее применение в народном хозяйстве, в фармации, медицине и т. д. Например, по данным [11], расчет значений коэффициентов γ по уравнению (6.12) из экспериментальных зависимостей $\sigma_\tau = f(\tau)$ и $\Gamma_\tau = f(\tau)$ нефракционированных ЛС со средней молярной массой 23 000 показал, что при изменении концентрации ЛС 0,5÷30 г/л коэффициенты γ меняются в интервале 0,9÷0,2: 0,5 г/л → $\sigma_\tau = 15,0 \exp(-0,29 \tau^{0,9}) + 57,0$; 1,0 г/л →

$\sigma_\tau = 22,0 \exp(-0,07\tau^{0.6}) + 51,0$; $10,0 \text{ г/л} \rightarrow \sigma_\tau = 30,1 \exp(-0,48\tau^{0.3}) + 42,0$, что свидетельствует о сильных межмолекулярных взаимодействиях ЛС.

Поскольку экстракция, сушка, как и адсорбция с приведенным выше примером, по своей природе, – межфазные процессы, представляет практический интерес проверить уравнения, подобные (6.8), (6.11) в приложении, например, к экстрагированию веществ из растительного сырья (РС) и к сушке компонентов РС – древесных опилок.

Применительно к экстракции и сушке упрощенный алгоритм определения скорости соответствующего технологического процесса по экспоненциальному кинетическому уравнению с параметром γ , как и в уравнениях (6.8)–(6.13), представим в общем виде

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_0 - X_p} = B_m \exp(-k_c \tau)^\gamma, \quad (6.14)$$

где X_τ , X_0 , X_p может выражать, соответственно, c_τ , c_0 , c_p – концентрацию, W_τ , W_0 , W_p – влагосодержание, Γ_τ , Γ_0 , Γ_p – адсорбцию и т. д. подвижного компонента системы в момент времени τ , начальное и равновесное (конечное) значение, k_c – константа скорости идеального процесса, B_m – константа, удовлетворяющая начальным и граничным условиям и зависящая от формы (пористости) и природы частиц твердой фазы.

Как и в (6.12), (6.13), назовем константу скорости реального процесса (экстракции, сушки) k_c^γ эффективной константой скорости k_c^* . Тогда (6.14) примет вид

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_0 - X_p} = B_m \exp(-k_c^* \tau)^\gamma. \quad (6.15)$$

Для идеализированного процесса (традиционно используемая форма уравнения) – $\gamma = 1$, а следовательно,

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_0 - X_p} = B_m \exp(-k_c \tau). \quad (6.15a)$$

Из уравнений (6.12), (6.13), (6.15) возможно получение коэффициентов γ , а из равенства $k_c^\gamma = k_c^*$ константы скорости k_c как физической константы, несущей информацию об исследуемых гетерогенных системах.

Если воспользоваться известным дифференциальным характеристическим уравнением Фика для массопроводности в системах с участием твердой фазы, то далее придем к простым формулам (6.21а, б, в), связывающим эффективную константу скорости k_c^* с эффективным коэффици-

ентом диффузии D^* . Покажем это на часто применяемом в расчетах кинетики массопроводности дифференциальном уравнении Фика с безразмерным симплексом $(X_\tau - X_p)/(X_0 - X_p)$ – концентраций ($X = c$) или влагосодержаний ($X = W$). В простейшем случае (для одномерного потока) обобщенное (критериальное) уравнение массопроводности записывают в общем виде (6.18, 6.19, 6.21, 6.22):

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_0 - X_p} = f(Bi_m, Fo_m, \Gamma, b), \quad (6.16)$$

где X_0 , X_τ , X_p , как и ранее, – начальная, текущая и равновесная адсорбция (концентрация c , влагосодержание W) распределяемого между фазами вещества; $Bi_m = \beta L/D_m$ – критерий Био; $Fo_m = D_m \tau/L^2$ – диффузионный критерий Фурье; D_m – коэффициент внутренней диффузии (массопроводности); τ – продолжительность процесса (адсорбции, экстрагирования, сушки); L – определяющий линейный размер (для пластины – половина толщины d , для шара и цилиндра – радиус R); $\Gamma = x/d$ – симплекс геометрического подобия, характеризующего форму и размеры частиц (x – координата движения частиц в диффузионном потоке); b – отношение суммарных объемов твердых частиц и жидкой фазы; β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе.

При малых значениях $Bi \ll 1$ скорость массопередачи определяется скоростью внешней диффузии (внешнедиффузионная область), а при больших значениях $Bi_m \rightarrow \infty$ – скоростью внутренней диффузии (внутридиффузионная область). Чтобы массоперенос протекал во внутридиффузионной области ($Bi_m \rightarrow \infty$), необходимо массообменный периодический процесс осуществлять с достаточной длительностью установления равновесия, при котором равновесная концентрация C_p флюида, заполняющего поры частиц твердого тела заданного размера, и концентрация флюида во внешней среде оставались постоянными при $\tau \rightarrow \infty$ и, соответственно, $Fo_m \rightarrow \infty$. В теории массопереноса – «линейная задача нестационарной массопроводности при постоянной концентрации внешней среды» [19–22]. Для этого случая решение уравнения (6.16) имеет вид

$$E = \frac{X_\tau - X_p}{X_0 - X_p} = B_m \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \quad (6.17)$$

Здесь E – относительная концентрация (симплекс), B_m – константа, удовлетворяющая начальным и граничным условиям рассматриваемого процесса, μ_m – корни характеристического уравнения. Характеристический размер для тел (для пор) канонической формы представляют в виде модельных форм: неограниченной пластины $-\mu_1 = \pi/2$, бесконечного цилиндра $-\mu_1 = a = 2,4048$, шара $-\mu_1 = \pi$ [14, 15, 19].

Заменяя μ_m , For_m на явные значения формы твердой фазы получим известные выражения зависимости безразмерного симплекса концентраций для экстракции (влагосодержания – для сушки) от времени процесса τ [14, 19, 21]:

для неограниченной пластины

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_n - X_p} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} \exp\left(-\frac{(2m-1)^2 \pi^2 D^* \tau}{4L^2}\right); \quad (6.18)$$

для бесконечного цилиндра

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_n - X_p} = 4 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{a_m^2} \exp\left(-\frac{a_m^2 D^* \tau}{R^2}\right); \quad (6.19)$$

для шара

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_n - X_p} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \exp\left(-\frac{m^2 \pi^2 D^* \tau}{R^2}\right). \quad (6.20)$$

Ограничившись $m = 1$, выражения (6.18)–(6.20) принимают простой вид:

для неограниченной пластины

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_n - X_p} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D^* \tau}{4L^2}\right); \quad (6.18a)$$

для бесконечного цилиндра

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_n - X_p} = \frac{4}{a_1^2} \exp\left(-\frac{a_1^2 D^* \tau}{R^2}\right); \quad (6.19a)$$

для шара

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_n - X_p} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D^* \tau}{R^2}\right). \quad (6.20a)$$

Соответственно, B_m при различных модельных представлениях частиц твердой фазы имеет следующие численные значения: для пластины – 0,81; для цилиндра – 0,692; для шара – 0,609.

Сравнивая (6.15a) и (6.18a), (6.19a), (6.20a), приходим к выводу, что эффективная константа скорости исследуемого процесса (адсорбции, экстракции, сушки):

для неограниченной пластины

$$k^* = \frac{\pi^2 D}{4L^2}; \quad (6.21a)$$

для бесконечного цилиндра

$$k^* = \frac{a^2 D}{R^2}; \quad (6.21б)$$

для шара

$$k^* = \frac{\pi^2 D}{R^2}. \quad (6.21в)$$

С учетом γ (6.18а), (6.19а) и (6.20а) могут быть переписаны. Например, для неограниченной пластины

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_n - X_p} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D^* \tau^\gamma}{4L^2}\right). \quad (6.22а)$$

Аналогично для бесконечного цилиндра и шара.

Корректное применение рассматриваемых экспоненциальных уравнений требует организации межфазного процесса таким образом, чтобы он протекал преимущественно во внутридиффузионной области. При этом для исключения внешнего диффузионного сопротивления создают соответствующую скорость движения внешней фазы [17–22].

6.2. Кинетическая модель в экстрактивном процессе компонентов растительного сырья

Экстрактивные вещества (ЭВ) очень разнообразны по составу и количественному соотношению компонентов в зависимости от их природы (гидрофобные, гидрофильные) и от микроструктуры растительной ткани [4–8]. Как правило, экстрагирование целевых продуктов (биологически активных веществ – БАВ) ведут органическими растворителями (диэтиловым и петролевым эфирами, толуолом, ацетоном, этанолом, ацетилацетатом и др.) и водой или водно-спиртовыми растворами при «щадящих» БАВ температурах [23–26]. Особое место в экстракционных процессах занимает сверхкритическая экстракция – относительно новый процесс [11–13], в основе которого лежит извлечение различных веществ из растительного сырья с помощью сжатого углекислого газа в качестве растворителя (сверхкритического CO_2 с его высокой растворяющей способностью, дешевизной, доступностью, нетоксичностью и невысокими критическими параметрами: критическая температура – 31,3 °С, критическое давление – 7,36 МПа). Параллельно развиваются технологии экстрагирования сжи-

женными газами (фреоны, низшие углеводороды) при докритических параметрах и с соразтворителями (комбинация газов) [31, 32]. Сложность учета параметров структуры ткани растительного сырья (форма, длина, извилистость, пористость и т. д.), а также технологических параметров (скорость перемешивания, дисперсионный состав твердой фазы и т. д.) накладывают определённые ограничения при изучении кинетики извлечения ЭВ из растительного сырья. Традиционно используемый алгоритм расчетов массообменных процессов с участием твердой фазы, учитывающий особенности этих процессов, широко представлен в литературе [16, 19–21]. Для этого кратко остановимся лишь на некоторых принципиальных положениях этого алгоритма.

В неподвижном слое твердого материала процесс переноса вещества в пограничную жидкую или газообразную фазу по сравнению с массопередачей в системах «жидкость – газ (пар)» и «жидкость – жидкость» является неустановившимся. Это обуславливает специфический характер процессов массопередачи с участием твердой фазы. Для одномерного потока вещества из твердого тела с плоской поверхностью в поток жидкости (газа или пара), омывающий эту поверхность, массопередача является результатом внутренней и внешней диффузии. В начальный момент τ_0 концентрация c_0 распределяемого вещества в толщине твердого тела постоянна. По мере перехода вещества в пограничную фазу в твердом теле возникает градиент концентрации $\frac{\partial c}{\partial x}$, который изменяется во времени. При $\tau \rightarrow \infty$ концентрация этого вещества в твердой фазе уменьшается до равновесной u_p . Скорость массоотдачи (перенос распределяемого вещества в пределах одной фазы из основного объема потока к границе его раздела с другой фазой) принимают пропорциональной движущей силе, равной разности концентраций внутри и на границе фазы массоотдачи, как количество вещества M , переносимого в единицу времени (молярный расход компонента, моль/с) в каждой из фаз:

для твердой

$$M = \beta_y S (c^* - c_{cp}^*); \quad (6.23)$$

для жидкой

$$M = \beta_y S (c_{cp} - c), \quad (6.24)$$

где S – площадь поверхности массоотдачи, m^2 ; c^* , c – средние концентрации внутри каждой фазы; c_{cp}^* , c_{cp} – концентрации у границы соответствующей фазы; β_y и β_x – коэффициенты массоотдачи, которые показывают, какая масса вещества переходит от поверхности раздела фаз в ядро фазы

(или в обратном направлении) через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе (разности концентраций), равной единице. Коэффициент массоотдачи является кинетической характеристикой, зависящей от физических свойств фазы и гидродинамических условий в ней.

Аналогично уравнениям (6.14), (6.15) уравнение массопередачи, определяющее количество вещества M , переносимого из одной фазы в другую в единицу времени через площадь S поверхности раздела фаз, выражается следующим образом:

для твердой

$$M_{те} = K_y S (c^* - c_p^*); \quad (6.25)$$

для жидкой

$$M_{жс} = K_x S (c_p - c), \quad (6.26)$$

Здесь K_y и K_x – коэффициенты массопередачи, показывающие, какая масса вещества переходит из фазы в фазу за единицу времени через единицу поверхности контакта фаз при движущей силе массопередачи, равной единице. Движущая сила процесса выражается разностью между текущей и равновесной концентрацией. Коэффициенты массопередачи K_y и K_x по физическому смыслу отличаются от коэффициентов массоотдачи β_y и β_x , но выражаются в одинаковых единицах измерения – м/с или кг/(м²·с), или моль/(м²·с) в зависимости от единиц измерения концентрации. Поскольку величина β является функцией многих переменных, расчет или опытное определение коэффициента массоотдачи представляет собой сложную задачу. Поэтому для практических целей нахождения связи между переменными, характеризующими процесс переноса в потоке фазы, пользуются методами теории подобия [28, 29] в виде обобщенного уравнения массоотдачи, включающего безразмерные комплексы – диффузионные критерии Био (Bi') и Фурье (Fo_∂) и симплекс геометрического подобия (Γ).

Процесс массопроводности описывается уравнением, аналогичным первому закону Фика для молекулярной диффузии:

$$M = -D_M S \tau \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (6.27)$$

Совместным преобразованием уравнений (6.2), (6.3), (6.25)–(6.27) находят безразмерный критерий подобия:

$$\frac{\beta l}{D_M} = Bi' = idem. \quad (6.28)$$

Этот безразмерный комплекс величин, отражающий подобие переноса распределяемого вещества на границе твердой и жидкой (газовой или паровой) фаз – диффузионный критерий Био (Bi'). Он служит важной характеристикой при анализе процессов массопередачи с участием твердой фазы. Bi' включает соотношение величин β (коэффициент массоотдачи в жидкой фазе) и D_M (коэффициент внутренней диффузии (массопроводности)), характеризующих скорости внешней и внутренней диффузии; l – определяющий линейный размер (для пластины – половина толщины, для шара и цилиндра – радиус R). При $Bi \ll 1$ скорость массопередачи определяется скоростью внешней диффузии (внешнедиффузионная область), а при $Bi \rightarrow \infty$ – скоростью внутренней диффузии (внутридиффузионная область).

Аналогично для определения условия подобия скорости переноса вещества массопроводностью внутри твердой фазы введен безразмерный комплекс величин – диффузионный критерий Фурье (Fo'), являющийся критерием гомохронности (одинаковости во времени) для массопередачи:

$$\frac{D_M \tau}{l^2} = Fo' = idem. \quad (6.28)$$

При подобии процессов переноса вещества массопроводностью должно соблюдаться также геометрическое подобие, которое для одномерного потока вещества выражается симплексом геометрического подобия $\Gamma = x/\delta$, характеризующим форму и размеры частиц, где x – координата данной точки в твердом теле, δ – определяющий геометрический размер твердого тела (например, для неограниченной пластины толщиной 2δ за определяющий размер принимается половина ее толщины).

Определяемой величиной является безразмерный симплекс концентраций. В простейшем случае (одномерный поток) – обобщенное (критериальное) уравнение массопроводности имеет вид

$$\frac{X_n - \bar{X}}{X_n - y_0} = f(Fo_0, Bi, x/\beta, b), \quad (6.29)$$

где X_n , \bar{X} , y_0 – концентрация распределяемого вещества начальная и текущая в твердом теле и жидкой фазе; b – отношение суммарного объема твердых частиц к объему жидкой фазы; β – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе.

Явный вид зависимости (6.29) при условии постоянства критерия Био приведен в работе [21].

Особенность межфазового переноса с участием твердой фазы – распределение вещества непосредственно у границы раздела фаз, как пра-

вило, подчиняется линейному закону, причем молекулярная диффузия становится фактором, определяющим скорость процесса. Внутри омывающей фазы – области внешней массоотдачи – путем конвективного переноса концентрация снижается, приближаясь, как к пределу, к равновесной концентрации c_p . Поэтому в задачу исследований входит реализация эксперимента, в условиях которого возможен массоперенос, протекающий во внутридиффузионной области ($Bi \rightarrow \infty$). Для этого случая из общего уравнения (6.29) используют преобразование [21–22]:

$$\frac{y_p - \bar{y}}{X_n - y_n} = B_1 \exp(-\mu_1^2 Fo_\delta)$$

или

$$\ln \frac{y_p - \bar{y}}{X_n - y_n} = \ln B_1 - \mu_1^2 \frac{D\tau}{l^2}, \quad (6.30)$$

где для преобразованной сферической частицы с эквивалентным размером $l = R$

$$\frac{6}{\left(3b - \frac{\mu_1^2}{Bi}\right) + \mu_1^2 \left(1 - \frac{1}{Bi}\right) + 9b} = B_1, \\ \mu_1^2 \frac{D}{R^2} = \operatorname{tg} \alpha \quad (6.30a)$$

b находят из условия материального баланса $y_p - \bar{y} = b(\bar{X} - y_p)$.

Чтобы массоперенос протекал во внутридиффузионной области ($Bi \rightarrow \infty$), необходимо массообменный периодический процесс осуществлять с достаточной длительностью установления равновесия, при котором равновесная концентрация y_p извлекаемого вещества в растворе, заполняющем поры частиц твердого тела заданного размера, оставалась такой же, как в получаемом растворе, и при $\tau \rightarrow \infty$, и соответственно $Fo_\delta \rightarrow \infty$, $y_0 = y_n$.

Расписанный в (6.20)–(6.26) алгоритм традиционно применяют при изучении межфазовых процессов с участием твердой фазы; для расчета кажущихся коэффициентов диффузии D_e неправомочно применяют кинетическое уравнение для идеального процесса:

$$Y = \frac{X_\tau - X_p}{X_0 - X_p} = B \exp(-D_e \tau). \quad (6.31)$$

Поскольку экспериментально возможна организация межфазового процесса, преимущественно протекающего во внутридиффузионной обла-

сти, в настоящей работе параллельно с традиционным предлагается упрощенный алгоритм определения коэффициентов внутренней диффузии по экспоненциальному кинетическому уравнению с параметром γ (6.19)–(6.27). Для экстрактивного процесса (6.31) через концентрации примет вид

$$\frac{c_\tau - c_p}{c_0 - c_p} = B \exp(-D \tau)^\gamma, \quad (6.32)$$

где c_τ , c_0 , c_p – соответственно концентрация целевого экстрагируемого компонента в момент времени τ , начальное и равновесное (конечное) значение; D – коэффициент молекулярной диффузии; B – константа.

Как и ранее, эффективный коэффициент массопередачи реального экстракционного процесса $D^\gamma = D^*$. Тогда

$$\frac{c_\tau - c_p}{c_0 - c_p} = B \exp(-D^* \tau)^\gamma. \quad (6.33)$$

Замечательным свойством уравнений (6.32), (6.33) является возможность получения коэффициентов γ , а с ними путем логарифмирования равенств $k_c^\gamma = k_c^*$ и $D^\gamma = D^*$ – соответственно констант скоростей k_c и коэффициентов диффузии D как физических констант, несущих надежную информацию об исследуемых гетерогенных системах. Действительно, выражения $\gamma = \ln k_c^* / \ln k_c = \ln D^* / \ln D$ в виде соотношения логарифмов констант скорости и коэффициентов диффузии можно достаточно строго рассматривать как отношение работ реального и идеального массообменных процессов $RT \ln k_c^* / RT \ln k_c = RT \ln D^* / RT \ln D$, затраченного 1 моль частицами (молекулами) при их переходе в гетерогенной системе в сопредельную фазу. А это не что иное, как фактор g (GNF), определение которому было дано в гл. 1. Следовательно, в основные кинетические уравнения реальных массообменных процессов (6.32), (6.33) вместо коэффициента γ можно ставить фактор g . Тогда $k_c^g = k_c^*$, соответственно, $D_c^g = D_c^*$, а, например, (6.15) и (6.33) будут представлены как

$$\frac{X_\tau - X_p}{X_0 - X_p} = Bm \exp(-k_c^* \tau^g); \quad (6.15^*)$$

$$\frac{c_\tau - c_p}{c_0 - c_p} = B \exp(-D^* \tau^g). \quad (6.33^*)$$

Это неформальное преобразование, связанное с заменой γ на g , желательно применить и для реальных адсорбционных процессов в уравнениях (6.8), (6.11).

В качестве примера рассмотрим периодический массообменный процесс экстрагирования этанолом капиллярно-пористой бересты с целью выделения бетулина и других экстрактивных веществ (ЭВ) [26, 27]*. Береста является интересным объектом исследования со специфическими особенностями своего строения и анизотропностью свойств. Береста – наружный защитный слой коры березы, в котором содержится (водоотталкивающее) вещество бетулин, окрашивающее её ствол в белый цвет и предохраняющее от внешних воздействий. Бетулин относится к тритерпеноидам ряда лупана и является основным компонентом экстрактивных веществ коры березы. Его используют при производстве косметической и пищевой продукции; на его основе синтезируют фармпрепараты. Бетулин не растворяется в воде и хорошо растворяется в этиловом спирте и ацетилацетате.

Исходным сырьем послужила береста березы, заготовленной в окрестностях г. Архангельск, и образцы промышленной бересты с Архангельского фанерного завода. В качестве растворителя использовали 95 % этиловый спирт. Выбор экстрагента очевиден: доступность, невысокая температура кипения, широкое применение этанола в фармации и медицине. Экстракцию бетулина проводили дефлегмационным методом в аппарате Сокслета. Выделяли бетулин из экстракта путем частичной отгонки растворителя и осаждением бетулина водой (порошок светло-бежевого цвета) либо путем полной отгонки растворителя (порошок бежевого цвета) с последующей сушкой бетулина-сырца при температуре 60 °С. Качественный и количественный состав продуктов экстрагирования исследовался ранее [26, 27] на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP 2010 Plus фирмы Shimadzu с капиллярной колонкой длиной 60 м, внутренним диаметром 0,32 мм HP-5MS. Было установлено, что максимальное относительное содержание бетулина в этанольном экстракте бересты достигало 80 %, а лупеола – 29 %. Бетулин относится к тритерпеноидам ряда лупана и является основным компонентом экстрактивных веществ коры березы [23]. Его используют при производстве косметической и пищевой продукции: на его основе синтезируют фармпрепараты [29, 33].

Для проведения лабораторных исследований готовили образцы бересты с фиксированными размерами (в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях). Анизотропность бересты требует учета неравномерности направлений, по которым идет извлечение. Основным размером бересты является ее размер по толщине образца в радиальном направ-

* Лабораторный процесс организован и осуществлен сотрудниками САФУ (г. Архангельск) Третьяковым С.И., Коптеловой Е.Н., Кутаковой Н.А.

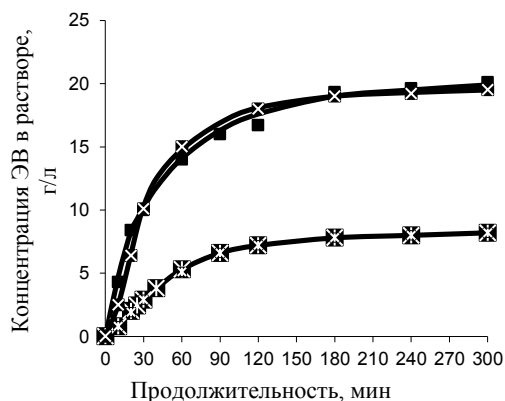
лении к оси ствола дерева. Предполагалось, что расчет по пластине не может быть принят, поскольку радиальное направление является наиболее затрудненным для диффузии. В радиальном направлении береста обладает защитными (водоотталкивающими) свойствами, поэтому диффузия в этом направлении протекает ограниченно. Расчет массообмена проводили по площади поверхности бересты с учетом свойств, которые имеет береста как изотропное тело в поперечном (тангенциальном) направлении. Сопротивление массопереносу к радиальной и продольной поверхностям заменяется равноценным увеличением пути диффузии распределяемого вещества. Экспериментально нашли, что скорость диффузии в продольном направлении в 6 раз меньше, а в радиальном – в 16 раз меньше, чем в тангенциальном направлении. Приведенный радиус частички бересты определяли из равенства

$$\frac{1}{R^2} = \frac{1}{R_1^2} + \frac{1}{(6R_2)^2} + \frac{1}{(16R_3)^2}, \quad (6.34)$$

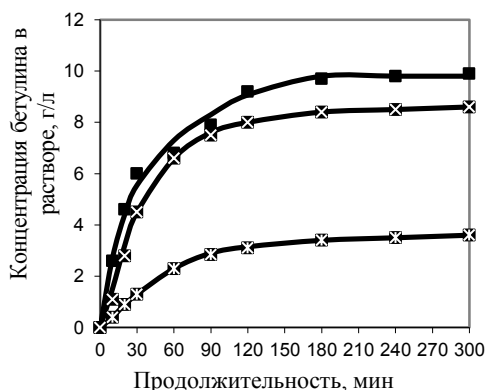
где R_1, R_2, R_3 – полудлина ребра частички в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях, м.

В лабораторном экстракторе с обратным холодильником, оборудованным перемешивающим устройством, экспериментально установлено влияние гидродинамического режима на массообмен в процессе экстрагирования бересты этиловым спиртом при температуре его кипения. Гидродинамический режим в экстракторе характеризуется величиной критерия Рейнольдса $Re = nd^2 / \nu$, где n – частота вращения мешалки; d – диаметр мешалки; ν – кинематическая вязкость экстракта. Число оборотов мешалки изменяли от 100 до 800 оборотов в минуту. Полученные результаты показали, что для модельной бересты при различной интенсивности перемешивания наблюдается одинаковая закономерность: в начальный период (до 10 мин) скорость процесса высокая и зависит от гидродинамических условий в аппарате. По мере извлечения ЭВ увеличивается рабочая длина пор и процесс массообмена полностью переходит во внутридиффузионную область. При увеличении критерия Re более 4000 массообмен лимитируется преимущественно внутренней диффузией.

Влияние величины пути диффузии исследовали в серии опытов по экстрагированию модельных образцов бересты. Было установлено (рис. 6.1), что с увеличением размеров бересты по ширине и длине (в тангенциальном направлении прямопропорционально) снижается скорость процесса и уменьшается степень извлечения ЭВ и бетулина.



a



б

Рис. 6.1. Кинетические кривые экстракции ЭВ (*a*) и бетулина (*б*) из бересты с линейными размерами частиц: ■ – $2,6 \times 2,5 \times 1,6$ мм; ☒ – $2,6 \times 7,4 \times 1,5$ мм; ▣ – $7,6 \times 2,5 \times 1,6$ мм

Согласно (6.26) при $\tau > 3600$ с зависимости $Y = \ln[(y_p - \bar{y})/(X_n - y_n)]$ от продолжительности экстракции τ для ЭВ и бетулина практически линейны. Например, для образца бересты $2,6 \times 2,5 \times 1,6$ мм по ЭС: $Y = 0,000232\tau - 2,6402$; $R^2 = 0,975$, по бетулину: $Y = 0,000202\tau - 3,5146$; $R^2 = 0,928$. Это область регулярного режима извлечения.

Расчеты проведены по традиционному алгоритму. Рассчитанные по экспериментальным данным $\mu_1 = 2,7-3,1$ и $A = 0,590-0,645$ оказались близки к теоретическим для шара ($\mu_1 = \pi$ и $A_1 = 6/\pi^2 = 0,608$) [19, 21, 22], что следовало из данных рис. 6.2. В рабочем интервале времени расхождение результатов не превышает 10 % и в целом подтверждает возможность применения традиционно рассматриваемого алгоритма для исследования кинетики экстрагирования бересты.

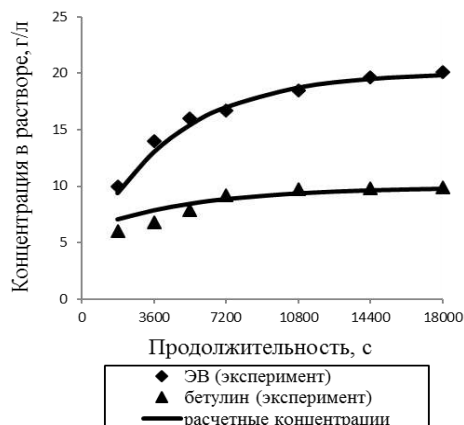


Рис. 6.2. Сравнение экспериментальных расчетных данных экстрагирования ЭВ и бетулина из бересты с линейными размерами частиц $2,6 \times 2,5 \times 1,6$ мм

Результаты экспериментов с другими образцами бересты показали аналогичные закономерности. По этому критерию следует, что модельное представление образца бересты в виде шара правомерно. Для этого случая выполнили расчет коэффициентов внутренней диффузии D_e (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Геометрические характеристики бересты и экспериментальные значения коэффициентов внутренней диффузии

Средние размеры бересты в тангенциальном, продольном и радиальном направлениях (из 100 замеров), мм	Эквивалентный радиус бересты R , м	Коэффициент внутренней диффузии $D_e \cdot 10^{11}$, м ² /с	
		ЭВ	бетулин
$2,6 \times 2,5 \times 1,6$	0,00087	1,76	1,44
$7,7 \times 2,6 \times 1,5$	0,00091	1,89	1,32
$2,6 \times 7,4 \times 1,6$	0,00224	12,00	8,96

Расчет коэффициента внутренней диффузии ЭВ и бетулина проведен из зависимости: $\ln Y^* = f(\tau)$, $Y^* = (c - c_p)/(c_n - c_p)$, где c , c_p и c_n – текущая, равновесная ($\tau \rightarrow \infty$) и начальная ($\tau = 0$) концентрации ЭВ и бетулина в бересте. Степень извлечения при экстрагировании $E = 1 - c/c_n$ рассчитывается по уравнению $E = (1 - E_1) + E_p(1 + E_1)$, где $E_p = c_p/c_n$ – равновесная (максимальная) степень извлечения для бересты заданного размера, определяемая экспериментальным путем, а

$$E_1 = \frac{c - c_p}{c_\tau - c_p} = B_1 \exp\left(\mu_1^2 - \frac{D_e}{R^2}\right). \quad (6.35)$$

Значение коэффициента внутренней диффузии D_e предлагается использовать для расчета продолжительности процесса экстрагирования бересты этиловым спиртом в промышленных условиях при заданной степени извлечения ЭВ и бетулина

$$\tau = \frac{R^2}{D_e \pi^2} \ln \frac{0,608}{E_1}. \quad (6.36)$$

Охарактеризуем экстрактивный процесс с помощью предлагаемого уравнения (6.15*) с фактором g .

Поскольку зависимости $Y = (c_\tau - c_p)/(c - c_p) = f(\tau)^g$ экспоненциальные, то значения g легко подбираются численным методом по максимальным величинам достоверности R^2 с использованием стандартных компьютерных программ в EXCEL. Расчеты коэффициентов g проведены для двух временных интервалов экстрактивного процесса: с $\tau = 0$ и до окончания процесса; с $\tau = 600$ с и до окончания процесса.

Из данных табл. 6.2 следует, что в целом процесс экстракции ЭВ и бетулина в полном временном интервале и в ограниченном (через 10 мин после начала и до конца) далек от идеальности (g меняется в широком интервале $0,9 \div 0,2$). Кроме того, судя по значениям предэкспоненциальных коэффициентов B_m в уравнениях аппроксимации для ЭВ, в качестве модельных форм частиц больше подходит «неограниченная пластина». Заметим, что экстракция ЭВ и бетулина из бересты с частицами близких линейных размеров ($2,6 \times 2,5 \times 1,6$ мм) протекает идеально, чего нельзя сказать о частицах с сильно различающимися линейными размерами.

Таблица 6.2

Уравнения аппроксимации кинетики экстракции ЭВ и бетулина из частиц бересты различного линейного размера по оптимальным величинам R^2

Образец бересты с линейными размерами частиц, мм	Уравнения аппроксимации $Y = f(\tau)^g$	
	ЭВ	Бетулин
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 0$		
$2,6 \times 2,5 \times 1,6$	$Y = 0,8574 \exp(-2E - 04 t^{0,99});$ $R^2 = 0,987$	$Y = 0,044 \exp(-0,004 t^{0,7});$ $R^2 = 0,981$
$7,7 \times 2,6 \times 1,5$	$Y = 1,0385 \exp(-0,008 \tau^{0,44});$ $R^2 = 0,938$	$Y = 0,02 \exp(-0,009 t^{0,6});$ $R^2 = 0,984$
$2,6 \times 7,4 \times 1,6$	$Y = 1,1023 \exp(-0,008 t^{0,62});$ $R^2 = 0,977$	$Y = 0,03 \exp(-0,028 t^{0,6});$ $R^2 = 0,984$
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 600$ с		
$2,6 \times 2,5 \times 1,6$	$Y = 0,8223 \exp(-2E - 04 t^{0,0});$ $R^2 = 0,986$	$Y = 0,057 \exp(-0,012 t^{0,6});$ $R^2 = 0,978$
$7,7 \times 2,6 \times 1,5$	$Y = 1,2373 \exp(-0,038 t^{0,31});$ $R^2 = 0,949$	$Y = 0,132 \exp(-0,010 t^{0,4});$ $R^2 = 0,995$
$2,6 \times 7,4 \times 1,6$	$Y = 2,5641 \exp(-0,078 t^{0,41});$ $R^2 = 0,991$	$Y = 0,03 \exp(-0,003 t^{0,5});$ $R^2 = 0,996$

По формулам (6.21) проведена оценка эффективных D^* и истинных D коэффициентов внутренней диффузии по значениям g и эффективным константам скоростей k_c^* процесса, приведенных в уравнениях аппроксимации (табл. 6.3).

Уравнения аппроксимации экспериментальных данных (табл. 6.2) доказывают, что, изменяя гидродинамические параметры гетерогенного процесса, можно создать идеальные условия для любой лимитирующей стадии его протекания. В нашем случае для внутридиффузионной области ведение процесса экстракции в гидродинамическом режиме с числом Рейнольдса более 4000 оказалось оправданным. Еще раз заметим, что

Таблица 6.3

Геометрические характеристики бересты и расчетные значения эффективных D^* и истинных D коэффициентов внутренней диффузии ЭВ для различных модельных форм частиц

Размер частиц бересты, мм	Эквивалентный размер $d/2$, мм	k	D^*	D	g
Модель: неограниченная пластина					
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 0$, с					
2,6×2,5×1,6	0,0008	0,004	1,039E – 09	1,05E – 09	0,99
7,7×2,6×1,5	0,0008	0,008	2,077E – 09	4,72E – 09	0,44
2,6×7,4×1,6	0,0008	0,008	2,077E – 09	3,35E – 09	0,62
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 600$, с					
2,6×2,5×1,6	0,0008	0,004	1,039E – 09	1,04E – 09	1
7,7×2,6×1,5	0,0008	0,038	9,867E – 09	3,18E – 08	0,31
2,6×7,4×1,6	0,0008	0,078	2,025E – 08	4,94E – 08	0,41
Модель: бесконечный цилиндр					
Размер частиц бересты, мм	Эквивалентный размер R	k	D^*	D	g
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 0$, с					
2,6×2,5×1,6	0,00087	0,004	5,235E – 10	7,48E – 10	0,7
7,7×2,6×1,5	0,00091	0,009	1,289E – 09	2,15E – 09	0,6
2,6×7,4×1,6	0,0024	0,028	2,789E – 08	4,65E – 08	0,6
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 600$, с					
2,6×2,5×1,6	0,00087	0,004	5,235E – 10	8,73E – 10	0,6
7,7×2,6×1,5	0,00091	0,038	5,441E – 09	1,36E – 08	0,4
2,6×7,4×1,6	0,0024	0,078	7,769E – 08	1,55E – 07	0,5
Модель: шар					
Размер частиц бересты, мм	Эквивалентный размер R	k	D^*	D	g
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 0$, с					
2,6×2,5×1,6	0,00087	0,004	3,071E – 10	4,39E – 10	0,7
7,7×2,6×1,5	0,00091	0,009	7,559E – 10	1,26E – 09	0,6
2,6×7,4×1,6	0,0024	0,028	1,636E – 08	2,73E – 08	0,6
Отсчет времени процесса экстракции, $\tau = 600$, с					
2,6×2,5×1,6	0,00087	0,004	3,071E – 10	5,12E – 10	0,6
7,7×2,6×1,5	0,00091	0,038	3,192E – 09	7,98E – 09	0,4
2,6×7,4×1,6	0,0024	0,078	4,557E – 08	9,11E – 08	0,5

по предлагаемому алгоритму (табл. 6.2), исходя из значений предэкспоненциального коэффициента B в уравнениях аппроксимации для ЭВ частиц бересты с близкими линейными размерами ($2,6 \times 2,5 \times 1,6$ мм), предпочтительна модель частиц в виде «неограниченных пластин, $B = 0,81$ », хотя напрашивается представление анизотропных частиц в виде «шаров, $B = 0,605$ » за счет максимального раскрытия каналов капиллярно – пористой структуры бересты, как это и было представлено в работе [27]. При этом экстракция протекает идеально ($g \cong 1$). Модельное представление частиц с различающимися линейными размерами в виде «неограниченных пластин, $B = 0,81$ » предпочтительнее, несмотря на то, что для них отклонение процесса экстракции от идеальности очень существенно: $g \cong 0,3$.

6.3. Кинетика сушки

В сравнении с процессами экстракции процессы сушки, как правило, связанные с удалением влаги из материалов самой разной природы (растительного, живого и неживого происхождения), при анализе кривых сушки $W = X = f(\tau)$ и скорости сушки $\partial X / \partial \tau = f(\tau)$, условно разбивают на два периода: *период постоянной температуры тела* – небольшой участок прогрева, достигающий критического $X_{кр}$, и *период повышающейся температуры тела* – основной участок прогрева, связанный с понижением влагосодержания X тела [16, 17]. При малой интенсивности теплообмена между теплоносителем и влажным телом первый период характеризуется отсутствием температурного градиента ($\text{grad } T = 0$), так как температура поверхности материала и его центральных слоев одинакова и равна температуре мокрого термометра. Слабо связанная и осмотическая влага макрокапилляров перемещается к поверхности тела в виде жидкости под действием градиента влагосодержания $\text{grad } X$. Во втором периоде понижение влагосодержания тела происходит по некоторой кривой, асимптотически приближающейся к равновесному с заданными внешними условиями влагосодержанию X_p . Температура поверхности повышается быстрее температуры центральных участков тела ($\text{grad } T$), растет и при приближении к равновесному влагосодержанию, достигает температуры окружающей среды. Второй период сушки характеризуется ростом температуры тела, наличием температурного градиента, непрерывным уменьшением скорости сушки (с понижением влагосодержания тела зона испарения постепенно углубляется внутрь тела); при этом влага движется к зоне испарения сначала в виде смеси воды и пара, а затем только в виде пара. Резкой границы между поверхностью испа-

рения и последующими слоями твердого тела нет. Поэтому кривые сушки, как в прочем, и кривые экстракции изменяются плавно.

На примере сушки опилок березы проиллюстрируем применимость уравнений (6.31), (6.32) для оценки кинетических параметров лабораторного процесса. В эксперименте использованы свежеприготовленные опилки окоренной березы с фракциями $0,5 \div 1,0$ мм и $1,0 \div 3,0$ мм.

Сушку опилок проводили в естественном конвективном режиме в специальном боксе с регулированием температуры $\pm 0,5$ °C при постоянных температурах 60 и 80 °C. Начальную влажность измеряли с помощью влагомера RASWAG WPS-210s, взвешивали (масса 10 г) и затем помещали слоем 1 см на латунную сетку с автоматическим взвешиванием массы ($\pm 0,001$ г) в бокс и снимали кинетическую кривую сушки. На рис. 6.3 представлены зависимости относительного влагосодержания $E = (X_t - X_p) / (X_0 - X_p)$ образцов опилок березы с фракциями $0,5 \div 1,0$ мм и $1,0 \div 3,0$ мм и относительной влажностью 68 и 72 %, соответственно, от времени изотермической сушки.

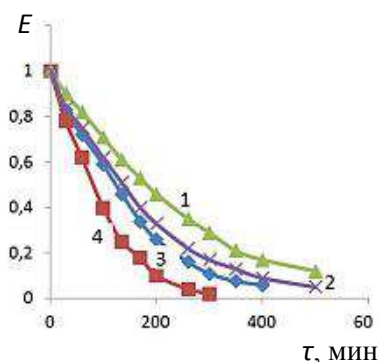


Рис. 6.3. Кинетические кривые сушки опилок березы фракций: $0,5 \div 1,0$ мм – кривые 1, 3 и $1,0 \div 3,0$ мм – кривые 2, 4 при температуре 60 °C – кривые 1, 2 и 80 °C – кривые 3, 4

В исследуемом процессе сушки опилок (табл. 6.5) сравниваются идеализированный ($g = 1$) и реальный ($g > 1$) процессы при температурах 60 и 80 °C. Для обеих фракций опилок при температуре 60 °C удаление влаги протекает относительно идеально ($g \cong 1,1$). При повышении температуры до 80 °C для фракции $0,5 \div 1,0$ мм процесс обезвоживания материала заметно отклоняется от идеальности ($g > 1,3$). К тому же, судя по величинам предэкспоненциальных коэффициентов, нельзя выбрать предпочтительную модель частиц: пластина ($B = 0,81$), цилиндр ($B = 0,692$), шар ($B = 0,608$). Однако предлагаемое уравнение (6.15), (6.15*) позволяет численным подбором величины g подогнать условную форму частиц под любую модельную форму. Выбор же оптимальной для данного процесса модели частиц легко провести по значениям g и R^2 . Результаты расчетов показывают, что для частиц фракции $0,5 \div 1,0$ мм и частиц фракции $1,0 \div 3,0$ мм однозначно оптимальной моделью является «неограниченная пластина». Обратим особое

внимание на значения g в уравнениях аппроксимации кривых сушки. Все они больше 1. Это означает, что процесс сушки протекает преимущественно по механизму диссоциации кластерных агрегатов молекул воды. Не вызывает сомнения, что и поверхностная, и связанная, и капиллярная влага древесины представляет собой кластеры (такова природа воды), образованные водородными связями, которые в процессе сушки опилок древесины распадаются до слабо ассоциированной и молекулярной влаги. Расчеты коэффициентов внутренней диффузии D^* и D легко проводятся по значениям кажущихся констант скоростей сушки, стоящих перед τ в уравнениях аппроксимации экспериментальных кинетических зависимостей с учетом коэффициентов g (табл. 6.6) по формулам $k_c^g = k_c^*$ и (6.20а, б, в).

Таблица 6.4

Уравнения аппроксимации кинетики изотермической сушки опилок березы различного фракционного состава

Температура сушки, С		Фракция 0,5÷1,0 мм	Фракция 1,0÷3,0 мм
Уравнения аппроксимации $Y = f(\tau)^g$ для произвольной формы частиц			
60		$Y^* = 1,07 \exp(-0,004 \tau^{1,0});$ $R^2 = 0,9952$	$Y^* = 1,0806 \exp(-0,006 \tau^{1,0});$ $R^2 = 0,9976$
60		$Y = 1,0129 \exp(-0,02 \tau^{1,095});$ $R^2 = 0,9966$	$Y = 1,107 \exp(-0,003 \tau^{1,107});$ $R^2 = 0,9989$
80		$Y^* = 1,2862 \exp(-0,013 \tau^{1,0});$ $R^2 = 0,9836$	$Y^* = 1,1205 \exp(-0,007 \tau^{1,0});$ $R^2 = 0,9932$
80		$Y = 0,9688 \exp(-0,001 \tau^{1,343});$ $R^2 = 0,9987$	$Y = 1,012 \exp(-0,003 \tau^{1,129});$ $R^2 = 0,9955$
Уравнения аппроксимации $Y = f(\tau)^g$ для заданных модельных форм частиц			
Модельная форма частиц	60 пласт.	$Y = 0,8108 \exp(-3E-0,4 \tau^{1,55});$ $R^2 = 0,9787$	$Y = 0,8103 \exp(-3E-0,4 \tau^{1,464});$ $R^2 = 0,9831$
	ци-линдр	$Y = 0,692 \exp(-7E-0,7 \tau^{2,397});$ $R^2 = 0,877$	$Y = 0,6917 \exp(-3E-0,5 \tau^{1,855});$ $R^2 = 0,9463$
	шар	$Y = 0,6017 \exp(-1E-0,6 \tau^{2,34});$ $R^2 = 0,8896$	$Y = 0,6016 \exp(-6E-1,0 \tau^{3,52});$ $R^2 = 0,7407$
Модельная форма частиц	80 пласт.	$Y = 0,8106 \exp(-3E-0,4 \tau^{1,653});$ $R^2 = 0,9924$	$Y = 0,8103 \exp(-2E-0,4 \tau^{1,545});$ $R^2 = 0,9734$
	ци-линдр	$Y = 0,6919 \exp(-2E-0,5 \tau^{2,0054});$ $R^2 = 0,9736$	$Y = 0,6919 \exp(-2E-0,5 \tau^{1,9703});$ $R^2 = 0,9275$
	шар	$Y = 0,6079 \exp(-3E-0,6 \tau^{2,3860});$ $R^2 = 0,9471$	$Y = 0,6077 \exp(-6E-0,7 \tau^{2,485});$ $R^2 = 0,8641$

Примечание: Y^* – идеализированный процесс (6.15а).

Таблица 6.5

Расчетные значения коэффициентов диффузии D^* , D молекул воды в изотермическом процессе сушки опилок березы различного фракционного состава произвольной модельной формы частиц (формулы (6.20а, б, в)) по значениям констант скорости k^* и g из табл. 6.4

Температура, °C	$d/2$, мм	k^*	D^*	D	g
Модельная форма частиц: неограниченная пластина					
Фракция 0,5÷1,0 мм					
60	0,0005	0,004	4,057E – 10	4,06E – 10	1
60	0,0005	0,002	2,028E – 10	1,846E – 10	1,099
80	0,0005	0,013	1,319E – 09	1,319E – 09	1
80	0,0005	0,001	1,014E – 10	7,552E – 11	1,343
Фракция 1,0÷3,0 мм					
60	0,0015	0,006	5,477E – 09	5,48E – 09	1
60	0,0015	0,003	2,738E – 09	2,474E – 09	1,107
80	0,0015	0,007	6,390E – 09	6,390E – 09	1
80	0,0015	0,003	2,738E – 09	2,426E – 09	1,129
Модельная форма частиц: бесконечный цилиндр					
Фракция 0,5÷1,0 мм					
60	0,001	0,004	6,917E – 10	6,92E – 10	1
60	0,001	0,002	3,458E – 10	3,147E – 10	1,099
80	0,001	0,013	2,248E – 09	2,248E – 09	1
80	0,001	0,001	1,729E – 10	1,288E – 10	1,343
Фракция 1,0÷3,0 мм					
60	0,003	0,006	9,338E – 09	9,34E – 09	1
60	0,003	0,003	4,669E – 09	4,218E – 09	1,107
80	0,003	0,007	1,089E – 08	1,089E – 08	1
80	0,003	0,003	4,669E – 09	4,135E – 09	1,129
Модельная форма частиц: шар					
Фракция 0,5÷1,0 мм					
60	0,001	0,004	4,057E – 10	4,06E – 10	1
60	0,001	0,002	2,028E – 10	1,846E – 10	1,099
80	0,001	0,013	1,319E – 09	1,319E – 09	1
80	0,001	0,001	1,014E – 10	7,552E – 11	1,343
Фракция 1,0÷3,0 мм					
60	0,003	0,006	5,477E – 09	5,48E – 09	1
60	0,003	0,003	2,738E – 09	2,474E – 09	1,107
80	0,003	0,007	6,390E – 09	6,390E – 09	1
80	0,003	0,003	2,738E – 09	2,426E – 09	1,129

Таблица 6.6

Расчетные значения коэффициентов диффузии D^* , D молекул воды в изотермическом процессе сушки опилок березы различного фракционного состава заданной модельной формы частиц (формулы (6.20а, б, в)) по значениям констант скорости k^* и g из табл. 6.4

$T, ^\circ\text{C}$	Модельная форма	L, R	k^*	D^*	D	g
60	Фракция 0,5÷1,0					
	Пластина	0,0005	0,0004	4,057E – 11	2,62E – 11	1,55
	Цилиндр	0,001	0,0000007	1,210E – 13	5,05E – 14	2,397
	Шар	0,001	0,06	6,085E – 09	2,6E – 09	2,34
60	Фракция 1,0÷3,0					
	Пластина	0,0015	0,0004	3,651E – 10	2,49E – 10	1,464
	Цилиндр	0,003	0,0005	7,781E – 10	4,19E – 10	1,855
	Шар	0,003	0,000001	9,128E – 13	2,59E – 13	3,52
80	Фракция 0,5÷1,0					
	Пластина	0,0005	0,0004	4,057E – 11	2,45E – 11	1,653
	Цилиндр	0,001	0,005	8,646E – 10	4,31E – 10	2,0054
	Шар	0,001	0,0006	6,085E – 11	2,55E – 11	2,386
80	Фракция 1,0÷3,0					
	Пластина	0,0015	0,004	3,651E – 09	2,36E – 09	1,545
	Цилиндр	0,003	0,005	7,781E – 09	3,95E – 09	1,9703
	Шар	0,003	0,000007	6,390E – 12	2,57E – 12	2,485

Если сравнивать процессы адсорбции, экстракции и конвективной сушки относительно компонентов древесины по критерию g , то для первых двух отклонение от идеальности вызвано преимущественно межмолекулярным притяжением ($g < 1$), природой и формой частиц дисперсного материала, а для сушки – преимущественно распадом ($g > 1$) ассоциатов влаги и также природой и формой частиц дисперсного материала.

Предложено экспоненциальное уравнение диффузионной кинетики для адсорбции, экстракции, сушки веществ из растительного сырья с параметром g , учитывающее межчастичные взаимодействия в капиллярно-пористой анизотропной структуре твердой фазы. Рассмотрены алгоритмы расчета и проведена сравнительная оценка коэффициентов молекулярной диффузии процесса экстрагирования бересты традиционным методом и с учетом межчастичных взаимодействий в системе. Рассчитаны эффективные и истинные коэффициенты диффузии процесса сушки опилок березы в модельных приближениях частиц твердой фазы в виде неограниченной пластины, бесконечного цилиндра и шара. Установлено, что в процессах

адсорбции и экстракции с участием компонентов растительного сырья отклонение от идеальности вызвано преимущественно межмолекулярным притяжением частиц, участвующих в диффузионном массопереносе ($g < 1$), в процессах конвективной – преимущественно распадом ассоциатов влаги ($g > 1$), а также природой и формой частиц дисперсного материала.

Список литературы

1. Lewis W.K. The rate of drying of solids materials // The Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 1921. V. 13, № 5. P. 427–432.
2. Page G.E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. M. Sc. Thesis, Indiana: Purdue University. USA, 1949.
3. Henderson S.M., Pabis S. Grain drying theory. I. Temperature effect on drying coefficient // Journal of Agriculture Engineering Research, 1961. V. 6. № 3. P. 169–174.
4. Thompson T.L., Peart R.M., Foster G.H. Mathematical simulation of corn drying – a new model // Transactions of the ASAE. 1968. V. 11. № 2. P. 582–586.
5. Henderson S.M. Progress in developing the thin layer drying equation // Transactions of the ASAE. 1974. V. 17. № 6. P. 1167–1172.
6. Crank J. The mathematics of diffusion (2nd ed.). London: Oxford University Press, 1975. 414 p.
7. Sharafelden Y.I., Blaisdell J.L., Hamdy M.Y. A model for ear corn drying // Transactions of the ASAE. 1980. V. 5. № 4. P. 1261–1265.
8. Midilli A., Kucuk H., Vapar Z. A new model for single-layer drying // Drying Technology. 2002. V. 20. № 7. P. 1503–1513.
9. Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В. Латеральные взаимодействия в кинетической модели адсорбции // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65, № 2. С. 453–458.
10. Макаревич Н.А., Дихтиевская Л.В. Гидрофобные взаимодействия при адсорбции олигоэфирных фторированных ПАВ на границе жидкость – газ // Там же. 1993. Т. 67, № 3. С. 542–544.
11. Афанасьев Н.И., Тельтевская С.Е., Макаревич Н.А., Парфенова Л.П. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов. Екатеринбург, 2005. 162 с.
12. Tomas K. Sherwood. Adsorption and extraction. New York, London: McGraw – Hill Book Company, 1937. 278 p.
13. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot. Transport phenomena. Wiley, 1960. 780 p.
14. Pakowski Z., Mujumdar A.S. Basic Process Calculations and Simulations in Drying // Handbook of Industrial Drying. 3rd ed. Ed. Mujumdar A.S. CRC Press, 2007. P. 54–179.
15. Kays W.M. Convective heat and mass transfer. Mac Graw-Hill, 2005. 546 p.
16. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гостехиздат, 1965.
17. Лыков А.В. Теория сушки. 2-е изд. М.: Энергия, 1968. 472 с.

18. Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Б. Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия, 1975. 333 с.
19. Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 248 с.
20. Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. М.: Колос С, 2010. 478 с.
21. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (Система твердое тело – жидкость). Л.: Химия, 1974. 256 с.
22. Романков П.Г., Курочкина М.И. Экстрагирование из твердых материалов. Л.: Химия, 1983.
23. Кислицын А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, применение // Химия древесины. 1994. № 3. С. 3–28.
24. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Левданский В.А., Судакова И.Г., Веселова О.Ф. Совершенствование методов выделения, изучение состава и свойств экстрактов березовой коры // Химия в интересах устойчивого развития, 2005. Т. 13. С. 391–400.
25. Левданский В.А. Комплексная переработка древесной коры с использованием процессов экстракции и взрывного автогидролиза: дис. ... д-ра хим. наук. Красноярск, 2006. 333 с.
26. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Определение состава этанольного экстракта бересты // Лесн. журн. 2011. № 6. С. 107–111.
27. Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Исследование кинетики массопереноса в процессе экстрагирования бересты // Лесн. журн. 2013. № 4. С. 119–128.
28. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. 9-е изд. М.: Химия, 1973.
29. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л., 1977.
30. McHugh M.A., Krukonis V.J. Supercritical fluid extraction: principles and practice. Boston, 1986.
31. Пичугин А.А., Тарасов В.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. В. 11. С. 2412.
32. Юркий В.Т. // Там же. 1995. Т. 64. В. 3. С. 237.
33. Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты: технология, стандартизация, свойства. М.: Изд. дом «Русский врач», 2004.
34. Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Третьяков С.И., Коптелова Е.Н., Кутакова Н.А. Кинетическая модель извлечения экстрактивных веществ из растительного сырья // Изв. Нац. академии наук Беларуси. Сер. хим. наук. 2014. № 2. С. 97–107.
35. Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Третьяков С.И. Экспоненциальное кинетическое уравнение адсорбции, экстракции, сушки // Химия и хим. технология, 2014. Т. 57, вып. 7. С. 108–112.
36. Макаревич Н.А., Богданович Н.И., Третьяков С.И., Коптелова Е.Н. Кинетическая модель межфазовых процессов с участием компонентов растительного сырья // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 251–262.

ПОВЕРХНОСТНАЯ СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ КАК МЕРА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ НЕКОТОРЫХ МЕЖФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

В термодинамике Гиббса особая роль отведена удельной поверхностной свободной энергии $\sigma = \Delta G/\Delta s$ [1, 2]. Примечательно, что на границе «жидкость – газ» эту энергию легко измерить доступными для экспериментатора методами: по форме капли жидкости или газового пузырька, максимальному давлению в газовом пузырьке, отрыву кольца или пластины от межфазной границы, движущейся струе и др. [3]. Информация, получаемая этими методами, очень разнообразна.

Величина σ является основной энергетической характеристикой поверхности раздела фаз. Вызвана она некомпенсированностью взаимодействий молекул и ионов граничащих фаз. Чем больше это взаимодействие, тем меньше σ , вплоть до исчезновения границы раздела ($\sigma = 0$), и чем меньше взаимодействие, тем больше σ . Искусственная гидрофобизация твердой поверхности – процесс не самопроизвольный, требующий затраты энергии.

В системе СИ σ для двухфазных границ обычно выражают в мДж/м², для трехфазных – в мН/м, тогда значения σ совпадают со значениями, измеренными в системе СГС (эрг/см²) и (дин/см). В трехфазных системах поверхностное натяжение создает силы, направленные по нормали к линии соприкосновения трех фаз и касательно к двухфазной границе раздела у периметра их соприкосновения.

В настоящей главе делаются попытки расширить экспериментальные и информационные возможности метода поверхностного натяжения и распространить удельную поверхностную свободную энергию как прямую измеряемую термодинамическую характеристику в сочетании с другими физико-химическими свойствами на исследование механизмов действия поверхностно-активных реагентов, применяемых при флотации, а также в химическом анализе.

7.1. Основные движущие термодинамические факторы флотационного процесса

Флотация является самым распространенным методом обогащения полезных ископаемых, а пенная флотация и пенная сепарация – основной разновидностью этого метода [7–9]. Флотационное разделение водорастворимых минералов, к которому, прежде всего, относится разделение сильвинитов, имеет свои специфические особенности, связанные с электролитной природой так называемых оборотных растворов (пульп). Несмотря на то, что процесс пенной флотации применяется в промышленности более 100 лет, а промышленное разделение сильвинитов около 80 лет, до сих пор у исследователей этого процесса нет единодушного мнения по ряду важнейших аспектов механизма действия различных реагентов и даже в отношении природы сил, удерживающих минеральные частицы на газовых пузырьках. Огромный вклад в изучение этого очень сложного по природе процесса внесли отечественные школы П.А. Ребиндера, А.Н. Фрумкина, Б.Н. Кобанова, И.Н. Плаксина, С.И. Митрофанова, О.С. Богданова, В.И. Мелик-Гайказяна, В.И. Классена, И.Д. Каковского, М.А. Эйгелеса, В.А. Чантурия, Л.М. Соложенкина, А.К. Лившица, В.А. Глембоцкого, Х.М. Александровича, Н.Н. Тетериной и др., а также школы зарубежных ученых – Н. Ленгмюра, А.М. Годена, А.Ф. Таггарта, Я.В. Уорка и др.

Острые дискуссии, протекавшие в 70–90 гг. прошлого столетия среди исследователей теории флотационных процессов по инициативе В.И. Мелик-Гайказяна, О.С. Богданова, В.И. Классена и других, принесли свои плоды. В литературе появилось множество публикаций, посвященных вопросам теории флотации. В первую очередь следует выделить коллективную монографию [8], в которой собраны и обобщены достижения в области теории флотации на тот период, включая пенную сепарацию и ионную флотацию. Опубликованные работы В.И. Мелик-Гайказяна [14–25] и монографии [10] привели ведущие советские школы в сфере флотационного обогащения руд к относительному пониманию того, что в основе исследования механизма флотационного процесса заложены фундаментальные законы капиллярной физики. К ним относятся следующие основные уравнения капиллярной физики:

1. Формула поверхностного натяжения;
2. Первый закон капиллярности или закон Лапласа (1806 г.);
3. Уравнение Лапласа (1806 г.);
4. Второй закон капиллярности или закон Юнга (1805 г.);
5. Уравнение Гаусса для кривизны поверхности (1827 г.);
6. Уравнение Кельвина–Томсона (1871 г.);

7. Уравнение Валентинера (1914 г.);
8. Условие флотационного равновесия Ребиндера (1928 г.);
9. Уравнения Фрумкина – Кабанова и Уорка (1933 г.);
10. Уравнение Мелик-Гайказяна для контура пузырька, деформированного растягивающей внешней силой – УКДП (1972 г.).

В первую очередь это классические законы Лапласа и Юнга, а также уравнение Лапласа, результаты численного решения которого служат основой для решения практических задач пенной флотации [4, 12–25]. Однако понимание и использование первого (Пьер Симон Лаплас) и второго (Томас Юнг) законов капиллярности в условиях реальной флотации, как и в любых других межфазных процессах, требует учета ряда факторов. Так, в динамических условиях пенной флотации инерционные силы f , действующие в местах завихрений в потоках пульпы, отрывают прилипшие к газовым пузырькам частицы минерала, вытягивая поверхности пузырьков у периметра их контакта с частицей, что приводит к локальному росту σ на кольцевом участке поверхности пузырька, что влечет за собой выгибание поверхности пузырька и рост угла контакта θ (к явному отклонению от классических законов капиллярности). Одновременное увеличение σ и θ приводит к многократному временному упрочнению контакта у системы «частица – пузырек».

Закон Лапласа связывает кривизну поверхности жидкости (пузырька) и поверхностное натяжение σ на ней с величиной капиллярного давления P_k , создаваемого этой поверхностью в газовом пузырьке:

$$P_k = \sigma \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{\rho} \right), \quad (7.1)$$

где R и ρ – главные радиусы кривизны в выбранной точке поверхности (ρ – больший радиус, лежащий в плоскости чертежа, а R – в плоскости, нормальной к ней).

Закон Юнга [27] выражает условие равновесия трех направленных сил, являющихся векторами поверхностного натяжения на трехфазной границе раздела «газ – жидкость – твердое тело»:

$$\sigma_{т-г} = \sigma_{т-ж} + \sigma_{ж-г} \cos \theta_p, \quad (7.2)$$

где θ_p – равновесный краевой угол смачивания.

Оба закона верны только для идеальных систем, находящихся в устойчивом равновесии. Это можно сказать и об уравнении Фрумкина, отличающимся от уравнения Юнга тем, что оно получено для деформиру-

емой подвижной поверхности и проверено на особо чистой поверхности ртути [12–13, 27]:

$$\sigma_{m-g} = \sigma_{m-jc} + \sigma_{jc-g} \cos \theta_p + \frac{(\sigma_{jc-g} \sin \theta_p)^2}{2(\sigma_{m-jc} + \sigma_{jc-g} + \cos \theta_p)}, \quad (7.2a)$$

где θ_p – равновесный краевой угол смачивания, удовлетворяющий закону Юнга, не зависящий от размера и взаимного расположения фаз. Отклонение от θ_p в реальных системах отчасти может быть учтено по соотношению Ребиндера (7.5), учитывающего гистерезис смачивания, с помощью таблиц Башфорта и Адамса [4], Сагдена [3] или значительно расширенным таблицам Мелик-Гайказяна [14] по геометрическому контуру газового пузырька (капли жидкости), посаженного на реальную твердую подложку (либо находящегося в висячем состоянии).

Что касается термодинамического аспекта элементарного флотационного акта, то его суть сводится к следующему: при закреплении твердой минеральной частицы на газовом пузырьке с площадью контакта ΔS свободная энергия системы ΔG будет определяться согласно Дюпре [27]:

$$\Delta G = (\sigma_{m-g} - \sigma_{m-jc} - \sigma_{jc-g})\Delta S, \quad (7.3)$$

где σ_{m-g} , σ_{m-jc} , σ_{jc-g} – поверхностное натяжение на границах «твердое тело – газ», «твердое тело – жидкость», «жидкость – газ» соответственно.

С учетом (7.2) уравнение (7.3) примет вид

$$\Delta G = -\sigma_{jc-g}(1 - \cos \theta_p), \quad (7.3a)$$

из которого следует, что энергия трехфазной системы «флотируемая минеральная частица (пульпа) – газ», а следовательно, и флотируемость в самом общем случае зависят от трех основных факторов: удельной свободной поверхностной энергии σ_{jc-g} , природы поверхности, обеспечивающей смачиваемость поверхности (θ_p), площади контакта ΔS , образованной периметром закрепления флотируемой частицы на газовом пузырьке.

Через силовые параметры условие равновесного закрепления минеральной частицы на свободном газовом пузырьке определяется соотношением

$$F_1 = F_2 + F_3. \quad (7.4)$$

Здесь $F_1 = \pi d \sigma_{jc-g} \cdot \sin \theta$ – капиллярная сила прилипания; $F_2 = (\pi d^{2/4}) \sigma (1/R - 1/\rho)$ – капиллярная сила отрыва; $F_3 = V(\rho_m - \rho_g)g$ – архимедова сила (d – диаметр трехфазного контакта; R и ρ – первый и второй главные радиусы кривизны поверхности деформированного газового пузырька у периметра его контакта с частицей).

Поскольку пузырек имеет форму фигуры вращения, то величина R (рис. 7.1, *a*) равна расстоянию по нормали от поверхности пузырька у периметра его контакта до оси вращения, ρ_m и ρ_z – плотности твердой частицы и газа; V – объем частицы; q – ускорение силы тяжести; θ – краевой угол, связанный с θ_p соотношением Ребиндера [8],

$$\cos \theta = \cos \theta_p + h, \quad (7.5)$$

$h = f_z/\sigma_{ж-г}$ – гистерезис смачивания; f_z – дополнительная сила, препятствующая трехфазному периметру контакта достижения равновесия. Простейшие преобразования для F_2 приводят к одной из разновидностей уравнения Фрумкина – Кабанова [11]:

$$\pi d \sigma_{ж-г} \sin \theta = V \delta q + \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) \left(\frac{2 \sigma_{ж-г}}{b - H \delta q} \right), \quad (7.6)$$

где H – высота пузырька; b – радиус кривизны пузырька в куполе (в точке, лежащей на оси симметрии $b = \rho = R$); $\delta = \rho_{ж} - \rho_z$ – разность плотностей жидкости и газа. Параметры H и b определяются по геометрическому контуру газового пузырька с привлечением таблиц авторов [3, 4, 14].

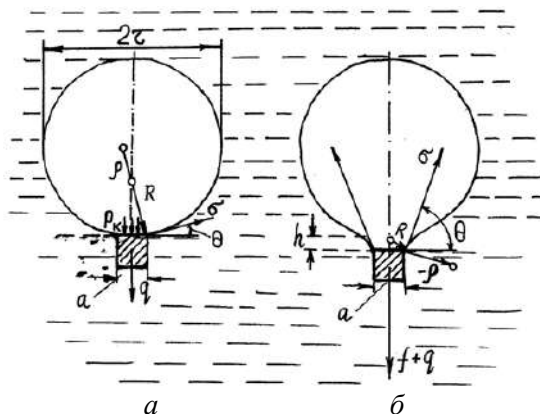


Рис. 7.1. Схемы, поясняющие капиллярный механизм упрочнения между газовым пузырьком и частицей

Для систем «частица – газовый пузырек», движущихся с ускорением, т. е. в динамических условиях пенной флотации, в правой части уравнения (7.4) добавляется ньютоновская сила $f = ma$ (m – масса минеральной частицы, a – ее ускорение). Эта сила вызывает локальные изменения величин поверхностного натяжения вблизи трехфазного контакта и создает дополнительную прочность закрепления частиц на газовом пузырьке. Детально этот вопрос рассматривается в ряде публикаций В.И. Мелик-Гайказяна [15–18, 27]. Мы выделим основные следствия уравнений (7.3)–(7.6), на которых должен базироваться принцип подбора эффективных флотореагентов: чем гидрофобнее поверхность минеральных частиц, тем

лучше они флотируют (обратное утверждение неверно); упрочнение контакта «пузырек – частица» происходит при наличии оптимальной депрессии поверхностного натяжения на границе «жидкость – газ»; механизм протекающих при флотации процессов должен оцениваться с учетом действия капиллярных сил (капиллярный механизм) и гистерезиса смачивания (гистерезисный механизм).

В задачу флотореагентов входит обеспечение селективного и прочного закрепления флотируемых частиц на газовых пузырьках. Традиционно исследование флотационного процесса проходило по пути установления связи между физико-химическими свойствами реагентов и свойствами поверхности минералов. Однако не менее важно рассмотрение фундаментальных процессов, протекающих на границе «жидкость – газ». Эта проблема решается при построении капиллярной модели действия собирателей аполярных реагентов (масел) и вспенивателей. Предпосылками для развития капиллярного механизма действия флотореагентов послужили ранние работы А. Покельс (1891 г.) и развитые позднее Релеем.

Оценивать величину неравновесности поверхностного натяжения на границе «жидкость – газ» предложил В.И. Мелик-Гайказян [18] на основе эмпирического соотношения Таггарта и Годена [7], полученного в результате широкого обобщения промышленных флотационных процессов.

Параметры H и b определяются по геометрическому контуру газового пузырька (капли жидкости), посаженного на реальную твердую подложку (либо в висязем состоянии), с привлечением таблиц Башфорта и Адамса [3], Сагдена [4] или значительно расширенным таблицам Мелик-Гайказяна [14, 27];

$$d = k\Delta\sigma^m; \quad (7.7)$$

здесь d – диаметр флотируемых частиц, $\Delta\sigma$ – депрессия поверхностного натяжения, k и m – постоянные, полученные из линейной логарифмической формы уравнения (7.7). Вокруг этого соотношения в семидесятые годы развернулась дискуссия, суть которой сводилась к вопросу, можно ли подбирать реагенты-пенообразователи и аполярные реагенты по их способности понижать величину поверхностного натяжения. К сожалению, эту дискуссию следовало рассматривать как недоразумение, так как одни авторы (а их было большинство) под $\Delta\sigma$ понимали снижение σ растворов с участием поверхностно-активных реагентов, т. е. поверхностную активность [5], другие [8] – разность между статическими и динамическими значениями поверхностного натяжения. Сами авторы эмпирического выражения (7.7) имели в виду именно разность между статическими и динамическими величинами σ .

7.1.1. Поверхностное натяжение как метод исследования неравновесности межфазных взаимодействий при флотации сильвинитов

Согласно капиллярному механизму действия флотореагентов, вытекающему в одном из следствий уравнения (7.6) [10], упрочнения контакта «пузырек – частица» возможны лишь при наличии неравновесных состояний участков поверхности, приводящих к локальному росту поверхностного натяжения $\sigma_{ж-г}$. А это как раз возможно в динамических условиях флотационного процесса. Значит, общим условием упрочнения контакта «частица – пузырек», с одной стороны, является предварительное снижение поверхностного натяжения на границе «пузырек – пульпа» (достигается сочетанием реагентов «собиратель – дополнительный собиратель – вспениватель»), а с другой – действие на частицу отрывающих динамических сил, резко увеличивающих поверхностное натяжение на вытянутом кольцевом участке поверхности пузырька у периметра его контакта с твердой частицей с одновременным ростом краевого угла θ . Локальный рост σ был обнаружен в 1972 г. экспериментально [20], а увеличение θ наблюдается не под действием гистерезиса смачивания (7.5), как это может показаться, а под влиянием капиллярных сил в соответствии с I законом капиллярности:

$$\rho = \delta^1 \left(\frac{1}{R^1} + \frac{1}{\rho^1} \right) = \delta'' \left(\frac{1}{R''} + \frac{1}{\rho''} \right). \quad (7.8)$$

Кривизна поверхности у периметра контакта должна уменьшаться, а радиусы кривизны возрастая (рис. 7.1). Радиус кривизны в меридиальном сечении пузырька R может уменьшаться, а радиус кривизны ρ может резко возрасти для компенсации роста σ и даже стать отрицательным. Одновременное увеличение σ и угла θ будет компенсировать дополнительную отрывающую силу f инерционную, т. е.

$$F_1' = F_2 + F_3 + f. \quad (7.9)$$

А сама величина упрочнения контакта

$$f = F_1 - F_2 = \pi d(\sigma' \sin \theta' - \sigma \sin \theta) \quad (7.10)$$

будет пропорциональна разности поверхностных натяжений на деформированной и недеформированной поверхностях пузырька. Таким образом, из эмпирической зависимости (7.7) и из теории капиллярного механизма следует, что подбор реагентов можно вести по разности значений поверхностного натяжения растворов индивидуальных реагентов и их сочетаний, измеренных в статических и динамических условиях. Чем больше понижено σ

флотационных пульп в начале флотации, тем большей будет и разность $\Delta\sigma$ между статическим и динамическим поверхностным натяжением.

В наших исследованиях измерения σ проводили двумя методами: по максимальному давлению в газовом пузырьке и методом Вильгельми [3]. Измерены поверхностные натяжения водных и водно-солевых растворов алифатических аминов (собирателей сильвиновых частиц) (рис. 7.2), также водных и водно-солевых растворов пенообразователей с товарным названием Т-66 (рис. 7.3) и аполярного реагента с товарным названием ФАК-81 с аминами C_9-C_{25} в соотношении 10:1 (рис. 7.4).

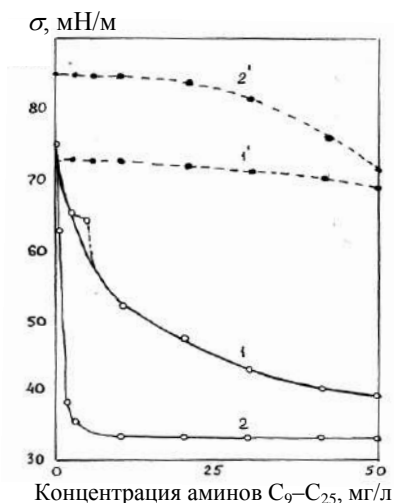


Рис. 7.2. Результаты измерения поверхностного натяжения водных (1) и солевых (2) растворов дистиллированных аминов C_9-C_{25} методом отрыва пластины (1, 2) и максимального давления газа в пузырьке (1', 2')

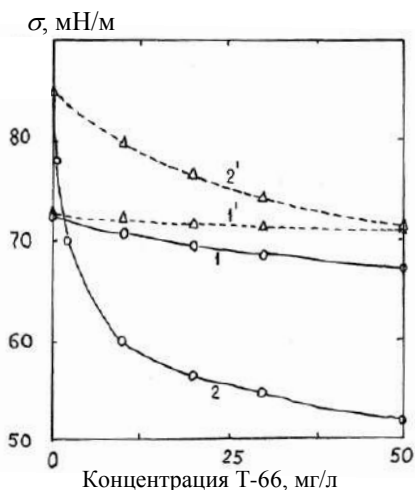


Рис. 7.3. Зависимость поверхностного натяжения водных (1) и солевых (2) растворов от концентрации Т-66 при изменениях методом отрыва пластины (1, 2) и методом максимального давления (1', 2')

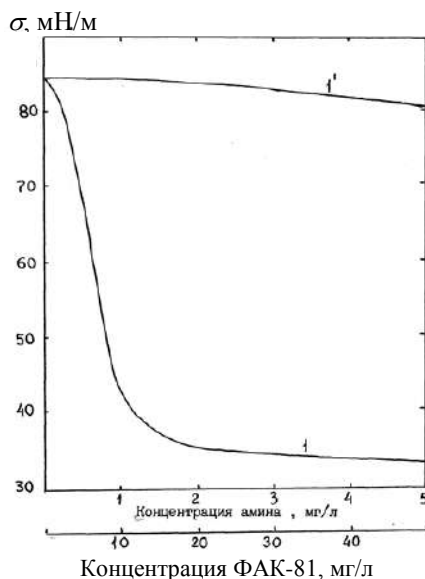


Рис. 7.4. Результаты измерения поверхностного натяжения солевых растворов при добавлении различных концентраций эмульсии аминов C_9-C_{25} с ФАК-81 (в соотношении 10:1) методом отрыва пластины (1) и максимального давления газа в пузырьке (1')

Из данных рис. 7.2–7.4 следует, что значения σ , полученные методом максимального давления газа в пузырьке, значительно выше значений, получаемых методом Вильгельми. Дистиллированные амины и их эмульсии с ФАК-81 понижают поверхностное натяжение растворов в значительно большей степени, чем пенообразователи (до 40 мН/м). В водно-солевых растворах поверхностная активность вспенивателя Т-66 и дистиллированных аминов повышается за счет их пониженной растворимости. В подтверждение наблюдаемых депрессий $\Delta\sigma$ в лабораторных условиях дополнительно была проведена серия экспериментов по измерению поверхностного натяжения флотационных пульп.

Пробы жидкой фазы отбирались на флотофабрике п.о. «Уралкалий» (Россия). Для наглядности на рис. 7.5 показаны точки отбора проб, а в табл. 7.1 средние значения $\sigma_{ср}$, измеренные методом максимального давления и методом Вильгельми. Из приведенных результатов следует, что и во флотационных пульпах статическое поверхностное натяжение понижено, особенно в питании мелкозернистой флотации и пенной сепарации на 20–40 мН/м. Таким образом, один из элементов капиллярного механизма действия реагентов (7.6), (7.7), т. е. необходимость предварительного понижения σ пульп получает экспериментальное подтверждение. Подтверждением сказанному является и явная корреляционная зависимость между $\Delta\sigma$ и выходом (степенью извлечения) γ сильвиновых частиц в концентрат (рис. 7.6) при 2-минутной флотации сильвина в беспенном аппарате конструкции Мелик-Гайказяна из плекса, позволяющей вести флотацию из турбулентной среды [21, 41], т. е. моделирующей промышленный процесс пенной флотации.

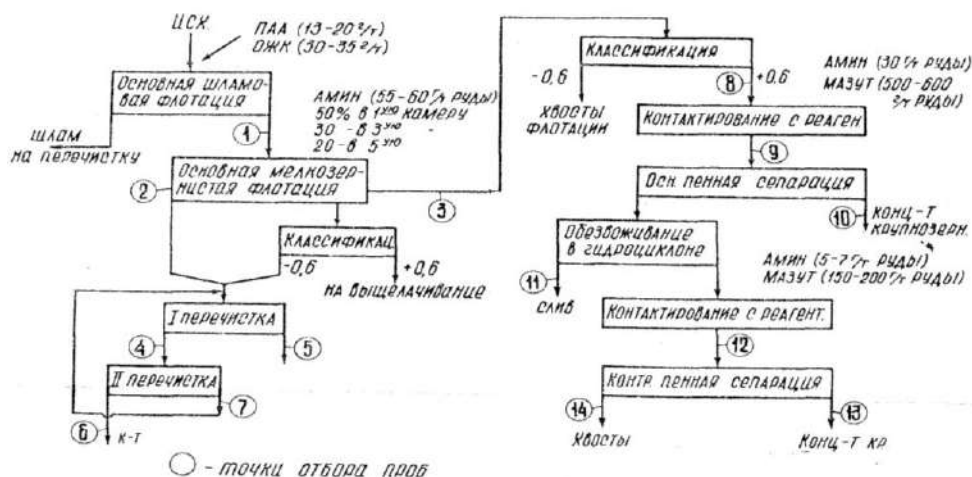


Рис. 7.5. Технологическая схема флотации 4-й секции фабрики БКРУ-3 п.о. «Уралкалий» с обозначением точек отбора проб

Таблица 7.1

Значения поверхностного натяжения флотационных пульп в различных точках процесса

Точка отбора проб	Значения σ , мН/м	
	Метод отрыва пластины $\sigma_{ср}$ из n проб	Метод максимального давления $\sigma_{ср}$ из n проб
1. Камерный продукт шламовой флотации	80,5 $n = 8$	80,9 $n = 9$
2. Питание мелкозернистой флотации	44,9 $n = 19$	76,1 $n = 15$
3. Хвосты мелкозернистой флотации	74,9 $n = 19$	79,4 $n = 15$
4. Концентрат 1-й перерешетки	47,4 $n = 7$	71,4 $n = 8$
5. Промпродукт 1-й перерешетки	75,1 $n = 7$	77,7 $n = 8$
6. Концентрат 2-й перерешетки	47,7 $n = 7$	75,7 $n = 8$
7. Промпродукт 2-й перерешетки	70,6 $n = 7$	77,0 $n = 7$
8. Исходный на пенную сепарацию (до обр. реаг.)	75,8 $n = 8$	79,7 $n = 9$
9. Питание основной пенной сепарации	56,8 $n = 19$	78,5 $n = 17$
10. Концентрат основной пенной сепарации	51,0 $n = 19$	76,6 $n = 16$
11. Хвосты основной пенной сепарации	70,3 $n = 19$	79,6 $n = 16$
12. Питание контрольной пенной сепарации	51,8 $n = 8$	77,8 $n = 10$
13. Концентрат контрольной пенной сепарации	48,4 $n = 8$	75,2 $n = 9$
14. Хвосты контрольной пенной сепарации	69,9 $n = 8$	79,6 $n = 9$

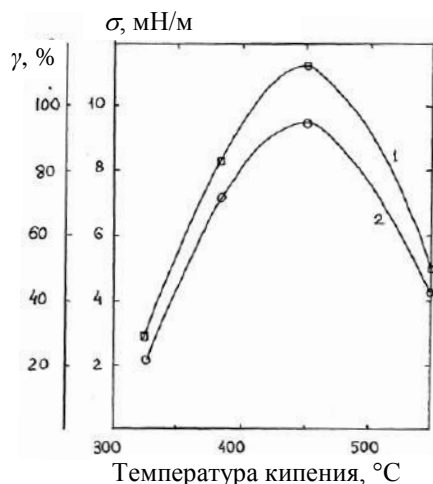


Рис. 7.6. Результаты определения разности статического и динамического поверхностного натяжения при увеличении поверхности на 20 % (концентрация реагента на поверхности $(1,9-2,0) \cdot 10^{-7}$ мг/м²) (1) и 2-минутной флотации силвина в беспенном аппарате (2) для различных температурных фракций нефтепродуктов в смеси с аминами в соотношении 10:1

7.1.2. Оценка смачиваемости поверхности минеральных частиц по силам их отрыва от пузырьков

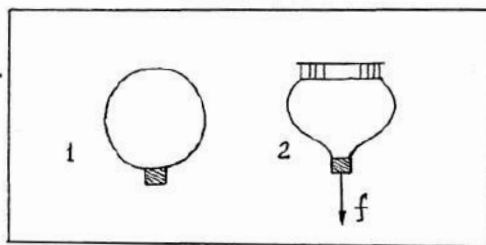
Как отмечалось, из (7.4)–(7.6) вытекает важнейшее термодинамическое условие закрепления флотируемой частицы на газовом пузырьке – ее смачиваемость, определяемая степенью гидрофобности поверхности. Из уравнения (7.4) следует, что экспериментальное определение краевого угла смачивания по величине силы прилипания принципиально возможно при условии равенства сил F_1 и F_2 . А это возможно, если исключить действие на газовый пузырек архимедовой силы.

На рис. 7.7 изображены частицы, закрепившиеся на свободном пузырьке и на пузырьке, посаженном в углублении неподвижной державки. В последнем случае сила отрыва F_3 , обусловленная архимедовой силой пузырька, не действует на границе прилипания, а компенсируется деформацией опоры державки, и баланс сил, действующих вдоль границы «отрыватель – пузырек», записывается в виде

$$f = F_1 - F_2. \quad (7.11)$$

Из уравнения следует, что снижение σ не должно приводить к изменениям величины f , так как при этом в равной степени уменьшаются силы F_1 и F_2 . Это положение подтверждено экспериментально в работах [25, 49].

Рис. 7.7. Схема, поясняющая методику измерения сил отрыва (прилипания) минеральной частицы от газового пузырька



Измерения в статических условиях сил отрыва от пузырька поверхности ртути, смачиваемость которой варьировалась изменением поляризации, показали [25], что между силой отрыва f и равновесным краевым углом смачивания θ_p имеется прямая корреляция, т. е. измеряя силы отрыва в условиях, моделирующих флотационные, можно оценивать изменения в смачиваемости поверхности под влиянием различных факторов.

При измерении сил отрыва в динамических условиях, когда сила возрастает с различной скоростью, возможно изучение влияния реагентов на локальный рост поверхностного натяжения на растягиваемой поверхности пузырька [25].

В наших исследованиях измерения сил отрыва минеральных частиц пузырьков воздуха осуществлялись в условиях, моделирующих флотационные, т. е. в условиях, когда сила отрыва, обусловленная архимедовой силой пузырька, не участвовала в измерениях, а периметр отрываемой частицы был ограничен. Измерения проводились в статических условиях с целью изучения влияния реагентов, применяемых при флотации сильвина (аминов, спиртов, пенообразователя Т-66, аполярных реагентов), на изменение смачиваемости поверхности.

Схема установки для измерения сил отрыва частиц сильвина от пузырьков воздуха по методике В.И. Мелик-Гайказяна представлена на рис. 7.8.

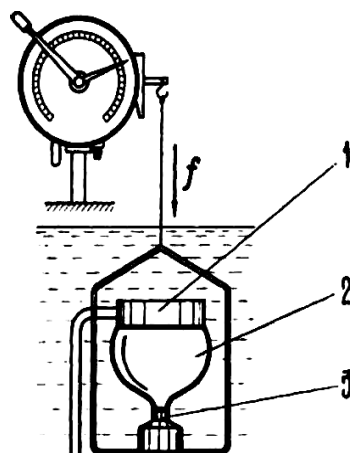


Рис. 7.8. Схема установки для измерения сил f отрыва частиц сильвина (3) от пузырьков воздуха (2) в условиях, моделирующих процесс пенной флотации, в отсутствии архимедовой силы пузырька, компенсированной упругостью державки (1)

Нестандартность выбранной методики измерений сил отрыва требует пояснений. В кювету из органического стекла – плекса (для исключения адсорбции алифатических аминов на стенках сосуда), заполненную насыщенным водным раствором сильвинита, на неподвижной державке с небольшим углублением помещается воздушный пузырек. Минеральная частица сильвина (KCl) закрепляется в специальном гнезде на подвижной рамке, например из полипропилена, подвешенной на тонкой нити к рычагу торсионных весов. Поворачивая ручку весов по часовой стрелке и уменьшая действие пружины весов, увеличиваем силу f до отрыва частицы 3 от пузырька 2.

Перемешивание раствора в кювете производится с помощью шнека, подключенного к микроэлектродвигателю. Измерения проводятся в условиях термостатирования. Частицы можно обрабатывать флотореагентами как предварительно, до помещения в кювету, так и непосредственно в кювете.

Измерения силы отрыва отдельных частиц сальвина при агитации их с возрастающими количествами солянокислого октадециламина приведены на рис. 7.9.

С увеличением концентрации амина сила отрыва сначала растет, достигает максимума и затем уменьшается, что свидетельствует о гидрофиллизации частиц сальвина избыточным расходом амина вследствие образования полислоного покрытия.

Для сопоставления результатов флотационных опытов и измерений сил отрыва были также проведены опыты по контактированию частиц узкого класса крупности (1,6–1,8 мм) с солянокислыми дистиллированными алифатическими аминами C_{17} – C_{20} в плексигласовом стаканчике при $T : Ж = 1 : 2$. После агитации из 5-граммовой навески отбирались 20 примерно одинаковых частиц, переносились в кювету с насыщенным по KCl и $NaCl$ раствору. Производился отрыв их от пузырьков объемом $0,04 \text{ см}^3$ и вычислялось среднее значение f .

Результаты измерения f (кривая 1) и лабораторных флотационных опытов в беспенном аппарате из плекса, изготовленном по технологии В.И. Мелик-Гайказяна [21, 41], для времени флотации 1 мин (кривая 2) приведены на рис. 7.10. Наблюдается полная корреляция между выходом сальвина в концентрат в беспенном аппарате и изменением смачиваемости поверхности сальвина.

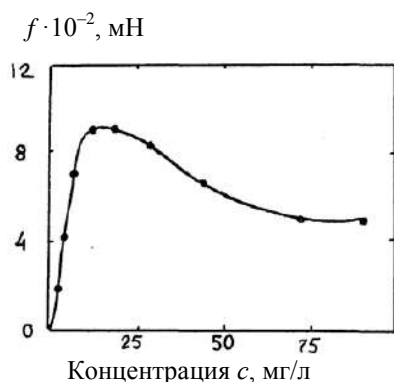


Рис. 7.9. Влияние концентрации амина на изменение силы отрыва f частиц сальвина от пузырьков воздуха

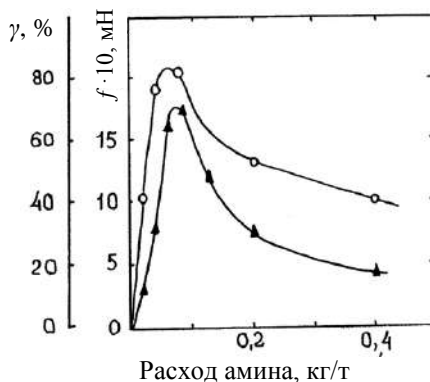


Рис. 7.10. Результаты измерения сил отрыва f частиц сальвина от пузырьков воздуха (1 — \blacktriangle) и флотационных опытов в беспенном аппарате (2 — \circ) при различных расходах амина C_9 – C_{25}

В этом же методическом ключе исследовано и действие пенообразователей. Положительное действие пенообразователей на флотацию, проявляющееся в увеличении крупности флотируемых частиц, сокращении

расхода собирателя, принято объяснять их собирательными свойствами. Согласно распространенной гипотезе Лейя и Шульмана [28, 29], молекулы пенообразователя соадсорбируются на твердой поверхности с молекулами собирателя (см. рис. 7.13, б), повышая степень ее гидрофобности.

Экспериментально установлено, что при флотации сильвинитовых руд введение пенообразователей способствует повышению устойчивости и уменьшению размера мицелл аминов в растворах [31–33, 38]. Полагают, что уменьшение размеров мицелл амина способствует повышению гидрофобности поверхности сильвина за счет более равномерного покрытия ее собирателем.

Исследование влияния пенообразователей на процесс смачиваемости флотации сильвина проводилось с использованием методов постановки флотоопытов в пенном и беспенном аппаратах, а также измерением сил отрыва частиц сильвина от пузырьков воздуха.

На рис. 7.11, а показаны результаты флотоопытов, проведенных с 50-граммовыми навесками сильвина класса 0,25–0,5 мм. Кривая 1 в виде сплошной линии иллюстрирует увеличение флотируемости частиц с ростом расхода октадециламина. Кривая 2, ответвляющаяся от кривой 1 и проведенная пунктиром, поясняет влияние н-амилового спирта (пенообразователя) на изменение флотируемости сильвина. Так, при малых добавках спирта к постоянному расходу собирателя, отвечающему абсциссе точки ответвления кривой 2, наблюдается рост выхода концентрата, который затем падает при увеличении расхода спирта.

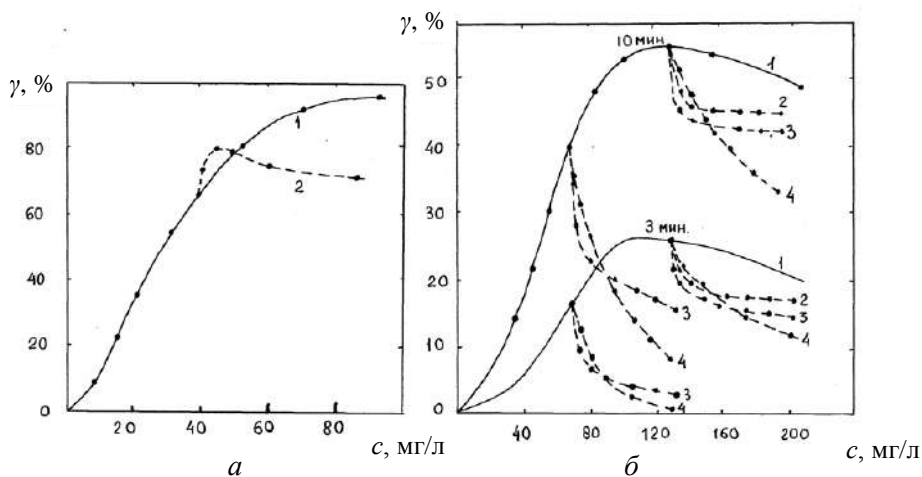


Рис. 7.11. Результаты опытов: а – пенной флотации сильвина класса 0,5–0,25 мм октадециламином (1) и октадециламином с добавлением возрастающих количеств н-амилового спирта (2); б – 3- и 10-минутной флотации сильвина в беспенном аппарате октадециламином (1) с добавками н-бутилового (2), н-амилового (3) спиртов и Т-66 (4)

На рис. 7.11, б показаны результаты флотации сальвина этого же класса крупности, полученные в беспенном аппарате при 3- и 10-минутной флотации. В беспенных аппаратах, как известно, изучаются преимущественно собирательные свойства реагентов. Как и в пенном аппарате, сплошными линиями 1 проведены кривые $\gamma(c)$, иллюстрирующие рост флотируемости сальвина с увеличением расхода октадециламина. Добавление в раствор одного из пенообразователей – бутилового, амилового спиртов или Т-66 (кривые 2, 3, 4, соответственно) – резко снижает флотируемость сальвина. Это снижение тем значительнее, чем меньшим оказывается расход собирателя и больше поверхностная активность пенообразователя: добавление спиртов при расходе амина 70 мг/л приводит к большему снижению выхода концентрата, чем при расходе амина 130 мг/л; амиловый спирт в большей степени снижает выход концентрата, чем бутиловый.

Гидрофилизация поверхности частиц сальвина молекулами пенообразователя подтверждается измерениями сил отрыва f (рис. 7.12), величина которых повышается с ростом расхода октадециламина (кривая 1) и падает с увеличением количеств спирта, поданных в раствор (пунктирные кривые 2).

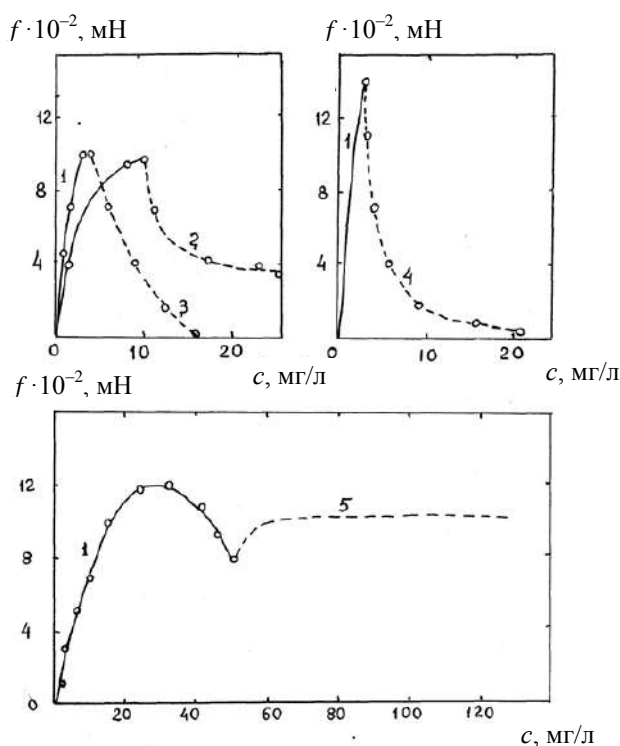


Рис. 7.12. Результаты измерения сил отрыва f частиц сальвина от пузырьков воздуха в присутствии октадециламина (1 – сплошные линии), *n*-бутилового (2), *n*-амилового (3), спиртов и Т-66 (4), а также нормального углеводорода – пентадекана (5)

Полученные результаты позволяют изобразить характер соадсорбции ионов собирателя и молекул пенообразователя схемой, изображенной на рис. 7.13, а.

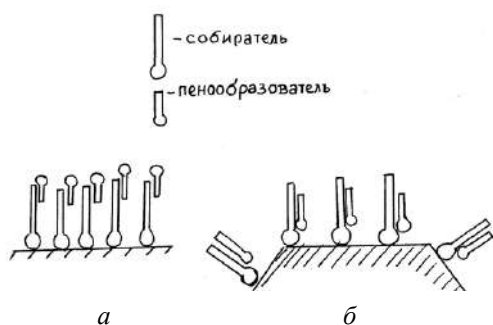


Рис. 7.13. Схема адсорбции молекул собирателя и пенообразователя на сильвине, следующая из измерений сил отрыва (а) и гипотезы Лейя и Шульмана (б)

Положительное влияние пенообразователей при пенной флотации (см. рис. 7.11, а), компенсирующее их гидрофилирующее действие на поверхности частиц, связано, очевидно, с их влиянием на свойства поверхности пузырьков, обеспечивающем упрочнение контакта по капиллярному механизму [10].

В заключение этого раздела коротко остановимся на механизме действия аполярных реагентов.

Известно, что при использовании аполярных реагентов увеличивается крупность флотируемых частиц [34–36, 38]. Применение аполярных реагентов оптимального состава позволяет повысить крупность флотируемых частиц сильвина до 3 мм [33, 61, 62]. Принято считать, что аполярные реагенты дополнительно гидрофобизируют поверхность частиц сильвина, гидрофобизированную аминами, что способствует уменьшению времени индукции и увеличению прочности прилипания частиц к пузырькам [37].

Измерения сил отрыва частиц сильвина, гидрофобизированных солянокислым октадециламином, при дополнительной обработке частиц эмульсией пентадекана показали, что увеличения прочности прилипания не происходит, то есть гидрофобность частиц заметно ($f - 5\%$) не повышается. Некоторое увеличение силы отрыва наблюдается только при высоких расходах октадециламина (рис. 7.12, кривая 5), вследствие, по-видимому, частичного растворения в пентадекане, ориентированного в жидкую фазу полярными концами второго слоя амина. Заметим, что без обработки амином капельки аполярных реагентов не прилипают к поверхности сильвина в солевом растворе. Даже нанесение аполярного реагента на сухую поверхность частиц сильвина не приводит к их флотации: при помещении в солевой раствор аполярный реагент немедленно десорбируется с поверхности сильвина. Эта гипотеза может быть проверена и флотоопытами. Например, если минеральные частицы сильвина флотаци-

онной крупности (2–3 мм) обработать в расплавленном парафине и флотировать в беспенном аппарате, то следует ожидать полную флотируемость таких предельно гидрофобизированных частиц.

Эксперименты показали, что фактический выход составляет всего около 12 %. Введение же эмульсии пентадекана в аппарат увеличивает выход этих частиц до 80 %. Ясно, что предельный алифатический углеводород не мог повысить степень гидрофобности поверхности таких частиц. Дело, видимо, в другом: с одной стороны, пентадекан снижает гистерезис смачивания парафинированной поверхности, что будет способствовать уменьшению времени прилипания частиц к пузырькам, что должно в основном влиять на скорость флотации, а не на прочность прилипания частиц к пузырькам; с другой – жидкий парафин (пентадекан), по-видимому, снижает δ' на границе «жидкость – газ», т. е. действует по капиллярному механизму.

Таким образом, исследования поверхностных характеристик растворов флотореагентов (собирателей, аполярных реагентов и вспенивателей) в лабораторных и промышленных условиях, а также исследования смачиваемости поверхности сильвинитовых частиц по величинам сил отрыва от газовых пузырьков параллельно с флотоопытами в аппаратах пенной и беспенной флотации позволили выявить необходимые условия для элементарного акта закрепления частиц флотационной крупности на газовых пузырьках и влияние различных реагентов на механизм упрочнения контакта «пузырек – частица». При этом установлено, что активирующее действие аполярных реагентов и вспенивателей типа спиртов по отношению к собирателю (алифатическим аминам) обусловлено не дополнительной гидрофобизацией поверхности сильвиновых частиц, а снижением гистерезиса смачивания их поверхности и созданием благоприятной для флотации крупных частиц депрессии поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ [39, 42–44, 49–51]. То есть подтверждена положительная роль капиллярного механизма действия флотореагентов при флотации сильвина.

Следует заметить, что наш многолетний опыт по выбору эффективных для флотации сильвинитов реагентов и их оптимальное соотношение [42–62] в лабораторных условиях не всегда приводит к желаемому результату при промышленных испытаниях, если эмитировать промышленный процесс на лабораторных машинках, выполненных в точной копии с промышленными флотомашинами, т. е. путем пропорционального масштабирования. Ярким примером тому стала замена в свое время достаточно эффективного для крупнозернистой флотации аполярного реагента – мазута (но совершенно не пригодного с точки зрения качества готовой продукции из-за неприличного товарного вида КС1) на новый флотореагент ФАК-81 (тяжелый газойль фенольной очистки масел, получаемый при нефтепере-

работке). Данный эксперимент удался только путем выяснения природы механизма действия каждого реагента в отдельности и их оптимального сочетания по алгоритму, рассмотренному выше, с проверкой результатов исследования в лабораторных условиях на беспенном аппарате, выполненном в блоке из плексигласа по оригинальной технологии, предложенной выдающимся экспериментатором и теоретиком нашего времени в области флотации Вигеном Иосифовичем Мелик-Гайказяном. И, как нельзя кстати, уместен классический афоризм: «Лучшая практика – это хорошо разработанная теория».

7.2. Поверхностное натяжение и растворимость как мера термодинамической оценки ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий

Методы поверхностного натяжения и растворимости мы рассматривали как основу исследований ион-молекулярных взаимодействий. С использованием первого метода легко проследить за изменениями, происходящими в межфазном слое под влиянием исследуемых минералов – электролитов, второго – за изменениями объемных свойств растворов. И поверхностная энергия, и растворимость как важнейшие термодинамические свойства таких сложных систем, как «вода – органический реагент – электролит» могут служить достаточно объективной мерой ион-молекулярного и межмолекулярного взаимодействия в межфазном слое.

7.3. Прогнозирование реагента-модификатора минеральных поверхностей (сильвинитов)

Задачи прогнозирования реагентов-модификаторов для обработки поверхности сильвинитовых (KCl) и галитовых (NaCl) минералов актуальны в связи с разработкой, но так и не внедренных до сих пор на практике сухих технологических схем переработки калийных руд, включающих такие важные стадии процесса, как электросепарация сильвинитов – «сухое» разделение частиц сильвина и галита в сильном электростатическом поле. Близость в диэлектрических свойствах природных минералов KCl и NaCl не позволяет эффективно разделять их в электросепараторах свободного падения. Предложенные ранее для модифицирования поверхности сильвинитов реагенты типа бензойной или салициловой кислот оказались не-

достаточно селективны. Традиционный эмпирический подход при выборе эффективных реагентов не проясняет вопроса, по каким критериям следует подбирать тот или иной реагент. Очевидно, что кратчайшим путем подбора реагента является разработка простой и экспрессной методики оценки степени сродства наиболее типичных представителей разных классов органических и неорганических соединений с известными донорно-акцепторными характеристиками к сепарируемым минералам.

Такой универсальной методикой может стать сочетание двух методов исследования растворов электролитов: поверхностное натяжение и растворимость. Принципиальным остается лишь выяснение вопроса, насколько объективным будет перенос полученных результатов исследований из систем «водно-органический реагент – электролит» на систему «твердая частица электролита – реагент», т. е. с границы раздела «жидкость – газ» на границу «твердое тело – газ» и «жидкость – твердое тело».

Анализ литературных данных по общим и специфическим свойствам кристаллов KCl и $NaCl$ [55, 56], по характеру сольватации их ионов в водных, органических и водно-органических растворителях приводит к однозначному выводу, что минералы сильвин и галит, имея в своей природе много общего (однозарядность иона, однотипность кристаллической решетки, близость значений диэлектрической проницаемости и т. д.), сильно различаются энергией кристаллической решетки, энергией сольватации ионов K^+ и Na^+ , теплотой растворения, ионными радиусами и т. д. Следовательно, такие специфические органические соединения-растворители, как бензол (электродонор), нитрометан (электроакцептор), пиридин (протодонор), этанол (протоакцептор), метилэтилкетон (с ориентационным взаимодействием), могут выступать контрастными индикаторами на индивидуальные свойства рассматриваемых выше минералов. Для таких исследований пригоден видоизмененный подход, предлагаемый в АТМИП (гл. 4).

Как уже ранее указывалось, органические соединения были предложены Роршнейдером [41] в качестве молекулярных зондов для газожидкостной хроматографии и детально обсуждались в гл. 4. Представление о донорно-акцепторном характере взаимодействия между ионами электролита и молекулами растворителей общепризнаны. Сольватация ионов, как правило, сопровождается их нейтрализацией в результате перераспределения заряда на окружающие ион молекулы растворителя. Особенностью донорно-акцепторного взаимодействия является то, что один из партнеров представляет больше электронов, чем другой.

Объектом исследования ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий служили системы: вода – реагент органический; вода – органический реагент – хлорид калия; вода – органический реагент – хлорид

натрия. При выборе реактивов были приняты меры предосторожности, исключающие содержание в них поверхностно-активных примесей. В качестве электролита этому жесткому требованию удовлетворяют соли KCl и NaCl квалификации «для спектрального анализа» и индивидуальные минералы сильвина и галита, отобранные непосредственно в шахте калийных месторождений. Остальные реактивы квалификации х.ч. перегонялись и очищались по общепринятым методикам. Поверхностное натяжение (σ) определяли по методу Вильгельми, признанному ИЮПАК в качестве эталонного. Растворимость (S) определялась гравиметрически с последующим контролем за содержанием KCl и NaCl методом пламенной фотометрии. Водные растворы органических реагентов готовили в широком диапазоне концентраций от $5 \cdot 10^{-3} M$ до предельного насыщения. Электролит в виде солей KCl и NaCl вводили в раствор водно-органического реагента при концентрациях 0,1 M; 1,0 M и при концентрации полного насыщения KCl и NaCl в системах. Все исследования проводили при двух температурах -20 и 40 °C в термостатируемых с точностью до $0,02$ °C условиях. Математическую обработку результатов исследований проводили по методике [304].

На рис. 7.14 изображены концентрационные зависимости поверхностного натяжения водных растворов органических реагентов. Для этих изотерм закономерным является снижение поверхностного натяжения в водном растворе по мере увеличения концентрации органического компонента до минимума для чистого органического вещества. В области концентраций приблизительно $1,5 M$ наибольшую поверхностную активность проявляет метилэтилкетон. В целом же реагенты по их способности понижать σ можно расположить в ряду: метилэтилкетон, пиридин, ацетон, нитрометан. С повышением концентрации, вплоть до чистых органических веществ, характер зависимости меняется: низкие и приблизительно одинаковые (около $23 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$) у этанола, метилэтилкетона, ацетона и более высокие (около $37 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$) – у пиридина и нитрометана. Такая тенденция характерна для изотерм поверхностного натяжения и при 20 °C, и при 40 °C. С увеличением температуры значения σ растворов под влиянием энтропийного фактора уменьшаются. Бензол в водных растворах слабо растворим ($S = 0,022$ моль/л H_2O) и в ряду чистых исследуемых реагентов занимает промежуточное положение по величине свободной поверхностной энергии. В водном растворе в области очень малых концентраций поведение бензола аналогично поведению этанола.

Рис. 7.15, а, б иллюстрируют влияние концентрации электролитов KCl и NaCl на величины энергии поверхностного слоя водно-органических растворов. Для всех без исключения зависимостей поверх-

ностного натяжения от концентрации электролита характерно повышение поверхностного натяжения с ростом концентрации. При этом поверхностное натяжение у водных растворов NaCl существенно выше, чем у водных растворов KCl. Эта закономерность соблюдается только для воды и сильно разбавленных растворов органических веществ в воде. При достижении концентрации органических реагентов приблизительно около 0,1 М характер зависимости меняется на противоположный, т. е. с ростом концентрации электролита в системе «вода – органический реагент – электролит» наблюдается понижение поверхностного натяжения раствора. Количественной мерой изменения качественной структуры поверхностного слоя, в котором происходит замена инактивных ионов электролита на поверхностно-активные молекулы органического реагента, является некоторая критическая концентрация ($c_{кр}$), при которой и происходит обмен частицами в поверхностном слое. Результаты этих наблюдений сведены в табл. 7.2. Сравнение значений $c_{кр}$ с результатами по поверхностной активности (рис. 7.15) указывает на четкую связь между поверхностной активностью органических молекул в водном растворе и $c_{кр}$, а именно: с увеличением поверхностной активности от нитрометана, этанола, ацетона, пиридина и метилкетона значения $c_{кр}$ уменьшаются. Иначе, чем выше поверхностная активность органического компонента в растворе, тем при более низкой его концентрации происходит качественная перестройка поверхностного слоя. В области высоких концентраций органического компонента в системе «вода – органический реагент – электролит» поверхностная активность органических молекул в растворе NaCl выше, чем в растворе KCl, в особенности для насыщенных по электролиту растворов.

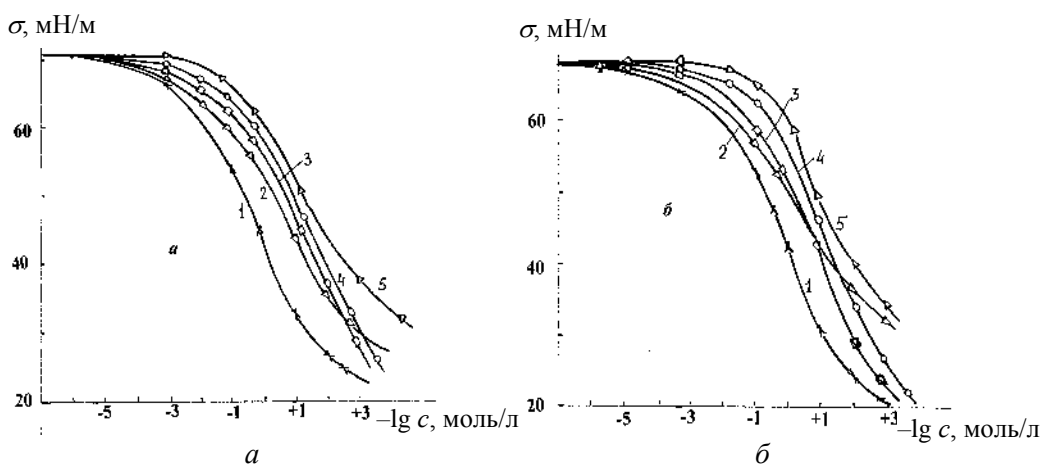


Рис. 7.14. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения водных растворов: *а* – при 20 °С; *б* – при 40 °С; 1 – метилэтилкетона; 2 – пиридина; 3 – ацетона; 4 – этанола; 5 – нитрометана

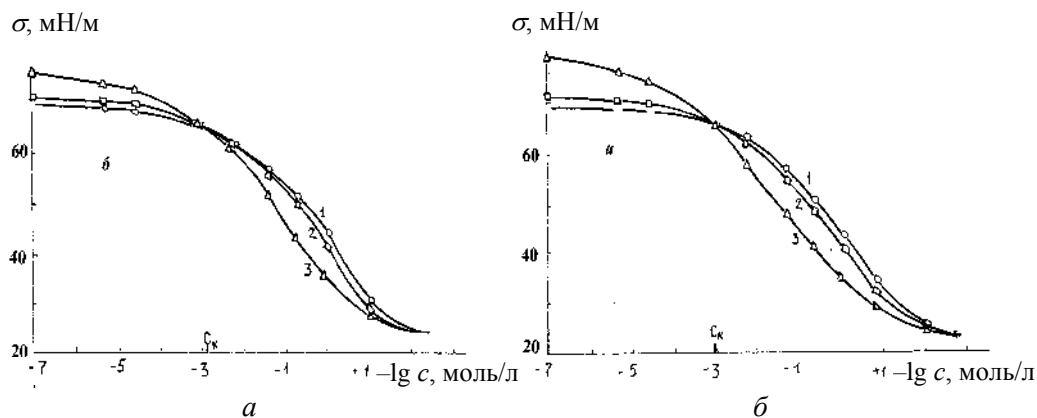


Рис. 7.15. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения метилэтилкетона в растворах электролитов: *а* – NaCl, *б* – KCl (1 – 0,1; 2 – 1,0 моль/л, 3 – насыщение)

Таблица 7.2

Значение $c_{кр}$ в системе «вода – органический растворитель – электролит»

Название органического растворителя	$c_{кр}$, моль/л			
	20 °С		40 °С	
	KCl	NaCl	KCl	NaCl
Нитрометан	1,0	0,7	1,3	0,6
Ацетон	0,2	0,25	0,25	0,25
Этанол	0,17	0,17	0,3	0,11
Пиридин	0,1	0,1	0,09	0,12
Метилэтилкетон	0,07	0,05	0,08	0,06

Наглядной характеристикой структурных изменений в поверхностном слое являются площади, занимаемые молекулами органических веществ (S_m) на поверхности при их плотной упаковке (табл. 7.3).

Таблица 7.3

Значения площади, занимаемой молекулой органического растворителя в поверхностном слое, в системах: H_2O – органический растворитель, H_2O – NaCl – органический растворитель, H_2O – KCl – органический растворитель, \AA^2 при 20 °С

Название органического вещества	Насыщенный раствор		
	H_2O	H_2O –NaCl	H_2O – KCl
	S_m , \AA^2		
Метилэтилкетон	32,6	37,9	32,0
Ацетон	31,5	37,4	37,0
Бензол	153	–	–
Нитрометан	27,8	21,1	14,8
Этанол	32,4	27,4	39,7
Пиридин	49,7	48,6	47,6

Результаты расчетов показывают, что величина S_m существенно зависит от природы растворителя, температуры и концентрации электролита. Например, при переходе к более высокой температуре S_m растет и заметнее всего для пиридина. Нитрометан и пиридин контрастно выделяются среди всех исследуемых молекул: у нитрометана площадь наименьшая, у пиридина – наибольшая. Общим для всех реагентов является уменьшение S_m при переходе к насыщенным по электролиту растворам.

В дополнение к рассматриваемым характеристикам проведены расчеты изотерм адсорбции и по уравнению Клаузиуса – Клапейрона рассчитаны дифференциальные изостерические теплоты адсорбции как функция от степени заполнения поверхности органическими молекулами. Выполнено это с целью сравнения термодинамических данных, полученных при адсорбции органических реагентов на границе «жидкость – газ» в системе «вода – органический реагент – электролит», с результатами по термодинамике адсорбции этих же реагентов из газовой фазы на поверхности твердых частиц KCl и NaCl, получаемых по ранее разработанной методике [63]. Наблюдаемая корреляция между теплотами адсорбции органических молекул при их адсорбции из растворов KCl и NaCl с теплотами адсорбции этих же молекул на твердой поверхности сильвина и галита (табл. 7.4) указывает на глубокую связь между этими двумя близкими по физической природе процессами.

Таблица 7.4

Корреляция теплот адсорбции органических реагентов на границе «жидкость – газ» с теплотами адсорбции этих же реагентов на твердой поверхности KCl и NaCl

Реагент	Теплоты адсорбции, кДж/моль			
	KCl		NaCl	
	ж–г	г–тв	ж–г	г–тв
Метилэтилкетон	32,3	42,0	16,1	30,6
Пиридин	12,8	15,9	26,9	46,1
Этанол	4,5	18,6	20,2	38,2
Ацетон	8,5	8,9	8,6	19,3
Нитрометан	16,8	24,0	4,5	9,8

Что касается растворимости (S_L) галогенидов щелочных металлов отдельно в воде и в органических растворителях, то по имеющимся в литературе сведениям сложно воссоздать по донорно-акцепторному принципу ясную картину межчастичных взаимодействий. Тем более что в системе «вода – органический реагент – электролит» данные практически отсутствуют.

Из изотерм растворимости KCl и NaCl в водных растворах органических соединений (рис. 7.16) видно, что зависимости S_L от концентрации органических компонентов линейны и для исследуемых реагентов выглядят на графиках в виде веера. К тому же в системах с участием NaCl этот веер шире, чем с KCl. При переходе от температуры 25 °С к 40 °С для NaCl и KCl наблюдаемые ряды зависимостей сохраняются (растворимость NaCl уменьшается от метилэтилкетона, ацетона, пиридина к этанолу и нитрометану, растворимость KCl – от пиридина к метилэтилкетону, ацетону, этанолу, нитрометану).

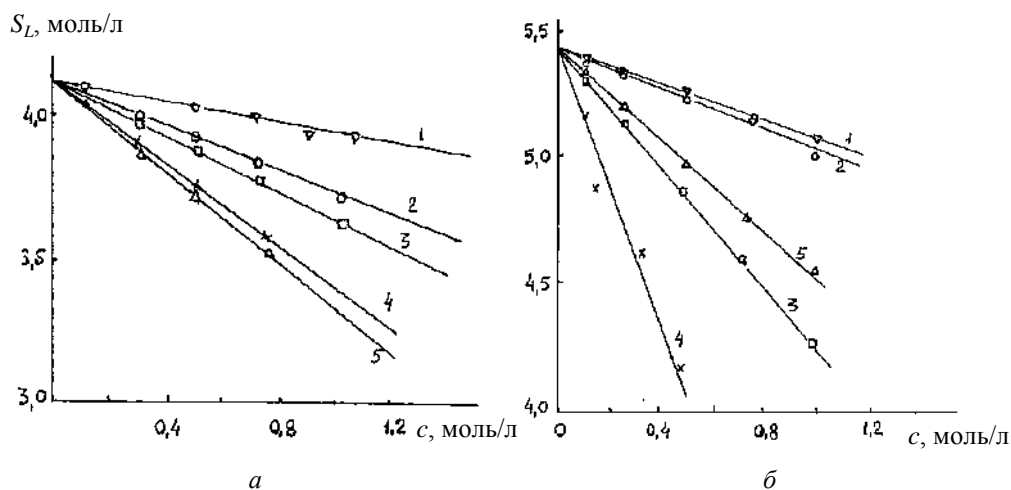


Рис. 7.16. Изотермы растворимости KCl (а) и NaCl (б) в водных растворах:
1 – CH_3NO_2 ; 2 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$; 4 – $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$; 5 – $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Обсуждение результатов исследований в системах «вода – органический реагент», «вода – органический реагент – KCl», «вода – органический реагент NaCl» целесообразно провести с учетом взаимодействий всех агентов, участвующих в процессах растворения и адсорбции. К примеру, в системах H_2O –KCl, KCl–NaCl общая тенденция к повышению поверхностного натяжения с ростом концентрации щелочных электролитов прежде всего связана с гидратацией ионов K^+ и Na^+ . Причем, ион Na^+ гидратирован значительно сильнее иона K^+ ($H_{\text{сольвK}^+} = 339$ кДж/моль, $H_{\text{сольвNa}^+} = 423$ кДж/моль), т. е. ион Na^+ , имея более плотную гидратную оболочку, будет оказывать меньшую поляризующую способность на окружающие частицы (молекулы и ионы), чем ионы K^+ , у которых более тонкая гидратная оболочка. Для поверхностного слоя при малых концентрациях электролита характерно его заполнение преимущественно молекулами воды, поэтому поверхностное натяжение разбавленных растворов

солей практически не отличается от чистой воды. По мере увеличения концентрации электролита гидратированные ионы растворенных солей, проникая в поверхностный слой, ослабляют взаимодействие между молекулами воды и повышают энергию насыщенного адсорбционного слоя для KCl до $76,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при 20 °C и $74,7 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при 40 °C, а для NaCl соответственно до $80,9 \cdot 10^{-3}$ и $79,2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². То есть мы видим, что даже гидратация солей KCl и NaCl, имеющих энергию кристаллической решетки соответственно 740 и 820 кДж/моль, не способна понизить энергию взаимодействия между ионами Na⁺ и Cl⁻ в воде на более низкую величину, чем энергия взаимодействия между самими молекулами воды.

При взаимодействии органических реагентов с водой определяющим для свойств этих растворов выступает донорно-акцепторное взаимодействие с образованием координационных связей между молекулами (например, координационной связи между основным атомом кислорода в ацетоне и метилэтилкетоне с электрофильным центром воды). Вода обладает сильным акцепторным и донорным свойствами пары электронов, но в большей степени выступает как акцептор электронов. В соответствии с протонной теорией растворителей Бренстедта вода обладает одинаковой силой и как кислота, и как основание. Поэтому взаимодействие ее с амфипротонным нейтральным этанолом, у которого ярко выражена акцепторная способность электронной пары, происходит с участием электронной пары, принадлежащей кислороду воды, и как следствие – бесконечная растворимость этанола в воде. Взаимодействие воды с ацетоном и метилэтилкетонем происходит через протонированную форму воды и карбонильную группировку кетонов с той лишь разницей, что из-за асимметрии молекулы метилэтилкетона его растворимость в воде ниже. Нитрометан – апротонный кислый компонент с достаточно выраженным акцепторным свойством пары электронов. Судя по значениям растворимости нитрометана в воде, можно предсказать, что он, являясь типичным акцептором электронной пары, все же отдает ее молекулам воды. Пиридин в системе с водой – протонный основной компонент с сильными донорными и акцепторными, но преимущественно с донорными свойствами. Отсюда и высокое взаимное сродство воды и пиридина. Бензол в воде – слабый акцептор электронной пары, что связано с его низкой растворимостью в воде.

С добавками электролитов NaCl, KCl ситуация осложняется процессами сольватации ионов K⁺, Na⁺, Cl⁻ и молекулами воды, и молекулами органического реагента. Катионы K⁺ и Na⁺ – электрофильные частицы и должны сольватироваться преимущественно растворителями с более ярко выраженными электродонорными свойствами. Отмеченные ранее факты по уменьшению значений площадей, занимаемых молекулами реагентов в

адсорбционном слое, сопровождающемуся увеличением теплот адсорбции с заполнением поверхности для всех без исключения молекул органических реагентов, объясняется тем, что энергия взаимодействия между молекулами органических реагентов в упакованном межфазном слое выше энергии взаимодействия этих частиц с молекулами воды и сольватированными ионами Na^+ , K^+ и Cl^- в объеме раствора.

Исследования показывают, что между поверхностными и объемными свойствами просматривается органичная связь: с увеличением растворимости электролита в системе «вода–органический реагент» поверхностная активность органического компонента понижается. Например, растворимость KCl и NaCl в присутствии нитрометана выше, чем в присутствии пиридина или метилэтилкетона, для которых поверхностное натяжение соответственно будет ниже.

С позиции теории донорно-акцепторных взаимодействий такие контрастные по свойствам молекулы как нитрометан и метилэтилкетон обладают контрастными свойствами и по способности растворять соли типа KCl и NaCl . Тот факт, что нитрометан приблизительно одинаково растворяет и KCl , и NaCl говорит о преимущественном смещении электронной плотности иона Cl^- к кислому центру – нитрометану. В молекуле же метилэтилкетона электронная плотность будет слабо смещаться к катионам K^+ и Na^+ . Этанол в системах с KCl и NaCl взаимодействует с ионами Cl^- , причем в присутствии ионов натрия это взаимодействие будет сильнее. Наиболее чувствительным индикатором на сравнительную растворимость KCl и NaCl является пиридин, который выступает в роли донора электронной пары, взаимодействует с катионами электролита, но с ионами натрия это взаимодействие значительно сильнее.

Итак, при выборе специфически адсорбирующегося реагента на поверхности KCl и NaCl должен выступать реагент с ярко выраженными основными свойствами. Например, таким реагентом, надежно зарекомендовавшим себя на практике в процессах разделения сильвина и галита, является алифатический амин. Выбор реагента по принципу взаимодействия апротонного кислого растворителя с ионами Cl^- , очевидно, менее перспективен с точки зрения меньшего контраста в энергии сольватации ионов хлора, образующих кристаллическую решетку либо с ионами Na^+ , либо с ионами K^+ . Видимо, по этому признаку такие кислые реагенты, как алкилсульфаты, салициловая и бензойная кислоты, предназначенные для сепарации сильвинитов, недостаточно селективны. Что касается правомерности переноса процессов, протекающих на поверхности и в объеме растворов в системах «вода – органический реагент – электролит», на аналогичные процессы, но протекающие на твердой поверхности этих же

электролитов, то убедительным тому подтверждением служит явная корреляционная связь между термодинамическими характеристиками реагентов, полученными из межчастичных взаимодействий в растворах электролитов и на их поверхности.

Таким образом, экспериментальные исследования по поверхностному натяжению и по растворимости KCl и NaCl в водно-органических системах, в которых органические реагенты – зонды взяты по контрастным донорно-акцепторным признакам, показывают, что оба выбранных метода чувствительны ко всем специфическим межчастичным взаимодействиям, протекающим в этих системах, и могут быть использованы как экспрессные и весьма информативные при прогнозировании реагентов-модификаторов поверхности минералов-электролитов.

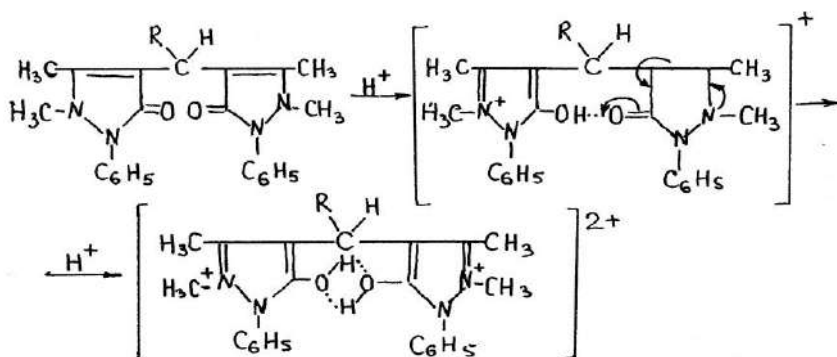
7.4. О роли поверхностных явлений в механизме комплексообразования аналитических реагентов

Большинство реагентов, применяемых в аналитической практике в качестве экстрагентов-комплексообразователей, являются поверхностно-активными веществами. Однако при исследовании механизма действия такого рода реагентов на это очень мало обращается внимания. На примере одного из типичных классов органических реагентов, широко применяемых в аналитической практике, – производных антипирина – диантипирил-метане и его производных в настоящей работе рассматривается роль межфазного процесса в механизме образования комплексов этих реагентов с металлами.

По существующим представлениям реакции образования комплексов металлов с производными антипирина (дiantiпирил-метаном ДАМ) и его гомологами – диантипирил-метилметаном (МДАМ), диантипирил-пропилметаном (ПДАМ) и диантипирил-гексилметаном (ГДАМ)) проходят в объеме жидкой фазы [64–66]. При этом не обращается внимания на возможность преимущественного протекания реакции с ионами металла на поверхности раздела фаз, в частности на поверхности «раствор – воздух». Можно предположить, что способность молекул органических реагентов, ограниченно растворимых в полярных жидкостях, концентрироваться в поверхностном слое «раствор – воздух» и соответствующим образом ориентироваться там, тесно связана с их реакционной способностью. В работах [65–67] закономерное возрастание реакционной способности диантипирил метанов в гомологическом ряду объясняют увеличением константы протонизации pK^{H+} , и делается попытка интерпретировать изменение

свойств исследуемых реагентов в процессе комплексообразования при увеличении числа углеводородных атомов у центрального атома через стерический фактор. Однако наличие стерического фактора не будет способствовать строгой ориентации молекул таким образом, чтобы вызвать в гомологическом ряду закономерное изменение свойств этих реагентов, например, реакционной способности карбонильных группировок и связанной непосредственно с ней константы протонизации. Поэтому исследование поверхностных свойств ряда диантипирилметанов, их взаимной ориентации в поверхностном слое и скоординирование полученных характеристик с растворимостью и реакционной способностью реагентов представляло интерес.

Для исследований использовали ДАМ, ПДАМ и ГДАМ марки ч.д.а., а МДАМ получали по известной методике и перекристаллизовали из ацетона ($T_{пл} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) [67]. Для определения растворимостей и измерения поверхностных натяжений реагентов готовили их растворы в 0,1 М НСl. В кислых средах эти реагенты растворяются с присоединением протона и образованием крупных органических катионов дифильного характера по схеме:



Растворимости роданидных солей реагентов изучали при 22 $^{\circ}\text{C}$ потенциометрическим титрованием растворов реагентов 0,1 М KSCN до выпадения осадков солей и установления постоянного значения потенциала, отвечающего состоянию насыщенного раствора [68]. В качестве индикаторного использовали мембранный SCN-селективный электрод марки ЭМ-SCN-01. Концентрацию SCN-ионов в растворе над осадком находили по градуировочному графику $E = f(pScN) = -\lg[ScN]$. Измерение поверхностных натяжений растворов диантипирилметанов проводили по методу Вильгельми [3]. Измеряли равновесные значения σ и строили изотермы поверхностного натяжения на границе раздела фаз «раствор – воздух» $\sigma = f(\ln c)$, затем определяли поверхностную активность исследуемых реагентов $G = (d\pi/dc)_{c \rightarrow 0}$ [6].

Из рис. 7.17 видно, что при переходе от ДАМ к ГДАМ поверхностная активность реагентов возрастает. ГДАМ можно рассматривать как типичное поверхностно-активное соединение, так как по виду зависимости $\sigma = f(\ln c)$ заметно, что в области концентраций $4 \cdot 10^{-3}$ и выше наблюдается образование мицеллярных структур. По характеру зависимости поверхностные свойства ПДАМ ближе к свойствам ГДАМ, а по значению величин – к низшим гомологам ДАМ. Если депрессия поверхностного натяжения для ГДАМ в исследуемом интервале концентраций 10^{-5} – 10^{-3} М составляет значительную величину, то заметное снижение σ для более низких гомологов требует высокой концентрации этих реагентов в растворе, т. е. наблюдается смещение выхода кривой на прямолинейный участок в область более высоких концентраций от высшего к низшему гомологу.

Приведенные на диаграмме результаты (рис. 7.18) показывают, что растворимость роданидных солей уменьшается при переходе к более высокому гомологу. Сравнение значений σ и растворимостей L в гомологическом ряду позволяет наблюдать выполнение правила Дюкло – Траубе. Из построенной диаграммы значений логарифмов поверхностной активности и растворимости от числа CH_2 -группировок прослеживается закономерность: с возрастанием массы гомолога на CH_2 -группировку наблюдается симбатное увеличение σ и уменьшение растворимости. Это указывает на достаточно четкую корреляцию этих физических свойств.

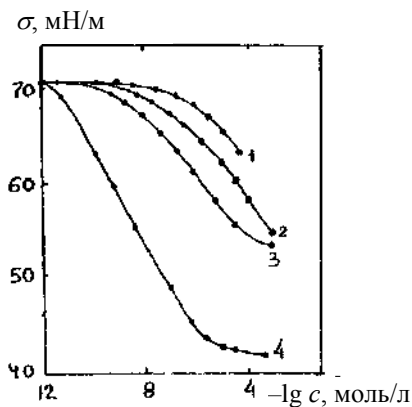


Рис. 7.17. Изотермы поверхностного натяжения солянокислых растворов диантипирилметанов ($t = 20^\circ \text{C}$): 1 – ДАМ; 2 – МДАМ; 3 – ПДАМ; 4 – ГДАМ

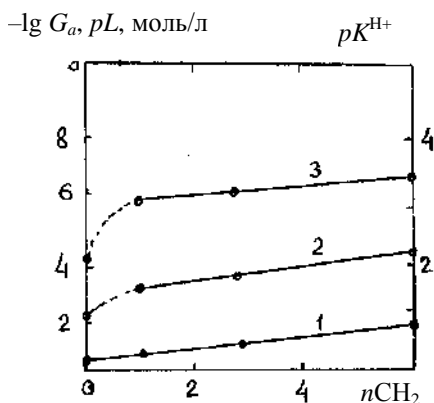


Рис. 7.18. Диаграмма зависимости поверхностной активности G_a , растворимости pL и константы протонизации диантипирилметанов pK^{H^+} от числа группировок $n\text{CH}_2$: 1 – для G_a ; 2 – для pL (в 0,5 М НСL по данным [39]); 3 – для pK^{H^+} (по данным [35])

Аналогичную корреляцию в гомологическом ряду можно проследить и для константы протонизации с той лишь разницей, что с введением радикала наблюдается резкое возрастание константы протонизации и затем ее плавное изменение при переходе от гомолога к гомологу.

Отсутствие данных о поверхностных свойствах исследуемых реагентов потребовало более подробного рассмотрения этих характеристик. Одной из них является площадь поверхности, занимаемая одной молекулой. Оценка этих величин позволяет обсуждать возможную ориентацию молекул диантипирилметанов на поверхности «раствор – воздух». Ориентацию реагента в поверхностном слое можно связать с его реакционной способностью при взаимодействии этого реагента с ионами различных анализируемых элементов. В связи с этим целесообразно рассмотреть ориентацию молекул на поверхности. Качественной характеристикой ориентации может служить зависимость поверхностного давления $\pi = f(S_m)$, где S_m – площадь, занимаемая молекулой, Å². Из вида предварительно построенных зависимостей $\pi = f(\ln c)$ и $\pi S = f(\pi)$ предположили, что свойства адсорбционных слоев исследуемых реагентов при малых концентрациях подчиняются закону идеального двумерного газа, для которого, по Адамсону [3], площадь, занимаемая одной молекулой, рассчитывается с помощью аналитического выражения $S_m = \frac{kT}{d\pi/d \ln c}$.

Полученная зависимость поверхностного давления от площади, занимаемой молекулой (рис. 7.19), указывает на сложность межмолекулярных взаимодействий, которая может быть, по мнению авторов [3, 5], обусловлена агрегатным состоянием пленок и геометрией взаимодействующих молекул. Молекулы данных реагентов следует рассматривать как дифильные, в которых в качестве гидрофобной части выступают углеводородные радикалы у центрального атома углерода и фенильные радикалы, а гидрофильной – карбонильная группировка $-C=O$. По величинам поверхностного давления π и площади, занимаемой молекулой, видно, что практически все рассматриваемые молекулы реагентов могут сближаться на минимальное расстояние от 76 до 100 Å. По достижении наименьшей площади S_m (наибольшего сближения) наблюдается гидрофобное взаимодействие углеводородных радикалов, которое приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле, т. е. к смещению ее в сторону карбонильных атомов кислорода: чем сильнее гидрофобное взаимодействие, тем это смещение больше. Это же подтверждается величинами констант протонизации (см. рис. 7.18). Лишь для ДАМ рассматриваемая закономерность несколько не соблюдается ввиду отсутствия в нем заместителя. Введения одной CH_2 -группировки в молекулу ДАМ достаточно, чтобы сместить электронную плотность в сто-

рону карбонильных кислородов и создать условия для протонизации (скачок pK^{H^+}). Дальнейшее же введение заместителей монотонно изменяет константу протонизации. Чем длиннее углеводородная цепь радикала, тем сильнее гидрофобные взаимодействия между ними (рис. 7.20), тем больше смещение электронной плотности на карбонильные кислороды.

$\pi, \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$

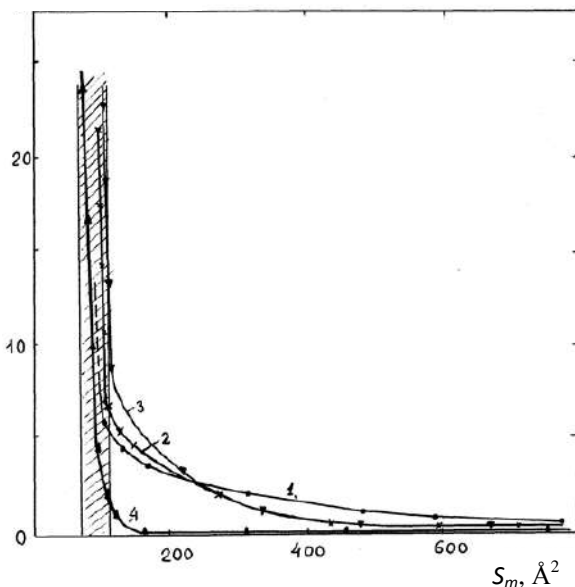


Рис. 7.19. Зависимость поверхностного давления от площади, занимаемой молекулой ($t = 20^\circ\text{C}$): 1 – ДАМ; 2 – МДАМ; 3 – ПДАМ; 4 – ГДАМ

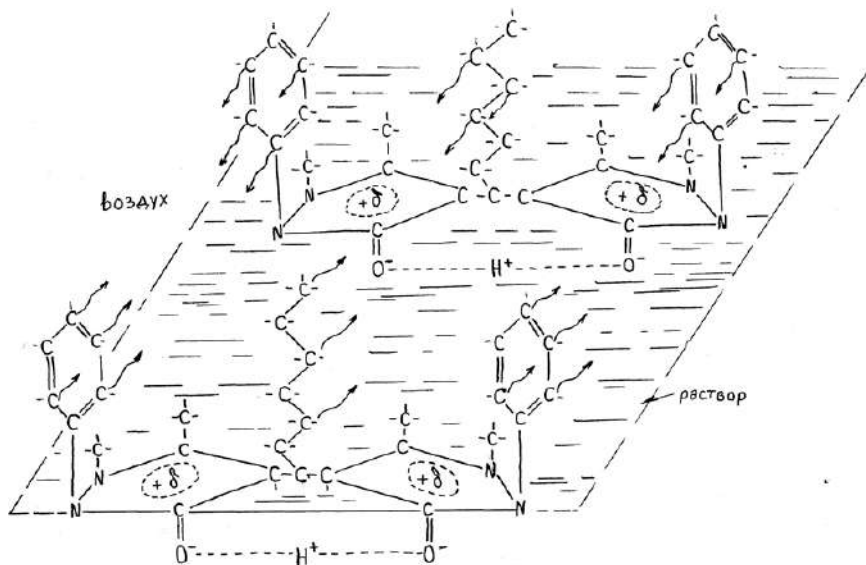


Рис. 7.20. Схема механизма гидрофобного взаимодействия диантипирилметанов на границе «раствор – воздух»

Легче происходит и присоединение протона одновременно к обоим атомам кислорода с образованием прочной внутримолекулярной водородной связи. В результате перераспределения электронной плотности ядра гетероциклов заряжаются положительно и образуется положительно заряженный катион, способный вступать в реакции как с простыми, так и с комплексными анионами по типу электростатического взаимодействия, но не через водородную связь [70], как принято в работах [63, 69]. Если связывать процессы комплексообразования с растворимостью образующихся в результате соединений, то в случае простых анионов (Cl, SCN и т. д.) образуются растворимые в кислых средах соли (10^{-2} – 10^{-4} моль/л).

При комплексообразовании, т. е. взаимодействии крупных катионов диантипирилметанов с комплексными анионами типа $[MeXm]^n$, в результате сильного электростатического взаимодействия должно происходить стягивание электронной плотности металлгалогенидного комплекса в сторону положительно заряженных гетероциклов, что приводит к образованию устойчивой молекулы слабо растворимой (10^{-5} моль/л и менее) в кислых средах. Важно обратить внимание на тот факт, что в результате электростатического взаимодействия должно, по-видимому, произойти и ослабление водородной связи, указанное в ряде работ [65, 66, 69] при исследовании в неводных средах простых солей и сложных комплексов диантипирилметанов. Это не противоречит рассматриваемому механизму взаимодействия ониевого катиона диантипирилметанов с комплексным металлгалогенидными (металлроданидными) анионами. Образующийся ионный ассоциат практически не растворяется в исследуемых кислых средах, выпадает в осадок из-за значительно более слабой его диссоциации, которая, по-видимому, объясняется меньшей подвижностью крупного комплексного аниона по сравнению с простым.

Список литературы

1. Гиббс Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Флад Э. Термодинамическое описание адсорбции по Гиббсу и Поляни // Межфазовая граница: газ – твердое тело. М.: Мир, 1970. С. 18–76.
3. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
4. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 291 с.
5. Ребиндер Л.А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ // Избр. труды. М.: Наука, 1978. С. 157–181.
6. Русанов А.И. К термодинамике мицеллярных систем. I. Равновесное распределение и поверхностное натяжение мицелл // Коллоид. журн. 1981. Т. 43, № 5. С. 890–901, 903–910.

7. Taggart A.F., Gaudin A.M. Surface tension and adsorption phenomena in flotation // Trans. AIME. 1923. V. 68. P. 479–535.
8. Ребиндер П.А., Липец М.Е., Римская М.М. и др. Физикохимия флотационных процессов. М.: Metallurgizdat, 1933. 230 с.
9. Уорк И.В. Принципы флотации. М.: Metallurgizdat. 1943. 204 с.
10. Физико-химические основы теории флотации. М.: Наука. 1983. 264 с.
11. Кабанов Б.Н., Фрумкин А.Н. Величина пузырьков газа, выделяющихся при электролизе // Журн. физ. химии. 1933. Т. 4. Вып. 5. С. 538–548.
12. Мелик-Гайказян В.И. Таблицы для определения поверхностного натяжения жидкостей, объема и площади криволинейной поверхности висющих капель пузырьков по их форме // Обогащение и использование угля. М.: Недра, 1970. С. 64–127.
13. Мелик-Гайказян В.И. Исследование механизма упрочнения контакта между пузырьком и угольной частицей аполярным реагентом // ДАН СССР. 1961. Т. 136, № 6. С. 1403–1406.
14. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Глазунова З.И. О капиллярном механизме упрочнения контакта частица – пузырек при пенной флотации // Обогащение руд. 1976. № I. С. 25–31.
15. Мелик-Гайказян В.И. Недостатки классических представлений теории пенной флотации // Современное состояние и перспективы развития теории флотации. М.: Наука, 1979. С. 28–45.
16. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П. Конкурирующие представления в работах по пенной флотации и перспективы их применения для подбора реагентов // ГИАБ. 2008. № 5. С. 358–370; № 6. С. 355–365.
17. Melik-Gaikazyan V.I., Emel'yanova N.P. Competitive Representations in Studies on Froth Flotation and Prospects of Their Application for Selection of Reagents // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2007. Vol. 48. № 4. P. 237–251.
18. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П., Юшина Т.И. Методы решения задач теории и практики флотации. М., 2013. 363 с.
19. Мелик-Гайказян В.И., Емельянова Н.П. К вычислению поверхностного натяжения на растягиваемых участках поверхности пузырька // ДАН СССР. 1972. Т. 204, № 5. С. 1168–1170.
20. Мелик-Гайказян В.И., Байченко А.А., Ворончихина В.В. Аппарат для беспенной флотации масляными реагентами // Горный журн. 1962. № 7. С. 145–149.
21. Мелик-Гайказян В.И., Ворончихина В.В. К методике оценки влияния аполярных реагентов на прочность прилипания частиц к пузырькам при флотации // Современное состояние и задачи селективной флотации руд. М.: Наука, 1967. С. 56–57.
22. Мелик-Гайказян В.И., Ворончихина В.В., Баранов Л.А. К методике оценки прочности прилипания минеральных частиц к поверхности пузырьков // Обогащение и использование угля. М.: Недра, 1965. С. 45–69.
23. Емельянова Н.П., Ворончихина В.В., Мелик-Гайказян В.И. О корреляции между краевым углом смачивания поверхности и силой ее отрыва от пузырька // Обогащение руд. Иркутск, 1978. С. 99–106.
24. Мелик-Гайказян В.И., Баранов Л.А., Ворончихина В.В. и др. К методике оценки действия реагентов и изменения смачиваемости твердой поверхности по

величине силы отрыва ее от пузырька // Обогащение бедных руд. М.: Наука, 1973. С. 29–36.

25. Leja J., Schulman J.H. Flotation Theory: Molecular Interactions between Frothers and Collectors at Solid – Liquid – Air Interfaces // Trans. Soc. Mining Eng: AIME. 1954. V. 199. P. 221–228.

26. Buckenham M.H., Schulman J.H. Molecular association in flotation // Trans AIME. 1973. V. 226. P. 1–6.

27. Александрович Х.М. Основы применения реагентов при флотации калийных руд. Минск: Наука и техника, 1973. 296 с.

28. Титков С.Н., Мамедов А.И., Соловьев Е.И. Обогащение калийных руд. Минск: Недра, 1982. 216 с.

29. Александрович Х.М., Можейко Ф.Ф., Коршук Э.Ф., Маркин А.Д. Физикохимия селективной флотации калийных солей. Минск: Наука и техника, 1983. 272 с.

30. Митрофанов С.И. Селективная флотация. М.: Metallurgizdat, 1958. 726 с.

31. Таггарт А.Ф. Справочник по обогащению полезных ископаемых. М.: Гос. науч. техн. изд-во, 1933. Т. 2. 553 с.

32. Леонов С.Б., Запов В.З. Повышение эффективности флотационного процесса с помощью дополнительных собирателей – углеводородных масел // Тр. Иркутского политехн. ин-та. Иркутск, 1969. В. 46. С. 45–51.

33. Schubert H., Schneider W. Weitere Ergebnisse zur Grobkorn flotation von sylvine // Freiburger Forschungshefte. 1968. № 436. S. 99–107.

34. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотационные методы обогащения. М.: Недра, 1981. 304 с.

35. Желнин А.А. Теоретические основы и практика флотации калийных солей. Л.: Химия, 1973. 184 с.

36. Ягуд Б.Ю., Макаревич Н.А., Тетерина Н.П. Определение удельной поверхности природного сильвинита методом термической десорбции // ЖПХ. 1976. Т. X, IX. № 38. 1720 с.

37. Глазунова З.И., Ворончихина В.В., Курдюкова Т.Н., Макаревич Н.А. и др. К методике определения содержания флотоактивных поверхностно-активных примесей в непрозрачных аполярных реагентах // Обогащение руд. 1976. № 4. С. 32–37.

38. Ворончихина В.В., Глазунова З.И., Макаревич Н.А. и др. Беспенный аппарат, выполненный в блоке из плексигласа, для флотации солей катионными реагентами // Вопросы горного дела: сб. трудов/Кузбасский политехн. ин-т. Кемерово, 1975. № 79. С. 242–246.

39. Глазунова З.И., Мелик-Гайказян В.И., Макаревич Н.А., Курдюкова Т.Н. К механизму действия аполярных реагентов и вспенивателей при флотации // Обогащение руд. 1979. С. 4–10.

40. Барсуцкий З.Р., Макаревич Н.А., Коновалова Г.В. Исследования адсорбции аполярных реагентов на сильвинитах импульсным методом ЯМР // Технология, гидромеханические и массообменные процессы. 1979. № 31. С. 10–19.

41. Пат. 1202114 (SU). В.Г. Способ получения мелкозернистых продуктов обогащения калийных руд / Бускин Л.Н., Зерницкий В.Г., Макаревич Н.А., Классен В.И., Тетерина Н.Н. Заявл. 20.03.81.1981.

42. Пат. 1643461 A1 (SU). Способ очистки рассолов от взвешенных глинисто-карбонатных шламов / Бускин Л.Н., Макаревич Н.А., Иванова Н.С., Александрович Х.М. и др. Оpubл. 23.04.91. Бюл. № 16.
43. Пат. 1704835 A1 (SU). Способ флотации глинистых калийных руд / Маркин А.Д., Жибуль Л.Ф., Макаревич Н.А. и др. Оpubл. 15.01.92. Бюл. № 2.
44. Пат. 888362 (RU). Способ подготовки сульфитно-спиртовой барды для флотации калийсодержащих руд / Бускин Л.Н., Макаревич Н.А., Тетерина Н.Н. Оpubл. 15.07.82. Бюл. № 26.
45. Пат. 767623 (SU). Способ определения краевого угла смачивания / Макаревич Н.А. Оpubл. 30.09.80. Бюл. № 36.
46. Пат. 767623 (SU). Способ определения краевого угла смачивания / Макаревич Н.А. Оpubл. 30.09.80. Бюл. № 36.
47. Макаревич Н.А., Анфалова Г.Л., Глазунова З.И., Тетерина Н.Н. О методах оценки гидрофобности поверхности сильвинита // Методы оценки качества калийных удобрений. Пермь, 1979. С. 47–49.
48. Макаревич Н.А., Анфалова Г.Л., Ипанова О.П. Широкодиапазонный полуавтоматический дозор для газохроматографического определения теплот адсорбции жидких веществ // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. по автоматизации химического состава веществ. М., 1980. С. 98.
49. Макаревич Н.А., Глазунова З.И., Курдюкова Т.Н. Пути оптимизации реагентных режимов флотации и сепарации сильвинитов с целью снижения потерь // Калийная пром-сть СССР и окружающая среда. Минск, 1983. С. 99–103.
50. Мезенцева В.Ф., Леонтьева В.К., Макаревич Н.А., Басов В.Н. Газохроматографическое и автоматическое кулонометрическое определение воды в аминах // Журн. «Завод. лаборатория. Диагностика материалов». 1982. № 10. С. 10–13.
51. Макаревич Н.А., Леонтьева В.К., Курмаев Р.Х., Адеев С.М. Определение молекулярных масс флотореагентов // Химия и хим. техн. 1985. Т. 28. В. 12.
52. Макаревич Н.А., Глазунова З.И., Леонтьева В.К., Адеев С.М., Курдюкова Т.Н. Молекулярно-массовые распределения реагентов при флотации сильвинитов // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. 1989. № 6. С. 108–112.
53. Макаревич Н.А., Шишкевич М.Т., Колос Е.А. Прогнозирование реагента модификатора для новой технологии обогащения калийных руд // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Новое в химии и хим. технологии», 1989. С. 26.
54. Макаревич Н.А., Шишкевич М.Т., Колос Е.А. К методике газохроматографического определения теплот адсорбции паров на сильвинитах // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 2. С. 60.
55. Макаревич Н.А. К методике газохроматографического определения теплот адсорбции паров на сильвинитах // Вести АН БССР. Сер. хим. наук. 1990. № 2. С. 60.
56. Пат. 971836 (SU). Состав для уменьшения слеживаемости хлористого калия / Кузнецов Ф.М., Загиддулин С.Х., Макаревич Н.А., Себалло В.А. Оpubл. 07.11.82. Бюл. № 41.
57. Барсуцкий З.Р., Тетерина Н.Н., Макаревич Н.А. Оценка качества кондиционирования крупного питания импульсным методом ЯМР // Методы оценки качества калийных удобрений. Пермь, 1980. С. 47–48.

58. Макаревич Н.А., Коновалова Г.В. Методика оценки гидрофобности поверхности сильвинита // Там же. С. 49–50.
59. Макаревич Н.А., Анфалова Г.Л., Глазунова З.И., Тетерина Н.Н. К методике оптимизации дозировки флотореагентов // Там же. С. 51–52.
60. Макаревич Н.А. К методике газохроматографического определения теплот адсорбции паров на сильвинитах // Весці АН БССР. Сер. хім. Навук. 1990. № 2. С. 60–64.
61. Бусев А.И., Зайцев Б.Е., Акимов В.К. // Журн. общ. химии, 1965. Т. 35, № 9. С. 1548–1553.
62. Руденко Н.П., Кордюкевич В.О. // Вест. МГУ. Сер. хим. 1971. № 3. С. 324–329.
63. Назаренко А.Ю. Органические реагенты в аналитической химии. Пермь, 1978. С. 49.
64. Петров Б.И., Москвитинова Т.Б. Теория действия и применения R-диантипирилметанов как экстракционных реагентов. Пермь, 1987. 90 с.
65. Ляликов Ю.О. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1974. С. 391.
66. Бабко А.К., Данилова В.Н. // Журн. аналит. химии. 1965. Т. 20, № 12. С. 1341–1346.
67. Акимов В.К., Зайцев Б.Е., Бусев А.И., Емельянова И.А. // Журн. общ. химии. 1970. Т. 40, № 12. С. 2711–2716.
68. Сизенева И.А., Макаревич Н.А. К механизму комплексообразования диантипирилметанов // Коллоид. журн. 1989. Т. 51. № 4. С. 796–799.

Заключение

Межфазная граница – особая, ключевая область в окружающем нас бесконечном многофазном мире с его явлениями и необратимыми процессами с нарушенной во времени, типичной для идеальных систем, симметрией. Именно уникальность физических, химических, биологических и других особенности *реальных поверхностей*, образованных физически возможными границами раздела контактирующих фаз (твердой, жидкой, газовой и плазменной), вызывает к этим объектам безграничный интерес широчайшего круга исследователей.

Многолетние исследования неравновесных процессов показали, что отклонения от равновесного состояния систем может усиливаться необратимыми диссипативными процессами и приводить к самоорганизации новых пространственных периодических структур с дальней когерентностью (упорядоченностью), отличающихся от равновесных, в которых радиус действия корреляций ограничен короткодействующими силами между частицами. И как следствие – возможность получения материалов с качественно новыми функциональными характеристиками, что наиболее ярко отражается в наноразмерных системах, особенность которых связана, прежде всего, с *ультрадисперсными свойствами* межфазных поверхностей.

В открытых системах царят взаимно исключаяющие противоположности: порядок – хаос, действие – противодействие, притяжение – отталкивание, сжатие – расширение и т.д., вытекающие из закона единства и борьбы противоположностей. Последняя выступает в качестве инициатора или движущей силы развития неорганических и органических систем (*порядок рождается из хаоса*). Открытые динамические системы демонстрируют хаотическое и необратимое поведение. Поэтому интенсивно развиваются нетрадиционные научные подходы, связывающие энтропию и динамику таких систем, для которых понятия динамический хаос, информационная, корреляционная, неаддитивная энтропия и противоположные им по физическому смыслу – «аттрактор», «странный аттрактор», фрактал, фрактальная симметрия, скейлинговое поведение

наблюдаемых данных и т.д. стали необходимыми феноменологическими параметрами, получаемыми в рамках энтропийно-мультифрактального формализма. В роли экстенсивных параметров выступает энтропия и интенсивных – фрактальные размерности, между которыми установлена четкая математическая связь. Энтропийно-фрактальный анализ экспериментальных и наблюдаемых данных позволяет выявлять феноменологические соотношения, прогнозировать возможное будущее поведения природных и искусственных систем. Все это имеет прямое отношение и важное практическое значение к явлениям и процессам, наблюдаемым на межфазных границах.

Однако в настоящей книге автор не пытался проводить анализа явлений и процессов, наблюдаемых на межфазных поверхностях в открытых системах. Сегодня это можно найти в многочисленных монографиях и обзорах, на некоторые из которых автор неоднократно ссылается. Тем не менее, в работе представлены авторские теоретические и экспериментальные результаты исследований по адсорбции и термодинамике реальной адсорбции равновесных процессов как важнейшие характеристики интерфейса, непосредственно касающиеся проблем современной науки в области открытых систем.

На примерах некоторых физико-химических процессов – гетерогенный катализ, флотационное разделение минералов при обогащении руд, газохроматографическое разделение смесей, процессы комплексообразования с участием поверхностно-активных веществ, кинетика реальной адсорбции, экстракции и сушки компонентов растительного сырья и др. – рассмотрен единый термодинамический подход к описанию природы равновесных и неравновесных систем как один из возможных путей прогнозирования реальных гетерогенных процессов.

В заключение автор выражает искреннюю благодарность академикам Дубинину М.М., Комарову В.С., профессорам Серпинскому В.В., Лопаткину А.А., Березину Г.И., Толмачеву А.М., Якубову Т.С., Волощуку А.М., Фомкину А.И., Неймарку А.В., Тарасенко Ю.А., Александровичу Х.М., Мелик-Гайказяну В.И., Твардовскому А.В., Арановичу Г.Л., Якубову Т.С., Кузнецову Б.В., Телышевой Г.М., Афанасьеву Н.И., Богдановичу Н.И., Третьякову С.И. за незабываемые и плодотворные дискуссии по современным проблемам, связанным с идеями, рассматриваемыми в этой книге. Автор выражает признательность коллегам по совместной работе – Глазуновой З.И., Дихтиевской Л.В., Бойцовой Т.А., Паламарчук И.А., Сизеневой И.А., Коптеловой Е.И., оказавшим помощь в получении и обсуждении

экспериментальных результатов, Рабиновичу А.Б. за помощь в разработке сервисной компьютерной программы по расчету адсорбционных термодинамических характеристик, Лагуновой Е.А. и Кузнецовой Е.Г – за помощь в компьютерном оформлении работы, Зажигиной Е.А. и Банниковой Е.А. – за большой труд в процессе подготовки книги к изданию.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Краткое введение в теорию межфазных явлений.....	7
1.1. Характеристика состояний веществ	7
1.1.1. Конденсированное состояние вещества	9
1.1.2. Жидкие системы.....	12
1.1.3. Твердые системы	13
1.1.4. Дисперсные жидкие и твердые системы	15
1.2. Элементы моделирования твердых тел	20
1.2.1. Элементы моделирования поверхности твердых тел	20
1.2.2. Неидеальность и неоднородность поверхности твердого тела	26
1.2.3. Пористая структура адсорбентов	29
1.3. Уравнения состояния газа, жидкости, твердого вещества и плазмы..	36
1.3.1. Уравнения состояния идеального газа	36
1.3.2. Уравнения состояния реальных газов	38
1.3.3. Уравнения состояния жидкости	39
1.3.4. Уравнения состояния твердого тела	40
1.3.5. Уравнение состояния в космологической модели (плазма) – ультрарелятивистское уравнение состояния	43
1.3.6. Уравнения состояния адсорбционного слоя.....	45
1.4. Фактор неидеальности в классических уравнениях для реальных газов и конденсированных систем	50
1.4.1. Ассоциативно-ионизационный множитель как фактор неидеальности газообразного и жидкого состояния веществ (растворов неэлектролитов и электролитов)	50
1.4.2. Обобщенный фактор неидеальности в классических уравне- ниях для реальных газов и конденсированных систем	60
1.5. Модели идеальной и реальной адсорбции на основе уравнений состояния адсорбционного слоя.	69
1.6. Термодинамика поверхностных явлений на искривленных границах раздела фаз	74
1.7. Классическая теория капиллярной конденсации в пористых телах ...	79
Список литературы	84
Глава 2. Адсорбция на жидких и твердых поверхностях	88
2.1. Адсорбция как поверхностное явление	88
2.1.1. Природа адсорбции	88
2.1.2. Определения адсорбции	95

2.2. Термодинамика поверхностного слоя	96
2.3. Термодинамика поверхности твердого тела	100
2.4. Адсорбция на границе «газ – твердое тело»	106
2.4.1. Изотермы адсорбции	108
2.4.2. Изотермы полимолекулярной адсорбции	118
2.5. Адсорбция в микропористых адсорбентах. Теория объемного заполнения микропор	128
Список литературы	132

Глава 3. Термодинамика адсорбции на твердых поверхностях	135
3.1. Теплоты адсорбции на основе двух и более экспериментальных изотерм адсорбции	136
3.2. Термодинамика в теории объемного заполнения микропор	140
3.3. Термодинамика в теории полимолекулярной адсорбции	143
3.4. Приложение термодинамической теории полимолекулярной адсорбции к адсорбции из газовой и жидкой фаз на твердой гладкой и пористой поверхностях	149
3.5. Дифференциальные теплоемкости в моделях полислоистой адсорбции.	151
3.6. Изотерма адсорбции и дифференциальной теплоты адсорбции в квазихимическом приближении. Уравнение изотермы полимолекуляр- ной адсорбции с учетом латеральных взаимодействий	156
3.7. Расчеты термодинамических характеристик в моделях полислои- стой адсорбции	162
3.8. Адсорбционная активность в некоторых модельных приближениях адсорбции на непористых и пористых поверхностях	168
Список литературы	178

Глава 4. Адсорбционно-термодинамический метод исследования природы поверхностей.	180
4.1. Общепринятые представления о природе межчастичных взаимодействий.....	180
4.2. Обоснование адсорбционно-термодинамического метода исследования поверхностей (АТМИП)	185
4.3. Полярность как мера взаимодействия в системе «адсорбент – адсорбат»	186
4.4. Термодинамическая трактовка полярности и специфичности неподвижных фаз и адсорбентов	192
4.5. Анализ универсальной системы оценки полярности и селективности стационарных фаз	195
4.6. Адсорбционно-термодинамический метод исследования полярности адсорбентов, носителей, катализаторов	199

4.7. Выявление корреляционных закономерностей в гетерогенных процессах адсорбционно-термодинамическим методом исследования поверхностей (АТМИП).....	206
4.7.1. Адсорбционно-термодинамическая характеристика поверхности цеолитов	206
4.7.2. Общие корреляционные зависимости при исследовании термодинамики и кинетики гетерогенного катализа	210
4.7.3. Поверхностные, объемные, адсорбционно-термодинамические и каталитические свойства расплава	212
4.7.4. Физико-химические особенности расплава $K_2O-V_2O_5$. Установление корреляционных зависимостей между адсорбционно-термодинамическими и каталитическими свойствами системы $K_2O-V_2O_5$	213
4.7.5. Корреляционные зависимости адсорбционно-термодинамических и кинетических характеристик окислительного дегидрирования изопропанола на простых оксидах <i>d</i> -элементов	239
4.7.6. Полярные и гидрофильно-олеофильные свойства порошкообразных лигносульфонатов в АТМИП	244
Список литературы.....	251

Глава 5. Термодинамика адсорбции поверхностно-активных веществ из растворов в равновесной и кинетической моделях адсорбции.	259
5.1. Общие кинетические закономерности адсорбции ПАВ на границе «жидкость – газ»	261
5.2. Термодинамика адсорбции ПАВ в кинетической адсорбционной модели. Характеристика равновесных изотерм поверхностного натяжения водных растворов фторированных и углеводородных ПАВ	266
5.3. Термодинамика межмолекулярных взаимодействий фторированных и углеводородных ПАВ в адсорбционном слое	274
5.4. Кинетические зависимости поверхностного натяжения и адсорбции водных растворов высших алифатических аминов и фтортензидов	276
5.5. Термодинамические расчеты адсорбции высших аминов в адсорбционной кинетической модели	288
5.6. Термодинамика мицеллообразования в водных растворах ПАВ.....	291
5.7. Гидрофобные взаимодействия при адсорбции и мицеллообразовании ПАВ в водных растворах	292
5.8. Адсорбционно-термодинамическая характеристика немицеллярных ПАВ	295
5.8.1. Характеристика ММР, объемных и поверхностных свойств фракционированных диализованных и технических ЛС и полиэлектролитных комплексов на их основе	296

5.8.2. Поверхностная активность как важнейшая характеристика лигносульфонатов	313
5.8.3. Влияние природы одновалентного катиона на поверхностно-активные свойства лигносульфонатов	319
5.8.4. Кинетика адсорбции лигносульфонатов на границе «жидкость – газ»	323
5.8.5. Адсорбция фракционированных лигносульфонатов из растворов на твердой поверхности	326
Список литературы	334

Глава 6. Кинетическая модель межфазных процессов с участием компонентов растительного сырья.....	342
6.1. Кинетическая модель для реальных межфазных процессов	344
6.2. Кинетическая модель в экстрактивном процессе компонентов растительного сырья	350
6.3. Кинетика сушки	362
Список литературы	367

Глава 7. Поверхностная свободная энергия как мера термодинамической оценки некоторых межфазных процессов.....	369
7.1. Основные движущие термодинамические факторы флотационного процесса	370
7.1.1. Поверхностное натяжение как метод исследования неравновесности межфазных взаимодействий при флотации сальвинитов ..	375
7.1.2. Оценка смачиваемости поверхности минеральных частиц по силам их отрыва от пузырьков.....	379
7.2. Поверхностное натяжение и растворимость как мера термодинамической оценки ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий	386
7.3. Прогнозирование реагента-модификатора минеральных поверхностей (сальвинитов).....	386
7.4. О роли поверхностных явлений в механизме комплексообразования аналитических реагентов	395
Список литературы	400
Заключение	405

Научное издание

Макаревич Николай Алексеевич

**МЕЖФАЗНАЯ ГРАНИЦА
«ГАЗ – ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО»**

Монография

Печатается в авторской редакции
Оригинал-макет и дизайн обложки *Е.А. Банниковой*

Подписано в печать 06.03.2018. Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 33,2. Тираж 300 экз. (1-й з-д 1–100 экз.). Заказ № 5089.



Издательский дом им. В.Н. Булатова САФУ
163060, г. Архангельск, ул. Урицкого, д. 56