

**М.В. Улитин, Д.В. Филиппов,  
А.А. Федорова**

# **ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ**

Учебное пособие



**Иваново 2014**



Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический университет

М.В.Улитин, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова

## **ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДсорбция**

Учебное пособие

Иваново  
2014

УДК 544.77:544.723(07)

Поверхностные явления. Адсорбция: Учебное пособие./ М.В.Улитин, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова. ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет.- Иваново, 2014.- 206 с.

В настоящем учебном пособии изложены общие закономерности химии поверхностных явлений, основы термодинамической теории адсорбции, рассмотрены экспериментальные методы исследования и способы описания адсорбционных равновесий. Пособие составлено на базе лекционного курса "Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы", который читается авторами студентам IV курса Ивановского отделения Высшего химического колледжа РАН и студентам технологических специальностей на кафедре физической и коллоидной химии Ивановского государственного химико-технологического университета. Данная дисциплина является основой фундаментальной подготовки специалистов-исследователей и технологов в области термодинамики процессов в гетерогенных системах.

Пособие может быть использовано при изучении дисциплин "Поверхностные явления и дисперсные системы" и "Коллоидная химия" студентами различных технологических специальностей химико-технологических и политехнических ВУЗов, а также при подготовке аспирантов и соискателей, специализирующихся в области теории и практики поверхностных явлений и адсорбции.

Табл.6. Рис.69. Библиография: 12 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет.

#### РЕЦЕНЗЕНТЫ:

доктор химических наук В.Г. Шевченко (Института химии твердого тела УрО РАН)  
доктор химических наук А.Г. Захаров (ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет)

ISBN

© М.В.Улитин, Д.В. Филиппов, А.А. Федорова, 2014  
© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2014.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	6
Введение.....	7
Глава 1. Термодинамика поверхностных слоев.....	10
1.1. Основные понятия и определения .....	10
1.2. Общее условие равновесия поверхностного слоя с объемными фазами.....	14
1.3. Зародышеобразование – начальная стадия формирования границы раздела фаз. Теория зародышеобразования.....	17
1.4. Поверхностное натяжение и энергия межфазных поверхностей.....	21
1.4.1. Взаимосвязь поверхностного натяжения с термодинамическими характеристиками межфазной поверхности. Влияние температуры на поверхностное натяжение.....	21
1.4.2. Капиллярное давление и кривизна поверхности. Уравнение Лапласа.....	23
1.4.3. Методы экспериментального измерения поверхностного натяжения.....	24
Глава 2. Поверхностные явления.....	28
2.1. Адгезия и когезия. Смачивание, несмачивание и растекание .....	28
2.1.1. Закономерности когезионных взаимодействий.....	28
2.1.2. Адгезия. Физико-химические характеристики и механизм процесса.....	29
2.1.3. Смачивание и несмачивание. Краевой угол.....	33
2.1.4. Теплоты смачивания.....	37
2.2. Поверхностные пленки. Уравнения состояния поверхностных слоев.....	39
2.3. Капиллярные явления. Дисперсность и реакционная способность.....	45
Глава 3. Адсорбция.....	50
3.1. Основные понятия и определения.....	50
3.2. Физико-химическая природа адсорбционных взаимодействий.....	53
3.3. Термодинамика процессов адсорбции.....	59
3.3.1. Стехиометрическая теория адсорбции.....	59
3.3.2. Метод избытков Гиббса и метод полного содержания....	63
3.3.3. Уравнение Гиббса как фундаментальное уравнение термодинамической теории адсорбции.....	67
3.4. Методы экспериментальных исследований процессов адсорбции.....	73
3.5. Термодинамические характеристики процессов адсорбции .....	75
3.5.1. Изотермы, изобары и изостеры адсорбции.....	76

3.5.2. Теплоты адсорбции. Энергетическая неоднородность поверхности адсорбентов.....	79
3.5.3. Энтропии адсорбции.....	84
Глава 4. Закономерности адсорбции газов и паров на твердых поверхностях.....	88
4.1. Основные особенности адсорбции на поверхности твердых тел.....	88
4.2. Классификация, методы получения и физико-химические свойства твердых адсорбентов.....	89
4.3. Потенциальная теория адсорбции Поляни.....	93
4.4. Адсорбция в идеальном адсорбционном слое. Изотерма Лэнгмюра.....	97
4.5. Закономерности мономолекулярной адсорбции в реальных адсорбционных слоях.....	101
4.5.1. Общие подходы к описанию адсорбционных равновесий при взаимодействии адсорбат-адсорбат в поверхностном слое.....	102
4.5.2. Уравнения состояния поверхностного слоя и изотермы мономолекулярной адсорбции.....	107
4.5.3. Основы теории адсорбции на неоднородных поверхностях.....	112
4.5.4. Хемсорбция.....	121
4.6. Закономерности процессов полимолекулярной адсорбции.....	124
4.7. Адсорбция на пористых адсорбентах. Теория объемного заполнения микропор.....	130
4.8. Закономерности процессов капиллярной конденсации.....	135
4.9. Методы исследования структуры твердых адсорбентов.....	139
4.9.1. Определение удельной поверхности твердых адсорбентов.....	140
4.9.2. Определение параметров пористой структуры твердых адсорбентов.....	142
4.10. Динамическая активность адсорбентов. Теоретические основы хроматографии.....	144
Глава 5. Закономерности адсорбции на поверхности жидкостей.....	148
5.1. Основные особенности адсорбции на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ.....	148
5.2. Взаимосвязь поверхностного натяжения и концентраций веществ в растворах. Термодинамика адсорбции на поверхности жидкостей.....	151
5.3. Структура поверхностных слоев на границе раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ.....	154
5.4. Поверхностная активность в гомологических рядах органических соединений. Правило Дюкло-Траубе.....	156

5.5. Классификация, физико-химические свойства и применение поверхностно-активных веществ.....	159
Глава 6. Закономерности адсорбции из растворов на твердых поверх- ностях.....	162
6.1. Основные особенности процессов адсорбции из растворов на поверхности твердых тел.....	162
6.2. Термодинамика адсорбции из растворов на твердых по- верхностях.....	169
6.3. Термодинамические модели процессов молекулярной адсорбции из растворов на твердых поверхностях.....	170
6.3.1. Изотерма молекулярной адсорбции из растворов в идеальном адсорбционном слое.....	170
6.3.2. Модели, основанные на представлениях об образовании в ходе адсорбции фаз адсорбционных растворов.....	175
6.3.3. Модели, основанные на решении уравнений состояния поверхностных слоев.....	179
6.3.4. Модели, основанные на решении интегрального уравнения изотермы адсорбции.....	180
6.4. Влияние природы адсорбента, адсорбата и растворителя на закономерности адсорбции из растворов.....	184
6.5. Закономерности процессов адсорбции в гомологических рядах органических соединений. Правило Траубе.....	187
Глава 7. Закономерности адсорбции электролитов.....	190
7.1. Основные особенности термодинамического описания процес- сов адсорбции электролитов.....	190
7.2. Механизмы образования двойного электрического слоя.....	194
7.3. Закономерности ионного обмена.....	197
7.3.1. Иониты и их практическое применение	198
7.4. Мембранное равновесие. Потенциал Доннана	199
7.5. Электрокапиллярные явления.....	201
Список литературы.....	204

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Поверхностные явления в гетерогенных и дисперсных системах имеют чрезвычайно большое научное и прикладное значение. Именно с особыми свойствами межфазных поверхностей связан целый ряд природных явлений в экосистемах, закономерности протекания многих биологических, биохимических и гетерогенных физико-химических процессов. Кроме того, многие реальные тела представляют собой типичные дисперсные системы – эмульсии, пены, гели, аэрозоли, пористые тела и пр. Именно они являются материалом переработки в процессах химической технологии и широко применяются в различных отраслях промышленности, технике и быту. Не случайно, теория поверхностных явлений и адсорбции интенсивно развивается, и за последние десятилетия в области теоретических представлений и прикладного применения поверхностных явлений наблюдаются значительный прогресс.

Кроме того, следует отметить, что в настоящее время во всем мире ускоренными темпами развиваются науки, связанные с промежуточным между отдельными атомами и объемными фазами состоянием вещества. Особые свойства подобных систем позволили получить вещества с заданными свойствами и сформироваться новому направлению в науке – *нанотехнологиям*.

Процессы и явления на границах раздела фаз являются основным объектом изучения *коллоидной химии* – науки о поверхностных явлениях и дисперсных системах, которая является одной из базовых дисциплин фундаментальной естественнонаучной подготовки химиков-технологов и специалистов-исследователей. Однако в учебниках и учебных пособиях по коллоидной химии, изданных к настоящему времени, современные достижения науки о поверхностных явлениях не нашли достаточно полного отражения.

В пособии рассмотрены основные закономерности поверхностных явлений и адсорбции в гетерогенных системах, методы экспериментальных исследований и области их практического применения в химии и химической технологии. При изложении материала использованы методы и подходы классической термодинамики, что подчеркивает тесную взаимосвязь и преемственность физической и коллоидной химии, позволяет отразить особенности описания закономерностей процессов, протекающих на межфазных поверхностях и в гетерогенных дисперсных системах. Пособие ни в коей мере не заменяет существующие учебники и другую учебную литературу. Оно лишь конкретизирует и углубляет излагаемые разделы химии поверхностных явлений и адсорбции с учетом современных достижений науки в этой области.

Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов направления «Химия» и технологических специальностей химико-технологических и химических факультетов политехнических ВУЗов при изучении дисциплин «Коллоидная химия» и «Поверхностные явления и дисперсные системы». Отдельные разделы пособия могут быть полезны при подготовке магистров, аспирантов и соискателей, специализирующихся в области теории и практики поверхностных явлений, адсорбции, дисперсных систем, гетерогенного катализа, плазмохимии и экологии.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность проф. А.М. Толмачеву (МГУ им. М.В. Ломоносова), проф. Н.С. Полякову и проф. А.А. Фомкину (ИФХиЭХ РАН), общение и научные дискуссии с которыми, позволили выработать концепцию изложения материала пособия.

Авторы заранее признательны всем читателям, которые сочтут возможным сделать свои критические замечания и пожелания.

## ВВЕДЕНИЕ

В классической феноменологической термодинамике *фаза* рассматривается как гомогенная часть гетерогенной системы, обладающая постоянными физико-химическими свойствами и ограниченная *границей раздела*, или *межфазной граничной поверхностью*.

Предполагается, что все фазы гетерогенной системы бесконечны по протяженности, а граничные поверхности не оказывают влияния на термодинамические свойства системы в целом. В то же время атомы и молекулы веществ, локализованные на межфазной поверхности, отличаются от молекул, составляющих объемы фаз как по геометрическому положению, так и по энергетическому состоянию. Поэтому разрыв непрерывности фаз в реальных гетерогенных системах вызывает существенное изменение свойств вещества вблизи границы раздела. Если перемещаться из фазы в фазу перпендикулярно межфазной поверхности, то при переходе через границу раздела термодинамические свойства системы изменяются не скачком, а *непрерывно*. Поэтому межфазная поверхность не является математической, т.е. бесконечно тонкой, а представляет собой *поверхностный слой*, распространяющийся в прилегающие к нему фазы системы, термодинамические свойства которого отличаются от свойств объемных фаз.

Межфазная поверхность оказывает возмущающее воздействие на прилегающие к ней фазы, которое, хотя и распространяется на весь объем фаз, но его влияние на состояние системы быстро убывает, и уже на сравнительно небольших расстояниях от поверхности раздела становится крайне незначительным. Поэтому при описании гетерогенных систем в классической феноменологической термодинамике вклад поверхностных слоев в термодинамические свойства системы в целом просто не учитывается.

Однако диспергирование фаз существенно увеличивает вклад свойств межфазной поверхности в общие свойства гетерогенной системы. Так, если фаза графита состоит из частиц правильной кубической формы, то уменьшение размера ребра частицы с  $10^{-2}$  до  $10^{-8}$  м вследствие повышения величины межфазной поверхности вызывает рост доли поверхностных атомов графита от  $10^{-5}$  до 10 масс.%. Поэтому при высокой степени дисперсности фаз вклад термодинамических характеристик поверхностных слоев в параметры состояния системы нельзя не учитывать, так как их свойства будут оказывать заметное влияние на состояние всей гетерогенной системы.

Свойства межфазных поверхностей будут определять закономерности



процессов и явлений, происходящих в диспергированных гетерогенных системах. Следует особо выделить группу процессов, называемых *поверхностными явлениями*, включающую *адгезию* и *когезию*, *смачивание* и *несмачивание*, *капиллярные явления*, образование *поверхностных пленок*, а также *адсорбцию*, возникновение которых вызвано именно свойствами поверхностных слоев и взаимодействиями сопряженных фаз.

Поверхностные явления имеют большое прикладное значение и чрезвычайно распространены в природе. К поверхностным явлениям относятся капиллярное поднятие жидкости в пористых телах, мембранные и обменные процессы в клетках живых организмов, различные атмосферные явления. В частности, доказана непосредственная связь между плодородием почвы, ее пористой и капиллярной структурой. Всем известны примеры образования пен, поверхностных пленок нефтепродуктов на поверхности воды, эффекты смачивания водой и несмачивания ртутью твердых поверхностей. Разнообразно и практическое применение поверхностных явлений: в основе процессов крашения и окраски, стирки, сварки, пайки, склеивания различных материалов, обогащения руд и флотации лежат адгезия и когезия, смачивание и несмачивание. Как с теоретической, так и прикладной точек зрения наибольшее значение имеют процессы адсорбции. Стадии адсорбции определяют закономерности капсулирования, мембранных, гетерогенных и гетерогенно-каталитических процессов, лежат в основе большинства современных методов очистки газовых выбросов и сточных вод, средств химической защиты. Современное развитие целого ряда наук, таких как гетерогенный катализ, нефтехимия, текстильная химия базируется на достижениях в области теории адсорбции. Не случайно учение о поверхностных явлениях и адсорбции составляют основу коллоидной химии как отдельной науки.

Теория поверхностных явлений и адсорбции – один из наиболее сложных разделов классической термодинамики. Адсорбционные процессы протекают в межфазных поверхностных слоях толщиной, чаще всего не превышающей несколько молекулярных диаметров. Именно на таких расстояниях отклонения свойств поверхностных слоев и граничащих объемных фаз проявляются наиболее интенсивно. Поверхностные слои по физическим свойствам следует отнести к "полумикроскопическим" системам, которые лежат на границе применимости законов феноменологической термодинамики макросистем. Поэтому для создания теории адсорбции необходимо разработать методы термодинамического описания энергетически неоднородной граничной области пространства малой протяженности, которая примыкает к межфазной поверхности. Экспериментальные исследования поверхностных явлений и адсорбции достаточно сложны, так как толщина неоднородных поверхностных слоев на границе раздела фаз в большинстве случаев неизвестна, а суммарное количество веществ, содержащихся на межфазной поверхности, по сравнению с их общим количеством в макроскопической гетерогенной системе чрезвычайно мало. Поэтому для раскрытия термодинамических закономерностей процессов, протекающих в поверхностных слоях, необходимо использовать особые подходы, которые, несмотря на теоретические и экспериментальные сложности ре-

шаемых проблем, должны базироваться на законах и методологии классической термодинамики.

Кроме того, нельзя не отметить особую роль поверхностных процессов и явлений в формировании *наноструктур* и *наноразмерных материалов*. Независимо от конкретных методик синтеза наноструктур, все методы получения наноматериалов объединяются классическими методами диспергирования и конденсации, принятыми в коллоидной химии. Особую роль в таком синтезе играют способы предварительной подготовки поверхности на атомном уровне, знание закономерностей и природы поверхностных взаимодействий атомов и молекул. Поэтому развитие теории химии наносистем и наноматериалов невозможно без использования классических теоретических положений процессов адсорбции и химии дисперсных систем.

## Глава 1.

# ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

### 1.1. Основные понятия и определения

Все вещества в равновесных условиях существуют в твердом, жидком и газообразном состоянии. Поэтому по природе и состоянию взаимодействующих фаз можно выделить только пять типов межфазных поверхностей:

- *жидкость – газ*;
- *жидкость – жидкость*;
- *твердое тело – газ*;
- *твердое тело – жидкость*;
- *твердое тело – твердое тело*.

Наиболее наглядно поверхностные явления проявляются в системах, в которых одна из взаимодействующих фаз – газ или жидкость. Поэтому теория поверхностных явлений наиболее полно разработана для границ раздела фаз жидкость–газ, жидкость–жидкость, твердое тело –газ и твердое тело –жидкость.

Именно поверхностные явления определяют особые свойства *дисперсных систем*, которые являются объектами изучения *коллоидной химии*.

*Дисперсными* называют гетерогенные системы, состоящие из одной или нескольких мелко раздробленных *дисперсных фаз*, находящихся в однородной непрерывной *дисперсионной среде*. Системы с жидкой и газообразной дисперсионной средой называются *свободнодисперсными*, а с твердой – *связнодисперсными*. К свободнодисперсным относятся *аэрозоли*, *суспензии*, *эмульсии*, *пены* различной химической природы, а к связнодисперсным системам – большинство сплавов металлов, а также твердые пористые тела: почва, другие природные структуры, промышленные гетерогенные катализаторы и адсорбенты. Пористые тела относятся к *капиллярным связнодисперсным системам*. Вполне очевидно, что фазовое состояние и физико-химические характеристики дисперсной фазы и дисперсионной среды будут определять свойства поверхностных слоев фаз дисперсных систем.

Одним из основных количественных параметров поверхностных слоев, разделяющих фазы гетерогенной системы, служит *величина межфазной поверхности*. Поверхность обладает *экстенсивными свойствами*, т.е. зависит от массы или объема фаз. Рост величины поверхности всегда сопровождается повышением интенсивности поверхностных явлений и увеличением их вклада в общие свойства гетерогенной дисперсной системы.

В системах жидкость–жидкость и жидкость–газ межфазные поверхности равны *внешней поверхности* границы раздела фаз и могут быть найдены по геометрическим размерам или системы в целом, или диспергированных частиц. Для систем с твердой границей раздела межфазная поверхность складывается из *внешней* и *внутренней поверхности*, которая зависит от пористой структуры твердой фазы. Так, для капиллярных систем внутренняя и внешняя поверхности

могут различаться в  $100 \div 1000$  раз. Поэтому поверхность твердых материалов может быть измерена только экспериментально, и для ее расчета используют значения *удельной поверхности*, численно равной поверхности единицы объема или массы твердой фазы. Тогда общая поверхность диспергированного твердого тела  $s$  будет связана с величиной удельной поверхности простыми соотношениями (1):

$$ds = s_{y\phi} dm, \quad \text{или} \quad ds = s'_{y\phi} dv \quad (1)$$

В формулах (1):  $m$  и  $v$  – масса и объем дисперсной фазы;  $s_{y\phi}$  и  $s'_{y\phi}$  – удельная поверхность, отнесенная к массе или объему твердого тела.

Удельная поверхность является важной физико-химической характеристикой твердых фаз дисперсных систем. Однако, для связнодисперсных капиллярных систем закономерности процессов, протекающих на границе раздела фаз твердое тело–газ и твердое тело–жидкость, наряду с удельной поверхностью, будут определяться особенностями пористой структуры твердых тел. По классификации, предложенной М.М. Дубининым, различают:

- *Микропористые системы*, поры которых имеют радиусы до 2 нм;
- *Мезопористые системы*, или системы с переходными порами, поры которых имеют радиусы от 2 до 20 нм;
- *Макропористые системы* с радиусами пор от 20 до 200 нм.

Существуют также особые пористые системы – *цеолиты* или *молекулярные сита*, размеры ячеек, или полостей которых сравнимы с размерами отдельных молекул. По своим свойствам цеолиты приближаются к *наносистемам*, которые способны избирательно взаимодействовать с компонентами среды на молекулярном уровне. Примером наносистем служат фуллерены – объемные углеродные структуры, химия которых в связи с их уникальными свойствами в последние десятилетия интенсивно развивается.

Следует отметить, что с точки зрения подходов к классификации изучаемых систем коллоидная химия и теория поверхностных явлений несколько отличаются. Так, в коллоидной химии система, полученная диспергированием твердого пористого тела в жидкости, относится к классу *свободнодисперсных суспензий*. В то же время в теории поверхностных явлений, которая изучает процессы, протекающие в объеме пор твердой фазы, такая система будет рассматриваться как *связнодисперсная капиллярная*. Приведенный пример иллюстрирует лишь терминологические различия названий одной и той же системы, но их понимание позволяет глубже подойти к раскрытию сути рассматриваемых явлений или процессов.

Следует особо остановиться на свойствах жидких фаз в капиллярных и свободнодисперсных системах. Поверхности жидкостей обладают высокой подвижностью и самопроизвольно изменяют свою равновесную форму, что проявляется в образовании сферических менисков, капель и тонких пленок, например, пены. Самопроизвольное изменение равновесной формы поверхности жидкости в ходе образования гетерогенной системы называется свойством

*капиллярности*. Капиллярность связана с равновесными конфигурациями и закономерностями макроскопического и статистического поведения межфазных поверхностей, поэтому теория капиллярности является одним из важных разделов термодинамики поверхностных явлений.

Независимо от природы межфазных поверхностей, химического состава и природы фаз, отличительными признаками всех классов гетерогенных и дисперсных систем являются *дисперсность* и *гетерогенность*. Эти признаки были выделены в начале 30-х гг. Н.П. Песковым и соответствуют современным представлениям теории поверхностных явлений.

*Дисперсность* – признак, который учитывает геометрические размеры частиц фаз как составляющих частей гетерогенной системы. С точки зрения термодинамики дисперсность следует рассматривать как *независимую переменную*, от которой зависят все термодинамические свойства системы.

Так, при выводе уравнения правила фаз Гиббса для гетерогенной системы с учетом дисперсности можно получить известное уравнение, которое связывает между собой число термодинамических степеней свободы  $C$ , число компонентов  $K$ , фаз  $\Phi$  и независимых переменных  $I$ :

$$C = K - \Phi + I \quad (2)$$

Для гетерогенных систем с бесконечной протяженностью фаз независимыми переменными являются температура и давление, т.е.  $I=2$ . Однако, если фазы ограничены межфазными поверхностями, то свойства системы в целом будут определяться также дополнительными независимыми переменными, выраженными через какую-либо функцию поверхности. Так, для многокомпонентной дисперсной системы с одной границей раздела фаз появляется одна дополнительная независимая переменная, и  $I=3$ .

В теории *дисперсного анализа* частицы сложной формы аппроксимируют шарообразными частицами с некоторым эффективным радиусом  $r_{\text{ср}}$ . За меру дисперсности принимают величину, обратную *наименьшему измерению* частиц. Дисперсионный анализ позволяет найти *гранулометрический состав системы*, т.е. установить закон распределения числа или массы элементов структуры фаз по дисперсности. Системы с постоянными функциями распределения по дисперсности называют *монодисперсными*. Реальные гетерогенные системы различной природы чаще всего относятся к *полидисперсным*: частицы, поры и другие элементы структуры их фаз характеризуются сложными функциями распределения по дисперсности.

По дисперсности различают следующие типы гетерогенных систем:

- *ультрамикрогетерогенные системы*, размер частиц дисперсных фаз которых изменяется от 1 до 100 нм;
- *микрогетерогенные системы* с размером частиц от 100 нм до  $10^{-5}$  м;
- *грубодисперсные системы* с размером частиц более  $10^{-5}$  м.

Дисперсность служит характеристикой величины межфазной поверхности. В общем случае рост дисперсности всегда вызывает увеличение поверхнос-



ти раздела фаз. Для непористых и монопористых тел величина межфазной поверхности может быть определена из их гранулометрического состава: по размерам частиц и радиусам пор с учетом функций распределения. Однако, в случае капиллярных систем установить количественную взаимосвязь удельной поверхности и дисперсности чрезвычайно трудно.

*Гетерогенность*, или *многофазность* – признак, который указывает на наличие в гетерогенной системе неоднородных поверхностных слоев.

Получение межфазных поверхностей связано с затратой энергии. Поэтому свободная энергия образования поверхности раздела фаз всегда положительна. Это необходимое условие для существования межфазных поверхностей. При отрицательной свободной энергии образования поверхность самопроизвольно возрастает вплоть до полного диспергирования одной фазы в другой. Именно с отрицательной свободной энергией образования граничных поверхностей связаны самопроизвольные процессы диффузии, смешения жидкостей, газов, растворения твердых веществ, т.е. процессы образования растворов – многокомпонентных гомогенных систем.

Избыточную энергию поверхностных слоев следует учитывать в расчетах термодинамических функций, описывающих состояние гетерогенных систем. К примеру, изменение энергии Гельмгольца  $dA$  для процессов, протекающих в многокомпонентной гетерогенной системе с числом межфазных поверхностей, равным  $s$ , может быть рассчитано из уравнения (3):

$$dA = -PdV - SdT + \varphi dq + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_s dA_s \quad (3)$$

где:  $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $S$ ,  $\mu_i$  и  $n_i$  – давление, объем, температура, энтропия, химический потенциал и число моль  $i$ -того компонента системы;  $dA_s$  – вклад энергии поверхности границы раздела фаз в энергию системы в целом.

Как показывает практический опыт, в высокодисперсных гетерогенных системах вклад свободной энергии поверхностного слоя в величины термодинамических функций может быть весьма значительным.

Избыточная энергия межфазных поверхностей оказывает влияние на состояние вещества, распределенного в поверхностных слоях, и является основной причиной возникновения поверхностных явлений на границах раздела фаз. Закономерности процессов, протекающих в поверхностных слоях, непосредственно связаны с особенностями строения и *агрегативной устойчивостью* дисперсных систем – способностью частиц дисперсных фаз сохранять определенную степень дисперсности. Поэтому теория поверхностных явлений, методы исследования и описания закономерностей процессов, протекающих на межфазных поверхностях различной природы, тесно связаны с физико-химическими свойствами самых разнообразных классов дисперсных систем и составляют теоретическую основу коллоидной химии.

## 1.2. Общее условие равновесия поверхностного слоя с объемными фазами

Для получения термодинамических уравнений, описывающих равновесия в поверхностных слоях, рассмотрим равновесия в закрытой гетерогенной системе, содержащей  $f$  фаз и  $v$  межфазных поверхностей. Модель такой двухфазной гетерогенной системы с одной межфазной поверхностью схематично изображена на рис.1.

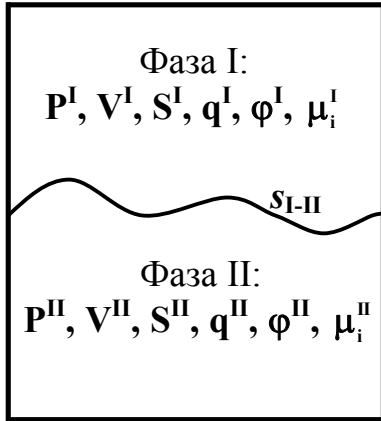


Рис.1. Модель закрытой двухфазной многокомпонентной гетерогенной системы

Для системы при постоянных энтропии  $S$ , объеме  $V$ , заряде  $q$  и числе молей каждого из компонентов  $n_i$  условием равновесия будет минимум ее внутренней энергии  $U$ , т.е.:

$$dU_{S,V,q,n_i} = 0 \quad (4)$$

Используя свойства функций состояния, величину  $dU$  можно рассчитать через внутренние энергии объемных фаз  $dU^f$  и поверхностных слоев  $dU^v$ :

$$dU = \sum_f dU^f + \sum_v dU^v \quad (5)$$

Пусть в рассматриваемой системе объем поверхностных слоев на границах раздела фаз  $v_{ij}$  по сравнению с объемом фаз  $V^f$  невелик, т.е.:

$$v_{ij} \ll V^f \quad (6)$$

При соблюдении условия (6) межфазные поверхности близки по свойствам к математическим. Тогда, используя свойства характеристических функций и законы классической термодинамики, изменение внутренней энергии системы  $dU$  можно рассчитать по уравнению (7):

$$dU = \sum_f T dS^f - \sum_f P dV^f + \sum_f \varphi dq^f + \sum_f \sum_i \mu_i^n dn_i^f + \sum_f T dS^s + \\ + \sum_v \varphi dq^s + \sum_v \sum_i \mu_i^n dn_i^s + \sum_v \left( \frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S^s, v, q^s, n_i^s} \cdot ds \quad (7)$$

В уравнении (7):  $T$ ,  $P$ ,  $V^f$  – температура, давление и объем фаз гетерогенной системы;  $S^f$ ,  $S^s$ ,  $\varphi$ ,  $q^f$ ,  $q^s$  – энтропия, электрический потенциал и заряд фаз и межфазных поверхностей;  $\mu_i^n$ ,  $n_i^f$ ,  $n_i^s$  – химический потенциал и число молей  $i$ -того компонента в объеме фаз и на границах их раздела;  $s$  – величина межфазных поверхностей.

Последнее слагаемое уравнения (7) учитывает вклад энергии межфазной поверхности в термодинамические свойства гетерогенной системы, в частности, величину внутренней энергии. Производная  $\left( \frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S^s, v, q^s, n_i^s} = \sigma$  представляет собой

фактор интенсивности, который называется *поверхностное натяжение*. По физическому смыслу поверхностное натяжение численно равно работе образования единицы площади межфазной поверхности. Согласно теории термодинамических потенциалов, поверхностное натяжение  $\sigma$  связано с термодинамическими функциями соотношениями (8):

$$\sigma = \left( \frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S^v, v, q^v, n_i^v} = \left( \frac{\partial H}{\partial s} \right)_{S^v, T, q^v, n_i^v} = \left( \frac{\partial S}{\partial s} \right)_{U^v, v, q^v, n_i^v} = \left( \frac{\partial A}{\partial s} \right)_{T, v, q^v, n_i^v} = \left( \frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, P, q^v, n_i^v} \quad (8)$$

С учетом (8), уравнение (7) можно записать в виде (9):

$$dU = \sum_f T dS^f - \sum_f P dV^f + \sum_f \phi dq^f + \sum_f \sum_i \mu_i dn_i^f + \sum_f T dS^s + \\ + \sum_v \phi dq^s + \sum_v \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_v \sigma ds \quad (9)$$

Внутреннюю энергию поверхностных слоев можно найти как разность внутренней энергии всей системы в целом и суммарной внутренней энергии отдельных фаз. Тогда для одной межфазной поверхности:

$$dU^s = T dS^s + \phi dq^s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sigma ds \quad (10)$$

Аналогично можно выразить и другие термодинамические характеристики поверхности, например, изменение энергии Гиббса  $dG^s$ :

$$dG^s = -S^s dT^s + \phi dq^s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sigma ds \quad (11)$$

Термодинамические уравнения (10)÷(12) позволяют проводить расчеты равновесий на границах раздела фаз с поверхностным слоем малой толщины. Такими свойствами обладают межфазные поверхности жидкостей.

В гетерогенных системах, содержащих твердые фазы с неоднородным поверхностным слоем конечной толщины, межфазные поверхности нельзя отнести к строго математическим. В этом случае уравнение для расчета изменения внутренней энергии системы  $dU$  следует записать:

$$dU = \sum_f T dS^f - \sum_f P dV^f + \sum_f \phi^f dq^f + \sum_f \sum_i \mu_i^f dn_i^f + \sum_f T dS^v - \\ - \sum_v P dv + \sum_v \phi^v dq^v + \sum_v \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sum_v \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S^v, v, q^v, n_i^v} \cdot dv \quad (12)$$

В уравнении (12):  $S^v$ ,  $\phi^v$ ,  $q^v$  – энтропия, электрический потенциал и заряд поверхностного слоя;  $\mu_i^v$ ,  $n_i^v$  – химический потенциал и число моль  $i$ -того компонента в поверхностном слое;  $v$  – объем поверхностного слоя на границе раздела фаз  $i$ – $j$ .

Так же, как и в случае бесконечно тонкой границы раздела, последнее слагаемое уравнения (12) учитывает вклад энергии межфазных поверхностей в термодинамические свойства гетерогенной системы в целом. Производная

$\left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S^v, v, q^v, n_i^v} = \sigma^v$  – фактор интенсивности свойств системы, численно равный работе

по образованию единицы объема поверхностного слоя, который называется *энергией поверхностного слоя* или *поверхностной энергией*. Поверхностная энергия включает в себя комплекс физико–химических характеристик поверхностного слоя. Понятия "энергия поверхностного слоя" и "поверхностное натяжение" по физическому смыслу чрезвычайно близки. Взаимосвязь поверхностного натяжения и энергии поверхностных слоев будет рассмотрена далее в главе "Термодинамика адсорбции".

Поверхностная энергия  $\sigma^v$  связана с другими термодинамическими характеристиками состояния системы соотношениями (13):

$$\sigma^v = \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_{S^v, v, q^v, n_i^v} = \left( \frac{\partial H}{\partial v} \right)_{S^v, T, q^v, n_i^v} = \left( \frac{\partial S}{\partial v} \right)_{U^v, v, q^v, n_i^v} = \left( \frac{\partial A}{\partial v} \right)_{T, v, q^v, n_i^v} = \left( \frac{\partial G}{\partial v} \right)_{T, P, q^v, n_i^v} \quad (13)$$

Из выражений (12) и (13) следует, что для одной межфазной поверхности:

$$dU^v = T dS^v - P dv + \phi^v dq^v + \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sigma^v dv \quad (14)$$

$$dA^v = -S^v dT - P dv + \phi^v dq^v + \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sigma^v dv \quad (15)$$

$$dG^v = -S^v dT + v dP + \phi^v dq^v + \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sigma^v dv \quad (16)$$

Уравнения (10), (11), (14)÷(16) являются основой расчета термодинамических характеристик поверхностных слоев.

Как следует из проведенного выше анализа, учет свойств межфазных поверхностей существенно увеличивает число термодинамических функций, описывающих состояние гетерогенных систем. Так, для простой двухфазной системы, содержащей  $n$  компонентов, с одной межфазной поверхностью, которая изображена на рис.1, число термодинамических функций, описывающих состояние равновесия, возрастает на  $4+n$ . Кроме того, непрерывное изменение поверхностной энергии при переходе из фазы в фазу резко усложняет точное интегрирование уравнений типа (14)÷(16). Поэтому подходы к описанию поверхностных слоев в подавляющем большинстве случаев базируются на результатах экспериментальных исследований. К особенностям гетерогенных систем следует отнести также и то, что положительные значения энергии поверхностного слоя будут определять особые закономерности изменения термодинамических функций при достижении равновесия.

В связи с вышеизложенным, термодинамическую теорию поверхностных явлений следует с самого начала формулировать так, чтобы, по возможности, отвлечься от объемных фаз и рассматривать экстенсивные величины, непосредственно связанные с поверхностным слоем. Кроме того, при построении теории необходимо дать такое математическое описание измеряемых величин, которое соответствовало бы применяемому методу измерения, то есть учитывало особенности проведенного эксперимента.

Поверхности раздела возникают в ходе *зародышеобразования* – процесса самопроизвольного образования кластеров малого размера, рост которых приводит к формированию гетерогенных фаз. Очевидно, что образование зароды-

шей непосредственно связано с энергией поверхностных слоев. Поэтому рассмотрение теории зародышеобразования необходимо для понимания закономерностей получения гетерогенных дисперсных систем и анализа свойств возникающих при этом межфазных поверхностей.

### 1.3. Зародышеобразование – начальная стадия формирования границы раздела фаз. Теория зародышеобразования

Зародышеобразование представляет собой начальную стадию формирования дисперсных фаз в гомогенных системах. Зародыши возникают в пересыщенных парах или растворах самопроизвольно вследствие химических или межмолекулярных взаимодействий компонентов гомогенных фаз. Основной особенностью процесса является термодинамические затруднения в возникновении и росте частиц новой фазы, вызванные избыточной поверхностной энергией зародышей. Поэтому закономерности зародышеобразования и формирования гетерогенных фаз заданной степени дисперсности непосредственно связаны с величиной и энергией межфазной поверхности.

Рассмотрим термодинамические закономерности образования зародышей в процессе конденсации жидкости из пересыщенного пара.

В общем случае изменение энергии Гиббса процесса конденсации  $\Delta_r G$  может быть рассчитано из простого соотношения (17):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^f + \Delta_r G^s \quad (17)$$

где:  $\Delta_r G^f$  – изменение энергии Гиббса при образовании фазы жидкости;  $\Delta_r G^s$  – изменение энергии Гиббса, вызванное избыточной энергией поверхности зародыша.

Величину  $\Delta_r G^f$  при образовании зародыша объемом  $V_s$  можно найти через химические потенциалы жидкости  $\mu_{ж}$  и пересыщенного пара  $\mu_n$ :

$$\Delta_r G^f = n_s (\mu_{ж} - \mu_n) = \frac{V_s}{V_m} (\mu_{ж} - \mu_n) \quad (18)$$

где:  $n_s$  – число моль вещества в зародыше;  $V_m$  – мольный объем жидкости.

Разность химических потенциалов уравнения (18) представляет собой работу по изотермическому переносу моля вещества из состояния жидкости с давлением насыщенных паров при данной температуре  $P_s$  в паровую фазу с давлением  $P$ . Тогда уравнение (18) можно преобразовать к виду (19):

$$\Delta_r G^f = \frac{V_s}{V_m} RT \cdot \ln \frac{P_s}{P} = - \frac{V_s}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_n \quad (19)$$

где  $\gamma_n$  – степень пересыщения, численно равная отношению давления пересыщенного пара к давлению насыщенных паров жидкости при данной температуре.

Расчет избыточной энергии поверхности зародыша  $\Delta_r G^s$  проводят на основании уравнений равновесия поверхностного слоя с объемными фазами. Интегрируя соотношения (8) при постоянных  $P$  и  $T$ , получаем:

$$\Delta_r G^s = \sigma \cdot s \quad (20)$$



где  $S$  – поверхность зародыша.

С учетом (19), (20), выражение для расчета общего изменения энергии Гиббса в процессе конденсации  $\Delta_r G$  можно записать в виде:

$$\Delta_r G = -\frac{V_3}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_n + \sigma \cdot s \quad (21)$$

При правильной сферической форме образующегося зародыша уравнение (21) легко преобразуется в выражение (22):

$$\Delta_r G = -\frac{4/3 \pi r^3}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_n + 4 \pi r^2 \cdot \sigma \quad (22)$$

Проведем анализ уравнений (21), (22).

Избыточная энергия поверхности зародыша  $\Delta_r G^s$  имеет только положительные значения и возрастает пропорционально квадрату радиуса зародыша, что иллюстрирует рис.2, кривая 2. Поэтому знак  $\Delta_r G$  будет определять изменение энергии Гиббса при образовании фазы жидкости  $\Delta_r G^f$ .

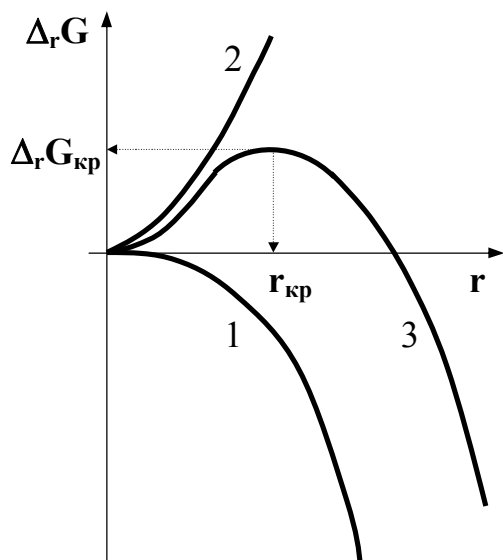


Рис.2. Зависимости изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G$  объемной фазы – 1, поверхности – 2 и системы – 3 от размера зародыша  $r$  в процессе конденсации.

В ненасыщенном паре при  $P < P_s$  и  $\gamma_n < 1$  величины  $\Delta_r G^f$  и, следовательно, изменения энергии Гиббса конденсации независимо от условий проведения процесса будут положительны, и фаза жидкости не может возникать самопроизвольно. Данный случай отвечает условию устойчивости гомогенных газовых фаз и истинных растворов.

В пересыщенном паре при  $P > P_s$  и  $\gamma_n > 1$  величина  $\Delta_r G^f$  может определять отрицательные значения изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G$ . Поэтому *пересыщение объемной фазы* служит *необходимым условием* возможности самопроизвольного протекания процесса конденсации. В пересыщенных средах изменение энергии Гиббса

образования фазы жидкости снижается пропорционально кубу радиуса зародыша, что иллюстрирует рис.2, кривая 1. При определенных значениях радиуса достигается соотношение (23):

$$\left| \frac{V_3}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_n \right| > \sigma \cdot s \quad (23)$$

и в системе преимущественно протекает самопроизвольный рост образовавшихся зародышей. Зависимость изменения энергии Гиббса процесса конденсации от радиуса зародыша иллюстрирует рис.2, кривая 3.

Рассмотрим зависимость изменения энергии Гиббса в процессе конденса-

ции от радиуса зародыша более подробно. Первая и вторая производные  $\Delta_r G$  по  $r$  могут быть найдены из уравнения (22):

$$\left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial r} \right)_T = - \frac{4\pi r^2}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_n + 8\pi r \cdot \sigma \quad (24)$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta_r G}{\partial r^2} \right)_T = - \frac{8\pi r}{V_m} RT \cdot \ln \gamma_n + 8\pi \cdot \sigma \quad (25)$$

Из выражения (24) следует, что энергия Гиббса процесса конденсации экстремально зависит от радиуса зародыша. Из условия экстремума легко получить соотношение (26), связывающее степень пересыщения  $\gamma_n$  с радиусом, соответствующим максимуму изменения энергии Гиббса процесса конденсации  $r_{кр}$ , или *критическим размером зародыша*:

$$\ln \gamma_n = \frac{2V_m \sigma}{RT} \cdot \frac{1}{r_{кр}} \quad (26)$$

В точке экстремума вторая производная отрицательна:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta_r G}{\partial r^2} \right)_T = - \frac{8\pi r_{кр}}{V_m} RT \cdot \left( \frac{2V_m \sigma}{RT \cdot r_{кр}} \right) + 8\pi \cdot \sigma = -8\pi \cdot \sigma \quad (27)$$

Поэтому экстремум на зависимости  $\Delta_r G$  от  $r$  соответствует максимуму. Таким образом, уравнения (24)÷(27) количественно обосновывают вид зависимости изменения энергии Гиббса конденсации от радиуса зародыша.

Проведенный термодинамический анализ показывает, что конденсация жидкости из пересыщенного пара протекает по следующему механизму. При степенях пересыщения гомогенной фазы ниже дисперсности, отвечающей критическому радиусу  $r_{кр}$ , в системе постоянно протекает самопроизвольное образование и исчезновение зародышей новой фазы. Поэтому пересыщенный пар или раствор можно рассматривать как гетерогенно–дисперсную систему, в которой присутствуют множество лабильных зародышей переменных размеров ниже критического. При степенях пересыщения, отвечающих уравнению (26), вероятность образования и исчезновения зародышей становится одинаковой, что определяет начало конденсации. Дальнейшее повышение степени пересыщения вызывает самопроизвольный рост возникших зародышей, что сопровождается снижением энергии Гиббса, прекращением процесса образования новых зародышей и формированием гетерогенной системы определенной дисперсности. Подобный механизм зародышеобразования является общим для различных типов дисперсных систем [1].

Выразив критическую степень пересыщения из уравнения (26), из (25) можно найти критическую энергию зародышеобразования  $\Delta_r G_{кр}$ :

$$\Delta_r G_{кр} = - \frac{4/3 \pi r_{кр}^3}{V_m} RT \cdot \left( \frac{2V_m \sigma}{RT \cdot r_{кр}} \right) + 4\pi r_{кр}^2 \cdot \sigma = \frac{4}{3} \pi r_{кр}^2 \cdot \sigma \quad (28)$$

Согласно выражению (28),  $\Delta_r G_{кр}$  равно одной трети избыточной поверхностной энергии зародыша критического размера, что было обосновано еще Гиббсом [1]. Аналогично можно получить уравнение для расчета численных значений критической энергии зародышеобразования:

$$\Delta_r G_{кр} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_n)^2} \quad (29)$$

Уравнения (26), (29) позволяют определять энергию Гиббса образования и критический размер зародыша жидкости. Так, при формировании капель воды при 273 К и степени пересыщения, равной 4, в зародыше критического размера, равного 0.8 нм, содержится около 90 молекул воды. Полученные уравнения также показывают, что энергия образования и критический размер зародыша определяется, в основном, степенью пересыщения. Чем выше степень пересыщения, тем ниже изменение энергии Гиббса зародышеобразования и меньше размеры возникающих зародышей.

Доказано, что уравнения (26), (29) могут быть применимы и для процессов зародышеобразования твердой фазы [1]. Однако, в этом случае расчет критической энергии образования зародышей затруднен, так как микрокристаллы чаще всего имеют несферическую форму, а экспериментальное определение поверхностной энергии твердой фазы весьма сложно.

Дальнейший рост зародыша с образованием частиц дисперсной фазы описывает статистическая теория Беккера и Деринга, которая базируется на молекулярно-кинетической теории газов.

Согласно положениям данной теории, поток вещества  $I$  к поверхности в процессе роста зародыша может быть найден из уравнения:

$$I = \frac{Z}{n_{кр}} \cdot \left( \frac{\Delta_r G_{кр}}{3\pi RT} \right)^{1/2} \cdot \exp\left( - \frac{\Delta_r G_{кр}}{RT} \right) \quad (30)$$

где:  $Z$  – частота соударений молекул в паровой фазе;  $n_{кр}$  – число молекул в зародыше критического размера.

Выразив  $Z$  из молекулярно-кинетической теории и используя выражение (29) для расчета критического изменения энергии Гиббса при образовании зародыша, можно получить уравнение для расчета потока:

$$I = 2n^2 \delta^2 \left( \frac{RT}{M} \right)^{1/2} \cdot \exp\left( - \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_n)^2} \right) \quad (31)$$

где:  $n$  – число молекул пара в единице объема;  $\delta$  и  $M$  – эффективное сечение молекулы и молекулярная масса конденсирующегося вещества.

Согласно уравнениям (30), (31), энергия поверхности и степень пересыщения гомогенной фазы, из которой происходит конденсация, непосредственно связаны со скоростями роста образовавшихся зародышей.

Теория зародышеобразования имеет достаточно разнообразное практическое применение. Закономерности образования и роста зародышей при конденсационном образовании новых фаз лежат в основе кинетики гетероген-

ных процессов, теории кристаллизации, служат основой для разработки методов получения лиофобных дисперсных систем. Процессы конденсации используются на практике при получении высокодисперсных порошков, аэрозолей, эмульсий и т.д. В некоторых случаях, например, в технологиях производства стекла, развитие зародышеобразования является нежелательным и снижает качество производимого материала. Однако, несмотря на разнообразие процессов конденсации, закономерности образования и роста зародышей зависят от свойств и избыточной энергии образующейся межфазной поверхности, что позволяет говорить об определяющей роли поверхностных явлений в процессах конденсационного образования фаз.

#### 1.4. Поверхностное натяжение и энергия межфазных поверхностей

Из термодинамики равновесий поверхностного слоя с объемными фазами следует, что поверхностное натяжение является основной энергетической характеристикой жидких поверхностей. Поверхности жидкости характеризуются малыми адсорбционными объемами и по свойствам близки к математическим [7], их поверхностное натяжение может быть достаточно просто и точно измерено. Это создает надежную основу для термодинамического описания разнообразных процессов и явлений, протекающих на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ.

##### 1.4.1. Взаимосвязь поверхностного натяжения с термодинамическими характеристиками межфазной поверхности. Влияние температуры на поверхностное натяжение

Рассмотрим взаимосвязь поверхностного натяжения и термодинамических характеристик жидких поверхностей.

Состояние поверхностных слоев может быть описано термодинамическими функциями, используемыми классической термодинамикой: внутренней энергией, энтальпией, энтропией, энергиями Гиббса, Гельмгольца и пр. Если функции состояния поверхностного слоя отнести к единице поверхности раздела фаз, то из термодинамических соотношений (8) следует, что:

$$\Delta_s G = \sigma \quad (32)$$

где  $\Delta_s G$  – изменение энергии Гиббса жидкой поверхности.

Согласно второму закону термодинамики изменение энтропии поверхностного слоя  $\Delta_s S$  в равновесной системе можно найти из соотношения (33):

$$\Delta_s S = \frac{Q_s}{T} \quad (33)$$

где  $Q_s$  – теплота образования единицы поверхности.

Теплота  $Q_s$ , или *скрытая теплота образования поверхности*, численно равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить фазе жидкости для изотермического увеличения ее поверхности на единицу площади. Так как

образование межфазной поверхности всегда требует затраты энергии, то теплота образования поверхности имеет только положительные значения.

Для расчета энтропии можно использовать соотношения (34):

$$\Delta_s S = - \left( \frac{\partial \Delta_s G}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (34)$$

Согласно (34), знак изменения энтропии поверхностного слоя определяет характер зависимости поверхностного натяжения жидкости от температуры, или *температурный коэффициент поверхностного натяжения*. Сочетая выражения (33) и (34), можно получить соотношение (35):

$$\left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = - \frac{Q_s}{T} < 0, \quad (35)$$

из которого следует, что температурный коэффициент поверхностного натяжения жидкости отрицателен. Однако, точную зависимость поверхностного натяжения от температуры можно получить только экспериментально. Для большинства неполярных жидкостей такие зависимости близки к линейным:

$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \cdot (T - T_0), \text{ где } \alpha = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (36)$$

Значения температурных коэффициентов поверхностного натяжения чистых жидкостей  $\alpha$  экспериментально измерены с достаточно высокой точностью и приведены в учебной литературе и справочниках, например, в [1-5].

Поверхностный слой можно отнести к конденсированной системе, для которой внутренняя энергия и энтальпия имеют одинаковые значения. Поэтому с учетом выражений (32)÷(35) уравнение Гиббса–Гельмгольца для поверхностных слоев жидкостей следует записать в виде (37):

$$\Delta_s U = \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = \sigma + Q_s, \quad (37)$$

Уравнение (37) описывает взаимосвязь внутренней энергии  $\Delta_s U$  и изменения энергии Гиббса поверхностного слоя, или поверхностного натяжения. Как следует из данного уравнения, при положительной теплоте образования поверхности  $Q_s$  внутренняя энергия поверхностного слоя, или *полная поверхностная энергия*, всегда превышает энергию Гиббса. Следует отметить, что для большинства неполярных и малополярных жидкостей поверхностная энергия практически не зависит от температуры, так как:

$$\left( \frac{\partial \Delta_s U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p - T \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_p = 0 \quad (38)$$

Однако, этот вывод будет справедлив только для межфазной поверхности жидкость–газ. Для процессов взаимодействия границ раздела твердое тело–жидкость и жидкость–жидкость полученные выше соотношения будут нарушаться из-за особенностей поверхностных явлений на межфазных поверхностях в конденсированных системах.



### 1.4.2. Капиллярное давление и кривизна поверхности. Уравнение Лапласа

Избыточная энергия жидких поверхностей определяет свойства *капиллярности* – способность жидкости самопроизвольно изменять равновесную форму границы раздела фаз. По *принципу Гиббса–Кюри*, термодинамически устойчива такая форма материальных тел, которая обладает наименьшей поверхностной энергией. Поэтому высоко подвижные поверхности жидкости в ходе формирования равновесных фаз принимают сферическую форму с минимальной площадью границ раздела и снижают свободную энергию гетерогенной системы. В результате деформации поверхности в сопряженных фазах возникает избыточное *капиллярное давление*, вызывающее проявление капиллярности в виде образования капель, сферических менисков, тонких пленок, в частности, пены, поднятия жидкости в капиллярах и прочее.

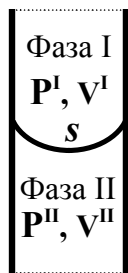


Рис.3. Модель двухфазной капиллярной системы

Для количественного описания свойств капиллярности рассмотрим равновесия в капиллярной системе, в которой диспергирована жидкость. Капилляр радиуса  $r$  такой системы иллюстрирует рис.3.

При установлении равновесия с газовой фазой поверхность жидкости  $s$  – фаза II – самопроизвольно принимает форму сферы с радиусом кривизны, равным  $r$ . При постоянстве объема капилляра  $V$  и температуры  $T$  условием равновесия гетерогенной системы рис.3 будет минимум энергии Гельмгольца  $dA$ . Если твердая фаза химически инертна, то выражение для расчета энергии Гельмгольца с учетом избыточной энергии границы раздела фаз можно записать в виде:

$$dA_{V,T} = -P^I dV^I - P^{II} dV^{II} + \sigma ds = 0 \quad (39)$$

В уравнении (39):  $P^I, P^{II}$  – равновесные давления в фазах I и II;  $V^I, V^{II}$  – объемы фаз;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости;  $s$  – величина межфазной поверхности.

Так как общий объем системы при деформации границы раздела фаз не изменяется, то в двухфазной системе справедливо равенство (40):

$$dV^I = -dV^{II} = dV \quad (40)$$

Тогда, преобразуя выражение (39), можно получить уравнение для расчета избыточного капиллярного давления в фазах системы  $\Delta P$ :

$$\Delta P = P^I - P^{II} = \sigma \frac{ds}{dV} \quad (41)$$

Уравнение (41) называется *уравнением Лапласа*. Величина производной  $ds/dV$  выражения (41), представляет собой важный параметр капиллярности, называемый *кривизной межфазной поверхности*. Принято считать, что если центр кривизны лежит в газовой фазе, то кривизна отрицательна и  $ds/dV < 0$ . В обратном случае  $ds/dV > 0$  и кривизна положительна.

Численные значения кривизны поверхности непосредственно связаны с дисперсностью фаз гетерогенной систем. Если в ходе деформации поверхность

жидкости принимает форму правильной сферы радиуса  $r$ , то кривизну границы раздела фаз можно рассчитать из выражения (42):

$$\frac{ds}{dV} = \frac{d(4\pi r^2)}{d(4/3\pi r^3)} = \frac{2}{r} \quad (42)$$

Следует отметить, что в общем случае радиус кривизны  $r$  уравнения (42) не совпадает с размерами диспергированных фаз гетерогенных систем. При неправильной форме границы раздела фаз общую кривизну находят по радиусам кривизны  $r_1$  и  $r_2$  во взаимно перпендикулярных плоскостях:

$$\frac{ds}{dV} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (43)$$

С учетом соотношений (42), (43), уравнение Лапласа для межфазных поверхностей сферической формы можно записать в виде (44), (45):

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (44) \quad \Delta P = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (45)$$

По физическому смыслу уравнение Лапласа отражает количественную взаимосвязь между механической работой и энергией межфазной поверхности диспергированных жидкостей и является основным уравнением теории капиллярности. Из соотношения (45) следует, что в сопряженных фазах, разделенных плоской поверхностью, давления одинаковы, поскольку радиусы кривизны для плоскости  $r_1$  и  $r_2$  бесконечны.

Величины капиллярного давления и параметры кривизны межфазных поверхностей различной природы могут быть измерены на опыте. Поэтому уравнение Лапласа положено в основу большинства экспериментальных методов измерения поверхностного натяжения жидкостей.

#### 1.4.3. Методы экспериментального измерения поверхностного натяжения

Методы экспериментального определения поверхностного натяжения хорошо известны, имеют надежную теоретическую основу и достаточно разнообразны. Однако, на практике измерения поверхностного натяжения жидкостей наиболее широкое распространение получили следующие методы:

- метод капиллярного поднятия жидкости;
- метод максимального давления газовых пузырьков (метод Ребиндера);
- метод взвешивания капель жидкости;
- метод отрыва кольца или петли.

Рассмотрим теоретические основы перечисленных выше методов экспериментального определения поверхностного натяжения.

Сущность *метода капиллярного поднятия* иллюстрирует рис.4.

Стеклянный капилляр радиуса  $r$  приводят в контакт с жидкостью. В результате самопроизвольного искривления поверхности в капилляре создается

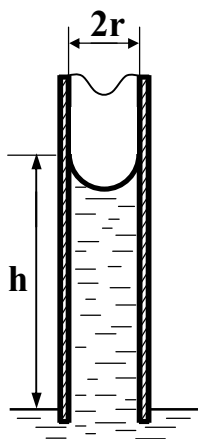


Рис.4. К измерению поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия жидкости

избыточное давление, в результате чего жидкость поднимается на некоторую равновесную высоту  $h$ , которую измеряют известными методами.

Используя уравнение Лапласа и известные физические законы, легко получить выражение (46), которое связывает высоту капиллярного поднятия  $h$  с поверхностным натяжением жидкости  $\sigma$  при условии полного смачивания твердой поверхности:

$$h = \frac{2\sigma}{g(\rho - \rho_0)} \cdot \frac{1}{r} \quad (46)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности жидкости и газовой фазы,

Зная высоту капиллярного поднятия и радиус капилляра  $r$ , легко рассчитать поверхностное натяжение жидкости.

Метод капиллярного поднятия жидкости достаточно прост и считается одним из наиболее надежных, а измеряемые на опыте величины легко контролируются. На практике использование данного метода связано с рядом сложностей, вызванных непостоянством диаметра капилляров по высоте, повышенными требованиями к строгой вертикальности их установки, несферической формой искривленной поверхности жидкости при неполном смачивания стенок капилляра. Несмотря на перечисленные выше сложности, метод капиллярного поднятия применим для жидкостей любой природы и состава, обеспечивает минимальные – до сотых долей процента – погрешности измерений, и считается одним из лучших инструментальных методов измерения поверхностного натяжения.

В методе *максимального давления газовых пузырьков* измерения проводят так же, как и в методе капиллярного поднятия. Однако, после установления равновесия капиллярное давление определяют выдавливанием жидкости из капилляра рис.4 с помощью инертного газа. Если внешнее давление газа в системе  $P_{вн}$  будет равно избыточному капиллярному давлению, то газовые пузырьки начинают выходить из канала капилляра, что фиксируется визуально. Такой метод измерений существенно облегчает определение высоты капиллярного поднятия, а также позволяет рассчитать величины поверхностного натяжения жидкости непосредственно из уравнения Лапласа.

В методе максимального давления газовых пузырьков жесткие требования к строгой вертикальной установке капилляра отсутствуют. Однако, для строгого соблюдения условия равновесия следует использовать достаточно тонкие монодисперсные капилляры, а также проводить измерения при низких скоростях газового потока. Эффекты неполного смачивания поверхности капилляра и образования несферических менисков жидкостей учитывают с помощью поправочных коэффициентов [1]. При соблюдении этих условий точность измерения

поверхностного натяжения методом максимального давления газовых пузырьков может достигать десятых долей процента.

*Метод взвешивания капель* наиболее распространен в лабораторных измерениях поверхностного натяжения. Методика проведения эксперимента достаточно проста: на конце тонкой трубки или капилляра формируют капли жидкости и собирают падающие капли в контейнер, пока масса жидкости не будет

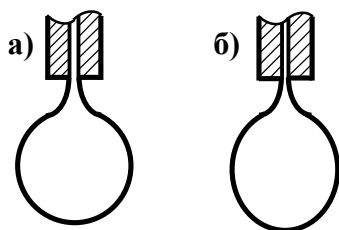


Рис.5. Идеальная – а) и реальная – б) форма капель при истечении жидкости из

капилляра. Процесс формирования капель в ходе истечения жидкости из капилляра иллюстрирует рис.5.

Масса капли  $q_0$ , падающей из капилляра радиуса  $r_0$ , и поверхностное натяжение жидкости связаны законом Тейта:

$$q_0 = 2\pi r_0 \cdot \sigma \quad (47)$$

Измерив экспериментально массу капли  $q_0$ , легко рассчитать величину поверхностного натяжения изучаемой жидкости.

Однако закон Тейта не учитывает особенности истечения жидкости из капилляра. Вследствие механической неустойчивости цилиндрической шейки, образующейся при отрыве, реальный вес капли отличается от идеального на 20÷40 %. Поэтому реальный вес капли  $q'_0$  связан с поверхностным натяжением жидкости более сложным соотношением (48):

$$q'_0 = 2\pi r_0 \cdot \sigma \cdot \Theta(r_0/V^{0.33}) \quad (48)$$

где  $\Theta(r_0/V^{0.33})$  – функция, учитывающая реальный объем падающей капли.

Поправки, связанные с учетом функции  $\Theta(r_0/V^{0.33})$  в расчетах поверхностного натяжения жидкости, приведены в литературе, например, в [1].

При проведении эксперимента следует учитывать, что неровности на поверхности торца капилляра оказывают существенное влияние на результаты измерений. Капли должны формироваться медленно, особенно на последней стадии роста – в момент отрыва. При работе с летучими жидкостями измерения следует проводить в закрытом боксе, заполненном насыщенными парами жидкости. Но, несмотря на указанные сложности, метод взвешивания капель достаточно точен: погрешности в измерении поверхностного натяжения методом взвешивания капель достигают 0.1%.

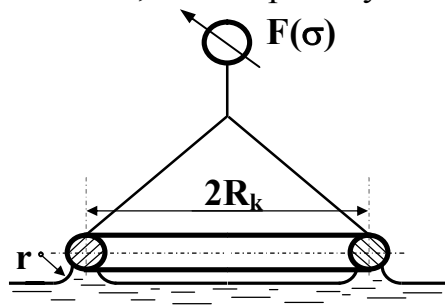


Рис.6. Измерение поверхностного натяжения методом отрыва кольца.

Определение поверхностного натяжения методом отрыва кольца или петли заключается в измерении силы отрыва кольца от поверхности жидкости. Схематично установка для проведения эксперимента методом отрыва кольца или петли представлена на рис.6.

Теоретически доказано, что сила отрыва

кольца  $F(\sigma)$  и поверхностное натяжение жидкости связаны уравнением (49):

$$F(\sigma) = m_k g + 4\pi R_k \cdot \sigma \cdot f(R_k, r) \quad (49)$$

где  $R_k$ ,  $m_k$  – радиус и масса кольца;  $f(R_k, r)$  – поправочный коэффициент, который зависит от радиуса мениска отрыва  $r$ .

Величины коэффициентов  $f(R_k, r)$  находят по эмпирическим соотношениям в пределах точности проведенных измерений [1]. Погрешность в измерении силы отрыва кольца зависит от формы и объема сферического мениска между кольцом и жидкостью.

При проведении измерений поверхностного натяжения жидкости методом отрыва кольца предъявляются особые требования к чистоте его поверхности, что вызвано необходимостью строгого соблюдения условия полного смачивания взаимодействующих поверхностей. Также следует постоянно контролировать массу кольца и условие горизонтальности его положения относительно поверхности жидкости. Например, при отклонении плоскости кольца от горизонтали в ходе измерений на  $1^\circ$  погрешность в определении поверхностного натяжения составляет 0.5 %, а на  $2.1^\circ$  – уже 1.6 %. При соблюдении приведенных выше условий точности измерения поверхностного натяжения в методе отрыва кольца или петли достигают 0.25%.

Разработаны и другие экспериментальные методы измерения поверхностного натяжения жидкостей, к примеру, методы, основанные на определении формы неподвижных капель и пузырьков и метод пластинки Вильгельми. Нужно отметить, что все перечисленные выше методы являются равновесными и используются для изучения стационарных систем, находящихся в состоянии покоя. Для исследования старения поверхностей, релаксационных эффектов в жидкостях применяют динамические методы: проточные методы, основанные на изучении колебаний в струе и метод капиллярных волн.

Подробный обзор экспериментальных методов измерения поверхностного натяжения жидкостей, анализ их возможностей, достоинств и недостатков приведен в монографии [1].



## Глава 2.

### ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

В данной главе рассмотрены основные закономерности процессов адгезии и когезии, смачивания и растекания, образования поверхностных пленок и капиллярных явлений. Теоретические основы адсорбции – наиболее известного и практически важного класса поверхностных явлений, подходы к термодинамическому описанию адсорбционных равновесий в системах различной природы будут подробно рассмотрены отдельно.

#### 2.1. Адгезия и когезия. Смачивание, несмачивание и растекание.

##### 2.1.1. Закономерности когезионных взаимодействий

*Когезией* называются явления в гомогенных фазах гетерогенных систем, возникающие в результате межмолекулярных взаимодействий молекул, атомов или ионов. Закономерности когезии непосредственно связаны с природой сил притяжения частиц, составляющих конденсированные фазы. Поэтому когезионные взаимодействия определяют существование твердого и жидкого состояния веществ и характеризуют закономерности образования и особенности структуры жидкостей и твердых тел.

Основной термодинамической характеристикой когезионных взаимодействий служит *работа когезии*  $W_{\text{ког}}$ . Работой когезии называется работа изотермического разрыва однородной объемной фазы единичной площади. Если разрыв конденсированной фазы *1* протекает в атмосфере газа *2*, то работа по образованию единицы поверхности раздела или разрыва фазы численно равна поверхностному натяжению границы раздела фаз  $\sigma_{1/2}$ . Тогда:

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{1/2} \quad (50)$$

Работу когезии определяют межмолекулярные взаимодействия внутри гомогенной фазы, поэтому ее величина связана с такими параметрами веществ, как энергии кристаллической решетки и парообразования, температура кипения, внутреннее давление, летучесть, давление насыщенных паров и т.д.

Достоверную информацию о параметрах когезионных взаимодействий можно получить из термодинамических характеристик процессов испарения жидкостей или возгонки твердых веществ. Переход вещества в пар сопровождается полным разрывом межмолекулярных связей, поэтому существует прямая взаимосвязь работы когезии с изменениями энтальпии и энтропии парообразования. Из термодинамики фазовых равновесий следует, что с ростом теплоты фазового перехода повышаются значения изменений энтропии парообразования или давление насыщенных паров. По таким же закономерностям изменяются величины работы когезии различных веществ.

Параметры когезионных взаимодействий могут служить энергетическими характеристиками поверхности конденсированных фаз.

Для жидкостей и некоторых твердых тел когезионные взаимодействия обусловлены силами Ван-дер-Ваальса и водородными связями, которые отличаются отсутствием специфичности и насыщенности, невысокими значениями энергии и проявляются на значительных расстояниях. Разрыв таких фаз приводит к формированию поверхностей с подобными свойствами.

В твердых телах с атомной кристаллической решеткой когезионные взаимодействия вызваны ковалентными связями, которые специфичны, насыщаемы и имеют высокую энергию. Поэтому поверхности твердых фаз чаще всего обладают высокой энергией и повышенной реакционной способностью. Заметное влияние на реакционную способность поверхности оказывают кристаллографическая структура веществ. Более плотная упаковка атомов в кристалле снижает поверхностную энергию и отвечает более низкой поверхностной активности. Распределение электрического заряда поверхности ионных кристаллов существенно отличается от распределения заряда в объеме фазы, и реакционная способность таких поверхностей по отношению к ионам противоположного знака будет возрастать. Чаще всего частицы вещества в кристаллах твердых фаз образуют связи смешанного типа, что является одной из основных причин энергетической неоднородности поверхностей твердых тел и определяет их различную поверхностную активность.

Таким образом, объемные свойства веществ непосредственно связаны с характеристиками поверхностных слоев конденсированных фаз гетерогенных систем. Поэтому представления теории когезии и термодинамические характеристики когезионных взаимодействий достаточно часто используются в современной теории поверхностных явлений и адсорбции.

### **2.1.2. Адгезия. Физико-химические характеристики и механизм процесса**

*Адгезией* называют процессы поверхностных взаимодействий конденсированных фаз различной химической природы. При адгезии фазы гетерогенных систем соединяются достаточно прочными адгезионными связями, которые образуются за счет сил Ван-дер-Ваальса, водородных связей, специфических донорно-акцепторных и даже химических взаимодействий.

В адгезионных взаимодействиях могут принимать участие поверхности жидкостей, жидкостей и твердого тела и твердых тел. Однако, для полного контакта и повышения интенсивности межфазных взаимодействий твердых поверхностей при адгезии необходимо соблюдение условия предварительного частичного перевода хотя бы одной из фаз в жидкое состояние.

При адгезии энергия Гиббса гетерогенной системы самопроизвольно снижается до минимальных значений за счет снижения избыточной энергии взаимодействующих поверхностей, т.е.:

$$\Delta_{\text{адг}}G = -W_{\text{адг}} < 0 \quad (51)$$

В неравенстве (51):  $\Delta_{\text{адг}}G$  и  $W_{\text{адг}}$  – изменение энергии Гиббса и работа адгезии.

Поэтому *работа адгезии*  $W_{адг}$  является основной термодинамической характеристикой процесса. Работа адгезии численно равна работе, затраченной на изотермический разрыв взаимодействующих поверхностей конденсированных фаз гетерогенной системы единичной площади.

Для расчета работы адгезии рассмотрим энергетические изменения в трехфазной гетерогенной системе, сопровождающие межфазные взаимодействия жидкости и твердого тела. Изменение энергии Гиббса процесса адгезии  $\Delta_{адг}G$  как функции состояния можно выразить через свободные энергии начального  $\sum_i \Delta_r G_{нач}$  и  $\sum_i \Delta_r G_{кон}$  конечного состояний гетерогенной системы:

$$\Delta_{адг}G = -W_{адг} = \sum_i \Delta_r G_{кон} - \sum_i \Delta_r G_{нач} \quad (52)$$

Если свободные энергии начального и конечного состояний отнесены к единице площади поверхности, то их значения находят через величины поверхностных натяжений границ раздела фаз твердое тело–газ  $\sigma_{т/г}$ , жидкость–газ  $\sigma_{ж/г}$ , твердое тело–жидкость  $\sigma_{т/ж}$  с использованием соотношений (53):

$$\sum_i \Delta_r G_{нач} = \sigma_{т/г} + \sigma_{ж/г}; \quad \sum_i \Delta_r G_{кон} = \sigma_{т/ж} \quad (53)$$

Тогда работу адгезии  $W_{адг}$  можно рассчитать из (54):

$$W_{адг} = \sigma_{т/г} + \sigma_{ж/г} - \sigma_{т/ж} \quad (54)$$

Выражение (54) называют *уравнением Дюпре*. По физическому смыслу полученное уравнение отражает закон сохранения энергии при адгезии.

Из уравнения Дюпре следует, что работа адгезии возрастает с ростом поверхностного натяжения взаимодействующих поверхностей и при уменьшении поверхностного натяжения полученной межфазной поверхности.

Работа адгезии отличается от *адгезионной прочности* – работы, которую затратить на разрушение адгезионно связанных поверхностей. Адгезионная прочность складывается из работ адгезии и деформации, которая затрачивается на изменение формы адгезионного соединения при разрушении. Работа деформации повышается с ростом прочности адгезионной связи, и в ряде случаев может превышать обратимую работу адгезии в несколько раз.

Процессы адгезии, в основном, протекают стадийно. На первой, *транспортной стадии*, молекулы одной из взаимодействующих фаз перемещаются к поверхности раздела и определенным образом ориентируются в поверхностном слое, в результате чего обеспечивается тесный контакт межфазных поверхностей. Скорость стадии увеличивается с ростом температуры и давления. Повышению скорости способствует перевод одной из фаз в жидкое состояние: ее растворение или плавление, а также отсутствие примесей. Далее на *стадии адгезионного взаимодействия* происходит образование адгезионной связи, определяемое природой межфазных поверхностей.

Различают несколько механизмов адгезии, которые отличаются природой взаимодействующих фаз и условиями проведения процесса.

При *механической адгезии* поры и трещины твердой поверхности запол-

няются жидким веществом, которое может затем затвердевать, обеспечивая механическое сцепление фаз. При *диффузионном механизме адгезии* молекулы и атомы взаимодействующих фаз проникают в поверхностный слой, что вызывает размывание границы раздела фаз и способствует поверхностному растворению веществ, повышающему энергию адгезионной связи. *Адсорбционный механизм адгезии* предусматривает возникновение в поверхностном слое межмолекулярных или водородных связей. По данному механизму наиболее часто протекают адгезионные взаимодействия на твердых и жидких поверхностях, а закономерности процесса подчиняются известному правилу подобия веществ по полярности: чем ближе полярности фаз, тем более прочная связь возникает при адгезии. При взаимодействии заряженных поверхностей и фаз адгезия протекает, в основном, по *электростатическому механизму*, связанному с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Следует отметить, что при адгезии в реальных системах чаще всего реализуется смешанный механизм протекания процесса.

Используя уравнение Дюпре, можно получить количественные характеристики возможности *самопроизвольного растворения фаз и самопроизвольного растекания жидкости по межфазной поверхности*.

При взаимном растворении гомогенных фаз гетерогенной системы поверхность границ раздела фаз самопроизвольно исчезает, т.е.  $\sigma_{т/ж} = 0$ , и максимальную работу адгезии  $W_{адг}^{max}$ , которая соответствует началу процесса растворения, можно найти из соотношения (55):

$$W_{адг}^{max} = \sigma_{т/г} + \sigma_{ж/г} = \frac{W_{ког\ т/г} + W_{ког\ ж/г}}{2} \quad (55)$$

где  $W_{ког\ т/г}$  и  $W_{ког\ ж/г}$  – работы когезии твердой и жидкой фаз.

Таким образом, *условием начала самопроизвольного растворения* является равенство работы адгезии и среднего значения суммы работ когезии взаимодействующих фаз. При соблюдении условия (56) изменение энергии Гиббса образования межфазной поверхности равно нулю, и повышение работы когезии способствует самопроизвольному росту межфазной поверхности и полному диспергированию компонентов фаз гетерогенных систем.

В ходе растекания жидкость, помещенная на границу раздела фаз, под действием избыточной поверхностной энергии самопроизвольно распределяется по всей межфазной поверхности. Рассмотрим закономерности растекания на примере процесса растекания жидкости по твердой поверхности.

Растекание приводит к росту площади границ раздела фаз жидкость– газ и твердое тело–жидкость, а также снижению величины твердой поверхности. В этом случае изменение энергии Гиббса гетерогенной системы  $dG$ , аналогично выводу уравнения Дюпре, можно найти из выражения (56):

$$dG = (\sigma_{ж/г} + \sigma_{т/ж} - \sigma_{т/г}) \cdot ds \quad (56)$$

Если растекание протекает самопроизвольно, то  $dG < 0$ , и при постоянно

возрастающей площади поверхности раздела твердое тело–жидкость, т.е. при  $ds > 0$ , становится справедливым неравенство (57):

$$\sigma_{т/г} \geq \sigma_{т/ж} + \sigma_{ж/г} \quad (57)$$

Используя уравнение Дюпре, легко получить *условия растекания* (58):

$$\sigma_{т/г} + \sigma_{ж/г} - \sigma_{т/ж} \geq 2\sigma_{ж/г}, \quad \text{или} \quad W_{адг} \geq W_{ког ж/г} \quad (58)$$

Из условия (58) следует, что растекание протекает самопроизвольно, когда работа адгезионного взаимодействия жидкости с твердой поверхностью превышает работу когезии жидкости. Способность к растеканию по поверхности в большей степени зависит от когезионных свойств жидкости, а закономерности процесса определяют ее молекулярно–кинетические свойства.

Разность левых и правых частей неравенств (57), (58) позволяет получить уравнение для расчета количественной характеристики процесса растекания по Гаркинсу – *коэффициента растекания f*:

$$f = \sigma_{т/г} - \sigma_{ж/г} - \sigma_{т/ж} = W_{адг} - W_{ког ж/г} \quad (59)$$

Согласно уравнению (59), жидкость самопроизвольно растекается по межфазной поверхности при положительных значениях коэффициента  $f$ , причем растеканию жидкости способствует снижение поверхностного натяжения на границе раздела твердое–жидкость и работы когезии жидкости.

Механизм растекания зависит от природы межфазной поверхности.

На жидких поверхностях закономерности процесса определяют молекулярно–кинетические свойства растекающейся жидкости, в частности, скорость диффузии и молекулярная подвижность. В то же время на твердых поверхностях растекание происходит под действием как поверхностной диффузии и текучести жидкости, так и микросвойств поверхности твердого тела: капиллярности, шероховатости и пр. Интенсивность растекания повышается с ростом температуры и при введении в жидкость веществ, снижающих ее поверхностное натяжение. Однако, причинами самопроизвольного растекания во всех случаях остаются стремление системы к понижению избыточной энергии межфазной поверхности и высокие значения работы адгезии.

При растекании жидкости с меньшим по жидкой поверхности с большим поверхностным натяжением проявляется эффект Марангони: движение вещества в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Течение из области малых в область больших поверхностных натяжений происходит вследствие самопроизвольного снижения энергии Гиббса межфазной поверхности. Эффект Марангони играет существенную роль в процессах массопереноса в ходе экстракции или абсорбции и проявляется в изменении коэффициента массопередачи в результате межфазной конвекции, а также в изменении поверхности фазового контакта. В частности, эффект Марангони оказывает влияние на устойчивость поверхностных пленок, в определенных условиях вызывая их разрушение.

### 2.1.3. Смачивание и несмачивание. Краевой угол

Практическим проявлением адгезионных взаимодействий межфазных поверхностей являются процессы смачивания.

*Смачивание* – поверхностное явление, сопровождающее процессы взаимодействия жидкости с поверхностью твердого тела или жидкости при наличии одновременного контакта трех взаимно несмешивающихся фаз.

При нанесении капли жидкости на границу раздела фаз под влиянием избыточной поверхностной энергии жидкость будет растекаться по существующей поверхности. Однако, растеканию

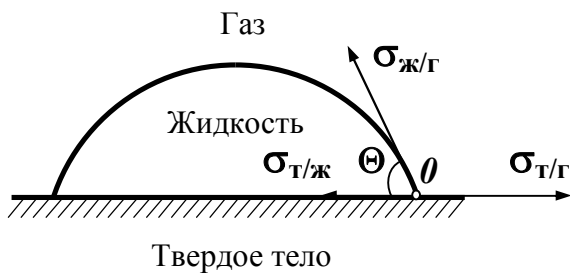


Рис.7. Взаимодействия в точке соприкосновения трех фаз, возникающие при смачивании межфазной поверхности

будут препятствовать поверхностная энергия, возникающей при контакте границы раздела фаз с жидкостью, а также когезионные силы, направленные по касательной от точки соприкосновения трех фаз, и по принципу Гиббса-Кюри капля будет принимать сферическую форму, которая отвечает минимуму свободной энергии поверхности. Равно-

весную форму капли жидкости на границе раздела фаз иллюстрирует рис.7.

Рассмотрим взаимодействия на границе взаимного соприкосновения трех фаз–в точке  $\theta$  рис.7, которые вызывают формирование равновесной формы капли жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела или другой жидкости.

Изменение энергии Гиббса  $dG$  при взаимодействии сопряженных фаз в точке  $\theta$  может быть найдено из избыточных энергий межфазных поверхностей твердое тело–газ, твердое тело–жидкость и жидкость–газ, т.е. из значений поверхностных натяжений  $\sigma_{т/г}$ ,  $\sigma_{т/ж}$  и  $\sigma_{ж/г}$  с использованием уравнения (60):

$$dG = (\sigma_{ж/г} \cdot \cos(\Theta - d\Theta) + \sigma_{т/ж} - \sigma_{т/г}) \cdot ds \quad (60)$$

где  $\Theta$  – краевой угол смачивания;  $ds$  и  $d\Theta$  – изменение межфазной поверхности и краевого угла при формировании равновесной формы капли жидкости.

При равновесии:

$$\frac{dG}{ds} = 0; \quad d\Theta = 0 \quad (61)$$

и из уравнения (60) легко получить соотношение (62):

$$\sigma_{т/г} = \sigma_{т/ж} + \sigma_{ж/г} \cdot \cos \Theta \quad (62)$$

Выражение (62) называется *уравнением Юнга*.

Из уравнения Юнга следует, что поверхностных натяжения взаимодействующих фаз при смачивании связаны между собой через косинус краевого угла смачивания  $\Theta$ . *Краевым углом* называется угол между смачиваемой поверх-

ностью и касательной к жидкости, проведенной в точку соприкосновения трех фаз, внутри которого заключена жидкость.

Совместным преобразованием выражений (54) и (62) легко получить уравнение Дюпре-Юнга:

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{\text{ж/г}} \cdot (1 + \cos \Theta), \quad (63)$$

которое позволяет рассчитать работу адгезии  $W_{\text{адг}}$  по значениям поверхностного натяжения смачивающей жидкости и величине краевого угла  $\Theta$ .

Достаточно часто уравнение Дюпре-Юнга записывают в виде (64):

$$\frac{W_{\text{адг}}}{W_{\text{ког}}} = \frac{1 + \cos \Theta}{2} \quad (64)$$

где  $W_{\text{ког}}$  – работа когезии смачивающей жидкости.

Как следует из уравнений Юнга и Дюпре-Юнга, краевой угол служит количественной характеристикой способности жидкости смачивать межфазную поверхность. Возможные варианты смачивания на примере смачивания жидкостью поверхности твердого тела иллюстрирует рис.8.

Если  $\sigma_{\text{т/г}} > \sigma_{\text{т/ж}}$ , то  $\Theta < 90^\circ$ ,  $\cos \Theta > 0$ , и жидкость смачивает межфазную

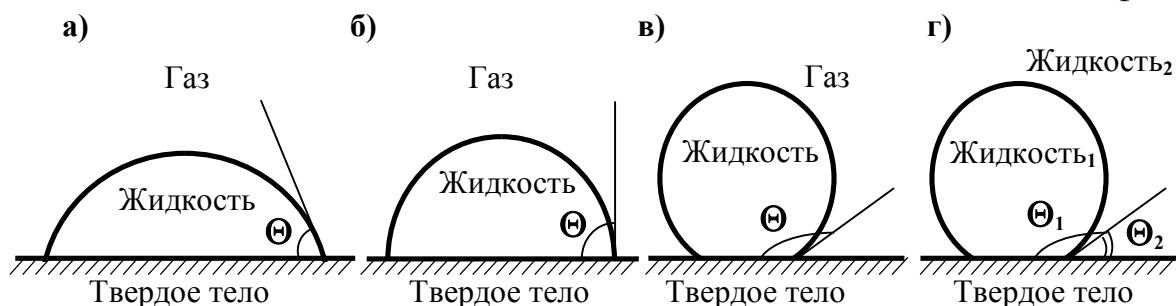


Рис.8. Возможные варианты смачивания твердых поверхностей: а) – смачивание,  $\Theta < 90^\circ$ ; б) – граница смачивания,  $\Theta = 90^\circ$ ; в) – несмачивание,  $\Theta > 90^\circ$ ; г) – адгезия в жидкой дисперсионной среде,  $\Theta_1 > 90^\circ$ ,  $\Theta_2 < 90^\circ$

поверхность – рис.8 варианты а), г) для фазы "Жидкость<sub>2</sub>". За условную границу смачивания принято значение краевого угла  $\Theta = 90^\circ$ ,  $\cos \Theta = 0$  – вариант б). В случае, если  $\sigma_{\text{т/г}} < \sigma_{\text{т/ж}}$ , то  $\Theta > 90^\circ$ ,  $\cos \Theta < 0$ , и смачивание межфазной поверхности не происходит – вариант в), г) для фазы "Жидкость<sub>1</sub>".

Как следует из уравнения Дюпре-Юнга, росту работы адгезии и повышению эффективности смачивания способствует снижение краевого угла и увеличение поверхностного натяжения смачивающей жидкости. При растекании  $\Theta = 0$ ,  $\cos \Theta = 1$ , что полностью согласуется с термодинамическими условиями самопроизвольного растекания (58), (59).

При экспериментальных измерениях краевых углов наиболее широко используют методы сидящих капель и наклоняющейся пластинки.

В методе сидящих капель или пузырьков каплю жидкости в атмосфере газа или пузырек газа в среде жидкости наносят на межфазную поверхность, формируют их равновесную форму и измеряют краевые углы смачивания с использованием либо горизонтальных микроскопов со специальной гоннометрической шкалой, либо обычных методов измерения углов на проекциях сидящих

капель или пузырьков на экраны или на микрофотографиях.

Метод наклоняющейся пластинки иллюстрирует схема рис.9. Пластинку из твердого материала погружают в жидкость и изменяют угол ее наклона так, чтобы поверхность жидкости оставалась совершенно плоской с отсутствием

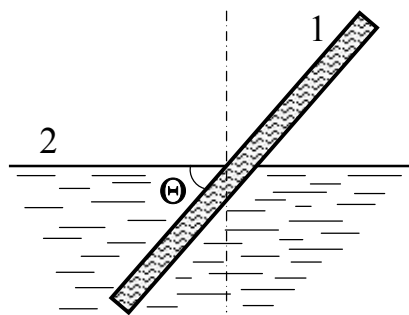


Рис.9. К измерению краевого угла методом наклоняющейся пластинки. 1 – твердая пластинка, 2 – экспериментальная жидкость

сферических менисков вблизи поверхности пластинки. При соблюдении этого условия угол наклона пластинки относительно горизонтали будет равен краевому углу  $\Theta$ . В качестве примера в табл.1 приведены численные значения краевых углов смачивания поверхности твердых тел жидкостями различной природы, взятые из литературы [1,4].

Уравнение Дюпре-Юнга и представления о краевом угле как характеристике адгезионных взаимодействий хорошо описывают результаты экспериментальных исследований процессов смачивания

Таблица 1

Краевые углы смачивания  $\Theta$  для твердых поверхностей при 293÷298 К (по данным [1,4])

Смачивающая жидкость	$\sigma_{ж/г} \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	Твердое тело	$\Theta$ , град
Ртуть	484	Тефлон	150
		Стекло	128÷148
Вода	72	Парафин	106÷110
		Тефлон	108÷112
		Полиэтилен	94÷98
		Полипропилен	108
		Кожа человека	90
		Нафталин	88
		Графит	86
		Тальк	69
		Золото	66
		Платина	40
		Малахит	17
		Стекло	~0
		Кварц	0
		Тефлон	85
		Парафин	60÷61
Диiodметан	67	Тальк	53
		Полиэтилен	46
		Тефлон	46
Бензол	28	Парафин	0
		Графит	0
		Тефлон	43
n-пропанол	23	Парафин	22



n-октан	21.6	Тефлон	26÷30
---------	------	--------	-------

чивания поверхности жидкостей. Однако, закономерности смачивания твердых тел зависят не только от избыточной поверхностной энергии, но и от структуры твердых поверхностей.

На границах раздела твердых фаз всегда присутствуют дефекты в виде дислокаций, выступов, впадин, микротрещин, микропор и др., которые определяют *шероховатость поверхности*, и поэтому их нельзя считать плоскими. Кроме того, отсутствие поступательного теплового движения структурных элементов твердых фаз вызывает кинетические затруднения в формировании равновесной формы капель на межфазной поверхности. В результате совокупности перечисленных выше эффектов *статические краевые углы смачивания* твердых тел отличаются от *равновесных*. Возникает так называемый *гистерезис смачивания* с различающимися по величине *краевыми углами натекания и оттекания*, формирующимися при повышении и уменьшении объема капли соответственно. В частности, в табл.1 приведены краевые углы натекания. Гистерезис может возникать также в результате загрязнения поверхности, процессов испарения, растворения, адсорбции и т.д.

Наиболее существенное влияние на закономерности смачивания твердых тел оказывает шероховатость поверхности. *Шероховатость* определяется микрорельефом поверхности, который измеряют профилографическим методом, регистрирующим изменения неровностей до 0.1 мкм. Более тонкие измерения проводят с помощью интерференционных методов и электронной микроскопии. Количественно шероховатость характеризуют коэффициентом шероховатости  $K$ , численно равным отношению фактической площади поверхности с учетом микрорельефа к ее горизонтальной проекции. Для реальной поверхности коэффициент  $K$  всегда превышает единицу.

Вклад шероховатости поверхности в равновесный краевой угол легко учесть при условии, если размер капли жидкости при смачивании значительно превышает размеры микрорельефа. С учетом коэффициента шероховатости уравнение Юнга следует записать в виде:

$$K \cdot (\sigma_{т/г} - \sigma_{т/ж}) = \sigma_{ж/г} \cdot \cos \Theta_p \quad (65)$$

где  $\Theta_p$  – равновесный краевой угол смачивания шероховатой поверхности.

Разделив уравнение (65) на (62), можно получить выражение, связывающее краевые углы смачивания шероховатой  $\Theta_p$  и гладкой  $\Theta$  поверхности:

$$K = \frac{\cos \Theta_p}{\cos \Theta} \quad (66)$$

Выражение (66) называется уравнением *Венцеля-Дерягина*.

Как следует из уравнения (66), шероховатость изменяет характеристики смачивания твердых поверхностей. Так как  $K > 1$ , то при соблюдении условия смачивания, т.е.  $\cos \Theta > 0$ , краевой угол на шероховатой поверхности становится ниже, чем на гладкой. В случае несмачивания, т.е. при  $\cos \Theta < 0$ , шероховатость способствует росту краевого угла, и способность жидкости к смачиванию твердой поверхности еще более понижается.

Таким образом, при смачивании твердых тел структурные особенности поверхности, а также возможность возникновения гистерезиса смачивания приводят к различиям равновесных и статических краевых углов смачивания и формы капель жидкости, формируемой на границе раздела фаз. Это затрудняет использование термодинамических уравнений, полученных в условиях равновесия для гладких поверхностей, для описания закономерностей процессов смачивания поверхностей реальных твердых тел.

Процессы адгезии, когезии, смачивания и растекания имеют большое практическое значение. В частности, адгезионные свойства материалов являются основой технологий производства резины, бетона, технологий пайки, сварки и склеивания твердых поверхностей, обогащения руд флотацией, отбеливания, крашения, стирки, мойки и целого ряда других процессов не только в химии и химической технологии, а и в повседневной деятельности человека. Явление смачивания связано с интенсивностью капиллярных явлений и некоторыми особенностями протекания адсорбционных процессов, например, конденсацию жидкости в капиллярах пористых тел. Эти вопросы будут рассмотрены в последующих разделах настоящего пособия.

#### 2.1.4. Теплоты смачивания

*Теплотой смачивания*, или *теплотой погружения* называют количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся в процессах адгезии жидкости на межфазной поверхности жидкости или твердого тела.

Смачивание чаще всего экзотермично, так как отрицательные изменения энергии Гиббса смачиваний вызваны, в основном, энергетическими изменениями. С позиций термодинамики теплота смачивания численно равна изменению энтальпии двухфазной гетерогенной системы при адгезионных взаимодействиях. На практике теплоты смачивания наиболее часто используют как характеристику адгезионной способности твердых тел.

Для измерения теплот смачивания специально подготовленные образцы твердых тел погружают в смачивающую жидкость и экспериментально измеряют тепловой эффект процесса. Так как эксперимент проводится в избытке смачивающей жидкости, то теплота смачивания по сути ее определения не совпадает с теплотой адгезии межфазной поверхности.

Различают интегральные и дифференциальные теплоты смачивания.

*Интегральной теплотой смачивания* называется количество теплоты, выделяющейся при смачивании единицы массы твердого тела или единицы площади его межфазной поверхности жидкостью в условиях эксперимента. Интегральные теплоты смачивания  $Q_{\text{см}}$  измеряют в *Дж/г твердой фазы* или *Дж/м<sup>2</sup> поверхности*. Их значения повышается с ростом количества жидкости, связанной межфазной поверхностью в ходе процесса. При полном смачивании чистой поверхности интегральные теплоты имеют максимальные значения, равные *полной теплоте смачивания*. Интегральные теплоты служат характеристикой всех энергетических изменений в двухфазной гетерогенной системе при смачи-

вании, включая энергии адгезионных взаимодействий и изменения структуры растворителя в приповерхностном слое твердого тела под влиянием избыточной энергии межфазной поверхности.

*Дифференциальной теплотой смачивания* называется количество теплоты, выделившееся в процессе взаимодействия бесконечно большой межфазной поверхности с одним молем жидкости. Дифференциальные теплоты смачивания  $\Delta_{\text{см}}H$  измеряют в Дж/моль и рассчитывают из зависимостей интегральных теплот от количества смачивающей жидкости  $n_{\text{см}}$ :

$$\Delta_{\text{см}}H = \frac{dQ_{\text{см}}}{dn_{\text{см}}} \quad (67)$$

Дифференциальная теплота смачивания характеризует энергетическое поле поверхности сил в данной точке, находящейся на определенном расстоянии от границы раздела фаз. В общем случае дифференциальные теплоты смачивания снижаются с ростом количества смачивающей жидкости от максимальных значений, связанных с избыточной энергией межфазной поверхности, до близких к нулю в конце процесса смачивания.

Теплоты смачивания измеряют, в основном, калориметрическим методом. В ходе эксперимента подготовленный образец твердой фазы помещают в ампулу, в калориметр заливают жидкость и измеряют теплоту смачивания по обычным калориметрическим методикам. Подготовка образцов твердого тела к измерениям состоит в очистке твердой поверхности вакуумированием, нагреванием, промывкой, химическими методами и др., а также в предварительном нанесении на межфазную поверхность точно известных количеств смачивающую жидкость, которое проводят путем насыщения поверхности твердой фазы в парах жидкости с известным равновесным давлением. Такие образцы используют при получении зависимостей теплот смачивания твердых тел от количества смачивающей жидкости. Примеры результатов экспериментальных измерений теплот смачивания приведены в табл.2.

Таблица 2

Теплоты смачивания твердых тел при 298 К (по данным [1])

Твердое тело	Интегральная теплота смачивания, $-Q_{\text{см}}$ , Дж/м <sup>2</sup> :				
	Вода	Этанол	<i>n</i> -бутиламин	тетрахлорметан	<i>n</i> -гексан
TiO <sub>2</sub> (рутил)	0.550	0.400	0.330	0.240	0.135
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4÷0.6				0.100
SiO <sub>2</sub>	0.4÷0.6			0.270	0.100
Графон	0.032	0.110	0.106		0.103
Тефлон	0.006				0.047

Экспериментально доказано, что теплоты смачивания поверхностей с полярными свойствами полярными жидкостями имеют более высокие значения, чем неполярными, что качественно согласуется с правилом подобия по полярности. Теплоты смачивания твердых тел различными растворителями, отнесенные к  $Q_{\text{см}}$  водой, мало зависят от природы поверхности и линейно изменяются с

постом дипольного момента молекул среды, что вызвано влиянием межмолекулярных взаимодействий на процессы адгезии.

Теплоты смачивания – одна из важнейших характеристик процессов смачивания и адгезии. Результаты измерений теплот смачивания используются не только при определении адгезионной способности веществ, а и для оценок избыточной поверхностной энергии и при исследовании закономерностей процессов адсорбции из растворов на твердых поверхностях.

## 2.2. Поверхностные пленки. Уравнения состояния поверхностных слоев

*Поверхностными пленками* называют диспергированные фазы гетерогенных систем, отдельные компоненты которых отсутствуют в объеме фаз.

Уникальные свойства поверхностных пленок известны очень давно. Еще Плиний старший и Плутарх знали о том, что пленки масла гасят морские волны. В 1774 г. Б.Франклин показал, что одна чайная ложка масла успокаивает волны на поверхности воды площадью  $\sim 2000 \text{ м}^2$ . В 1890 г. Д.У. Рэлей рассчитал толщину пленки олеиновой кислоты на поверхности воды, которая составила  $\sim 160 \text{ нм}$ , что позволило оценить молекулярный вес и размер молекул олеиновой кислоты, а также минимальное значение числа Авогадро. В те же годы А. Поккельс доказал возможность изменения площади пленки с помощью подвижного барьера, и показал, что при сжатии поверхностное натяжение возрастает, пока удельная поверхность пленки не достигнет значения  $\sim 2000 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$ , которое было названо *точкой Поккельса*. В концепции, развитой Д.У. Рэлеем, утверждалось, что значение точки Поккельса определяется площадью полярных групп молекул компонентов пленки. Работы Д.У. Рэля и А. Поккельса стали основой для теории строения поверхностных пленок. Количественная теория поверхностных пленок и монослоев была развита в 20÷30 гг. двадцатого века И. Лэнгмюром, Н. Адамом, В. Гаркинсом и Л. Ридиелом.

Условию *взаимной нерастворимости компонентов*, образующих фазы гетерогенной системы, достаточно хорошо отвечают пленки нерастворимых веществ на жидких поверхностях. В частности, в воде практически нерастворимы высшие гомологи органических соединений с большим числом неполярных углеводородных групп. Поэтому наиболее широкое распространение на практике и в природе получили поверхностные пленки масел, нефти и нефтепродуктов на поверхности пресной и морской воды.

Для образования поверхностных пленок недостаточно только условия взаимной нерастворимости компонентов. При образовании пленки диспергируемая жидкость должна *самопроизвольно растекаться по границе раздела фаз*. Из условия (59) уравнение для расчета коэффициента растекания Гаркинса  $f$  жидкости  $ж_2$  по жидкости  $ж_1$  следует записать в виде:

$$f = \sigma_{ж_1/г} - \sigma_{ж_2/г} - \sigma_{ж_1/ж_2} = W_{адг} - W_{ког ж_2/г} > 0 \quad (68)$$

Для воды положительным значениям коэффициента растекания  $f$  отвеча-

ют, например, предельные и непредельные углеводороды с числом атомов углерода более шести, олеиновая и стеариновая кислоты, камфара и пр. Примеры численных значений коэффициентов растекания приведены в табл. 3.

Таблица 3

Коэффициенты растекания жидкостей  $f$  при 293 К (по данным [1])

Поверхность растекания – вода		Поверхность растекания – ртуть	
Растекающаяся жидкость	$f \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>	Растекающаяся жидкость	$f \cdot 10^3$ , Дж/м <sup>2</sup>
2–пентанол	44.0	Йодистый метил	–26.5
<i>n</i> –октанол	35.7	Иодистый этил	135
Олеиновая кислота	24.6	Олеиновая кислота	122
Изопентан	9.4	Сероуглерод	108
Бензол	6.8	<i>n</i> –октанол	102
Нитробензол	3.8	Бензол	99
Гексан	3.4	Гексан	79
Дибромэтан	–3.2	Ацетон	60
Сероуглерод	–8.2	Вода	–3

Согласно экспериментальным данным, которые иллюстрирует табл.3, коэффициенты растекания имеют значения, сопоставимые с величинами поверхностных натяжений жидкостей, служащих поверхностью растекания.

Рассмотрим основные положения теории поверхностных пленок.

Поверхностные пленки представляет собой дисперсные фазы молекулярной дисперсности: их толщина сравнима с размером молекул. Молекулы веществ, образующих пленку, также как и в гомогенных газовых и жидких растворах, находятся в непрерывном броуновском движении в объеме пространства, ограниченном толщиной пленки, т.е. являются *делокализованными*. Поэтому поверхностную пленку следует рассматривать как *двухмерный раствор*, обладающий особыми физико-химическими свойствами.

Из молекулярно-кинетической теории следует, что тепловое движение молекул практически проявляется в виде давления – интенсивного параметра состояния термодинамических систем. Поэтому в результате броуновского движения в пленках возникает *избыточное двухмерное поверхностное давление*, которое служит основной характеристикой состояния диспергированного вещества в пленке. Зависимость двухмерного поверхностного давления  $\pi$  от молекулярной площади  $s_m$ , численно равной площади, занимаемой одним молекулярным веществом на границе раздела фаз при заданной температуре, называется *двухмерной диаграммой состояния поверхностной пленки*. По физическому смыслу двухмерные диаграммы состояния  $\pi = F(s_m)$  аналогичны диаграммам состояния  $P-V$  для объемных трехмерных систем.

Двухмерное поверхностное давление в жидких пленках можно экспериментально измерить с помощью "весов" Лэнгмюра, схема которых приведена на рис.10.

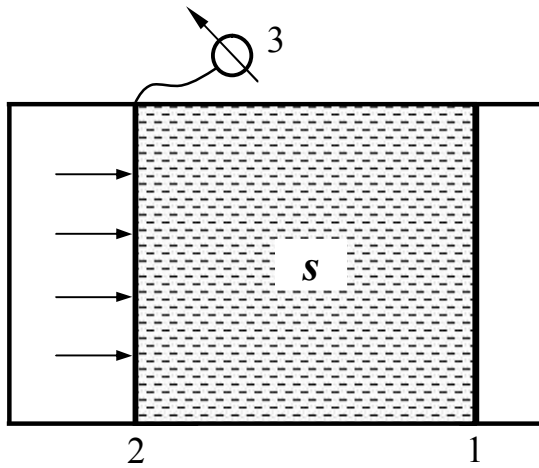


Рис.10. Схема установки для измерения избыточного двухмерного давления в поверхностных пленках. 1 и 2 – неподвижный и подвижный барьеры; 3 – измерительные схемы

Принцип измерений на "весах" Лэнгмюра заключается в следующем.

Поверхностная пленка жидкости площадью  $s$ , локализованная в области 1÷2, оказывает давление на гибкий подвижный барьер 2, связанный с измерительным устройством 3. Сила, действующая на неподвижный барьер 1, будет пропорциональна двумерному давлению в пленке. Если площадь  $s$ , занимаемую пленкой, перемещением подвижного барьера 2 принудительно изменять, то получают зависимость двухмерного поверхностного давления  $\pi$  от молярной площади  $s_m$ , т.е. экспериментальную

двухмерную диаграмму состояния поверхностной пленки. Величину  $s_m$  рассчитывают как отношение поверхности  $s$  к числу молей вещества, образующего пленку.

Эксперимент, выполненный на установке типа "весов" Лэнгмюра, позволяет выяснить *физический смысл двухмерного поверхностного давления*.

Если в ходе эксперимента подвижный барьер 2 длиной  $l$  смещается на расстояние  $dx$  по горизонтали, то работу  $dW$  по преодолению двухмерного поверхностного давления пленки можно рассчитать из выражения (69):

$$dW = \pi \cdot l dx = \pi \cdot ds \quad (69)$$

В то же время величина  $dW$  численно равна изменению свободной энергии границы раздела фаз при образовании поверхностной пленки:

$$dW = (\sigma_0 - \sigma) \cdot ds \quad (70)$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma$  – поверхностные натяжения чистой межфазной поверхности и поверхности, содержащей вещество, диспергированное в пленке.

Так как поверхностная пленка образуется самопроизвольно, в результате чего свободная энергия границы раздела фаз уменьшается, то  $\sigma_0 > \sigma$  и  $dW > 0$ .

Из равенств (69), (70) следует, что:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (71)$$

Таким образом, величина двухмерного поверхностного давления определяется *изменением свободной энергии межфазной поверхности* гетерогенной системы *в процессе образования поверхностной пленки*.

Поверхностные пленки подразделяются на идеальные и реальные.

В *идеальных пленках* взаимодействия между молекулами диспергированных веществ не зависят от величины двухмерного поверхностного давления, а состояние пленки описывается двухмерным аналогом уравнения Менделеева-Клапейрона – известного уравнения состояния идеальных систем:

$$\pi s_m = RT \quad (72)$$

В *реальных пленках* характер взаимодействий молекул и состояние диспергированных веществ изменяются с ростом двухмерного поверхностного давления. Примеры диаграмм состояния идеальной и реальной поверхностных пленок приведены на рис.11.

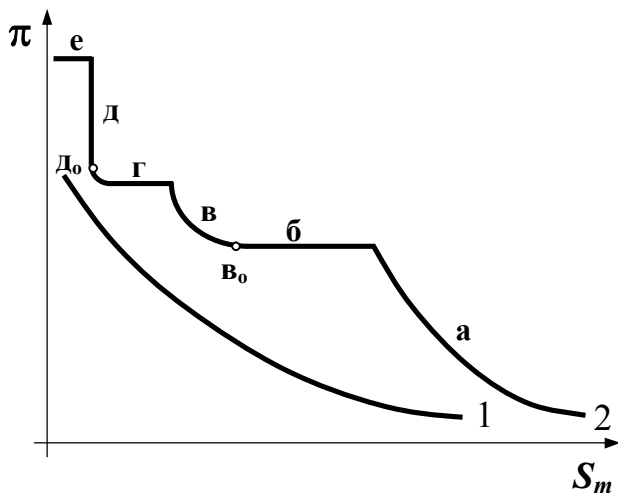
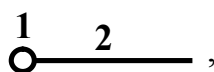


Рис.11. Диаграммы состояния идеальной – 1 и реальной – 2 поверхностных пленок

В идеальных пленках, согласно уравнению состояния (72), с ростом молярной площади поверхностное давление снижается. Для реальных пленок вид зависимости поверхностного давления от молярной площади определяет ориентация молекул веществ, диспергированных в пленке, относительно границы раздела фаз.

При низких значениях поверхностного давлений молекулы вещества в пленке находятся на значительных расстояниях и слабо взаимодействуют между собой. Такие пленки называют *газообразными*. Если молекулы вещества в пленке представить в виде сочетания полярной группы 1 и неполярного углеводородного радикала 2:



то структура такой пленки будет качественно отвечать схеме а), рис.12. На рис.11 газообразной пленке будет отвечать участок "а" диаграммы состояния.

Той же структуре соответствовать и структура идеальных пленок.

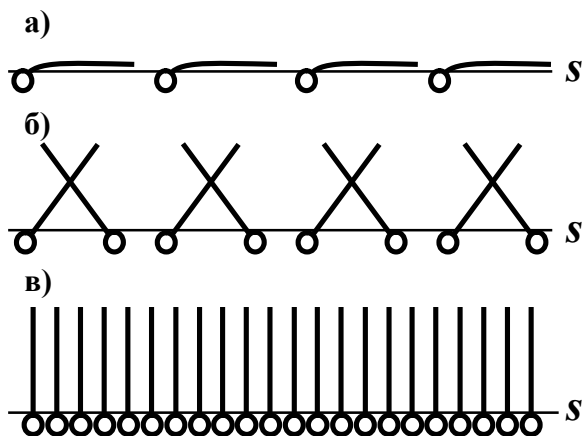


Рис.12. Структура газовой – а), растянутой – б) и конденсированной – в) поверхностных пленок

Состояние вещества в газообразных пленках описывается с помощью двухмерных аналогов известных уравнений состояния для гомогенных систем.

Наиболее широко используется двухмерное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса, которое учитывает всю совокупность межмолекулярных взаимодействий в реальных поверхностных пленках:

$$\left( \pi + \frac{a_{mv}}{s_m^2} \right) (s_m - s_m^0) = RT \quad (73)$$

где  $a_{mv}$  – константа, характеризующая интенсивность межмолекулярных взаимодействий;  $s_m^0$  – эффективная молярная площадь, связанная с реальным размером молекулы.

Применяют также двухмерное уравнение состояния с вириальными коэф-

фициентами разложения. Кроме того, диаграммы состояния газообразных пленок достаточно точно описывает уравнение Фольмера, в котором учитываются реальные размеры молекул вещества в поверхностном слое:

$$\pi(s_m - s_m^0) = RT, \quad (74)$$

а также, особенно в области низких поверхностных давлений, двухмерный аналог уравнения состояния Менделеева-Клапейрона.

Однако сближение молекул диспергированного вещества в ходе сжатия при определенных значениях поверхностного давления вызывает структурную перестройку в газообразных пленках, аналогичную процессу изобарической объемной конденсации насыщенных паров жидкости. Конденсация протекает на участке "б" диаграммы состояния рис.11 при постоянном двухмерном давлении, равном эффективному давлению насыщенных паров, и заканчивается в точке "в<sub>0</sub>" формированием *растянутой жидкой пленки*.

В растянутых жидких пленках, структуру которых иллюстрирует схема б), рис.12, неполярные углеводородные радикалы молекул перекрываются друг с другом, а полярные группы фиксируются на некоторых расстояниях, зависящих от двухмерного поверхностного давления. Поэтому растянутые пленки проявляют свойства упругости и эластичности, которые практически отсутствуют у объемных жидкостей, в частности, способны сжиматься под действием избыточного давления поверхностного слоя. Сжатие пленки происходит на участке "в" диаграммы состояния рис.11.

С ростом поверхностного давления полярных групп молекул вещества в растянутой пленке сближаются на минимально возможные расстояния, что вызывает фазовый переход пленки в конденсированное состояние, структура которого аналогична двухмерным твердым телам. Формирование *конденсированной*, или *твердой пленки* протекает при постоянном двухмерном поверхностном давлении на участке "г" и завершается в точке "д<sub>0</sub>" диаграммы состояния рис.11. Как следует из схемы в), рис.12, толщину конденсированных пленок определяет длина молекул диспергированного вещества, а плотность ее упаковки — площадь, занимаемая полярной группой, и тип межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое. При сжатии конденсированные пленки проявляют упругие свойства и относительно высокую твердость, что вызывает образование участка "д" диаграммы рис.11.

Дальнейший рост поверхностного давления до значений выше критических вызывает разрушение конденсированной пленки. На межфазной поверхности возникают капли жидкости или многослойные образования твердых фаз, а дисперсная система превращается в многофазную гетерогенную. Разрушению пленки отвечает участок "е" диаграммы состояния рис.11.

Таким образом, результаты исследований поверхностных пленок свидетельствуют о том, что существует аналогия состояния вещества в двумерных поверхностных слоях и объемных фазах гетерогенных систем. Установлена общность физико-химических свойств газообразных и конденсированных пленок со свойствами газов и трехмерных жидких кристаллов. А для описания со-



стояния поверхностных пленок могут быть использованы двухмерные аналоги известных уравнений состояния объемных фаз, что чрезвычайно важно для теории поверхностных явлений.

На рис. 13 представлена экспериментальная установка для изучения монослоев Лэнгмюра и получения пленок Лэнгмюра-Блоджетт «KSVmini».

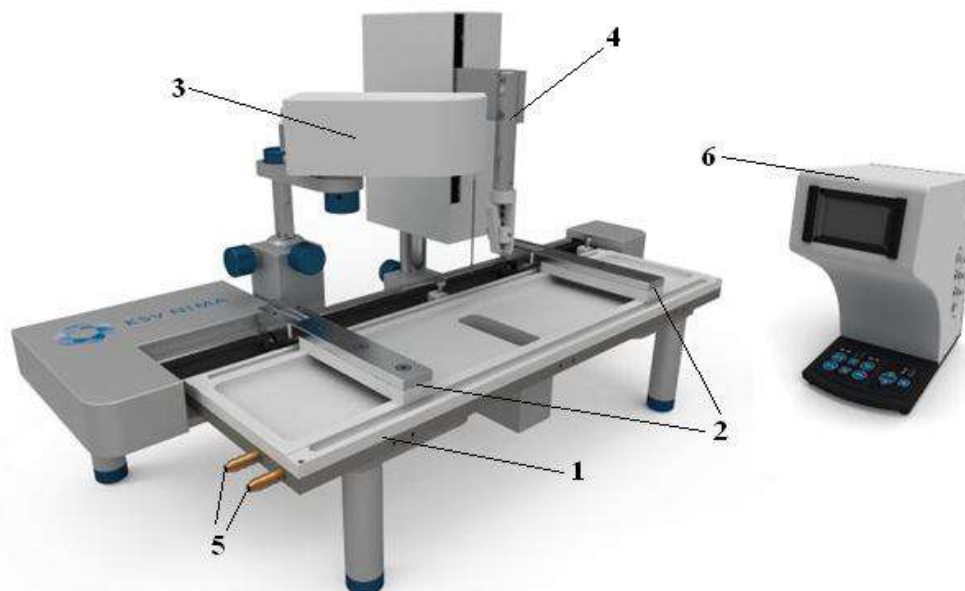


Рис. 13. Установка для изучения монослоев Лэнгмюра и получения пленок Лэнгмюра-Блоджетт «KSVmini»: 1- ванна, в которой находится жидкость (субфаза); 2 - поверхностные барьеры, движущиеся навстречу с постоянной скоростью по краям ванны; 3 – датчик поверхностного давления в монослое (электронные весы Вильгельми); 4 - устройство перемещения подложки (Диппер); 5- выходы для термостатирования субфазы; 6 - блок управления.

Установка, представленная на рис. 13, в лабораторных условиях располагается на антивибрационном столе. Ванна 1 обычно изготавливается из фторопласта (тефлона), что обеспечивает ее химическую инертность и предотвращает возможность утечки субфазы. Для изготовления барьеров служит полиацеталь или также тефлон. Термостатирование субфазы осуществляется циркуляцией воды по системе каналов находящихся под дном ванны.

На качество получаемых пленок Лэнгмюра-Блоджетт влияют как конструктивно-технологические, так и физико-химические факторы.

Конструктивно-технологические факторы определяются совершенством оборудования, которое позволяет контролировать поверхностное натяжения в монослое, уровень субфазы, коэффициент переноса, характеризующий наличие дефектов в пленке, температуру и pH субфазы. Аналогичные требования предъявляются и к устройствам, которые удерживают подложку и перемещают подвижные барьеры - отсутствие механических вибраций, постоянство скорости перемещения образца и барьера.

Физико-химические факторы определяются природой полимера, фазовым состоянием монослоя на поверхности субфазы, взаимосвязью между природой подложки, микрошероховатостью ее поверхности и качеством фор-

мируемой мультиструктуры, а также структурой молекулы, определяющей соотношение гидрофильных и гидрофобных взаимодействий между молекулами самого амфифильного полимера и молекулами субфазы, растворимость полимера в воде, химическими свойствами полимера.

Области практического применения поверхностных пленок постоянно развиваются. Знание свойств поверхностных пленок необходимо для разработки высокоэффективных методов ликвидации последствий экологических катастроф, вызванных утечкой или разливом нефтепродуктов на водных поверхностях. В последние годы в микроэлектронике применяют новые нанотехнологии, основанные на использовании поверхностных пленок Лэнгмюра-Блоджетт, нанесенных на твердые поверхности. Поэтому изучение методов получения, физико-химических свойств и развитие теории поверхностных пленок имеет большое прикладное значение.

### **2.3. Капиллярные явления. Дисперсность и реакционная способность**

К *капиллярным* относятся явления, вызванные возникновением разности давлений в сопряженных фазах гетерогенных систем в результате деформации межфазной поверхности, обусловленной избыточной поверхностной энергией. Капиллярные явления представляют собой практическое проявление капиллярности – свойства жидкостей к самопроизвольному изменению равновесной формы границы раздела фаз вследствие стремления гетерогенной системы к минимуму свободной энергии. Подробно теория капиллярности была рассмотрена ранее в разделе 1.4.2.

Основой теории капиллярных явлений служит *уравнение Лапласа*, которое связывает избыточное *капиллярное давление* в фазах, разделенных искривленной поверхностью, с ее *кривизной*, и по физическому смыслу описывает взаимосвязь поверхностного натяжения диспергированной жидкости и механической работы, затраченной на деформацию межфазной поверхности. Уравнение Лапласа записывается в виде (41), а при правильной шарообразной или сферической форме возникающих менисков может быть преобразовано к виду (44) и (45). Из уравнений (41), (44), (45) следует, что капиллярное давление повышается с ростом поверхностного натяжения и степени дисперсности, а его знак определяет кривизна поверхности жидкости.

При диспергировании жидкости в виде капель кривизна положительна, и давление в фазе жидкости будет превышать равновесное давление паров, причем эта разность может быть весьма существенной. Например, в аэрозолях воды с размером капель, равным 1 мкм, разность давлений в фазах при температурах 293÷298 К достигает 0.142÷0.145 МПа.

Избыточное давление, возникающее при искривлении межфазной поверхности, самопроизвольно изменяет уровень жидкости, диспергированной в капиллярах пористых твердых тел. Характер изменения уровня определяет краевой угол смачивания стенок капилляра  $\Theta$ .

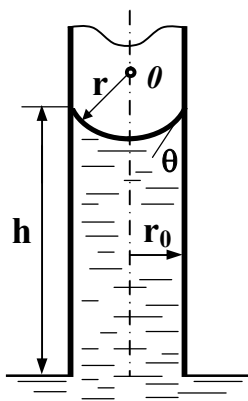


Рис.14. К расчету высоты поднятия жидкости в капиллярах твердых тел

При смачивании  $\Theta < 90^\circ$ , в результате чего кривизна поверхности и капиллярное давление отрицательны. Поэтому при контакте с капилляром жидкость самопроизвольно поднимается на некоторую высоту. Данный случай иллюстрирует рис.14. При  $\Theta = 90^\circ$ , и уровень жидкости в капилляре не изменяется. Если стенки капилляра не смачиваются и  $\Theta > 90^\circ$ , то кривизна и капиллярное давление положительны, и уровень жидкости в капилляре опускается.

Адгезионные взаимодействия жидкости со стенками капилляра, интенсивность которых связана с краевым углом смачивания  $\Theta$ , вызывают образование сферического мениска радиуса  $r$ , в общем случае отличного от радиуса капилляра  $r_0$ . Поэтому уравнение Лапласа для расчета величины капиллярного давления  $\Delta P$  можно записать в виде (75):

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{ж/г}}{r} = \frac{2\sigma_{ж/г} \cdot \cos \Theta}{r_0} \quad (75)$$

где  $\sigma_{ж/г}$  – поверхностное натяжение жидкости.

Избыточное капиллярное давление уравнивает гидростатическое давление  $P(h)$  столба жидкости в капилляре высотой  $h$ :

$$P(h) = g(\rho - \rho_0) \cdot h \quad (76)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотности жидкости и газовой фазы, окружающей капилляр.

При равновесии капиллярное и гидростатическое давления равны, и высоту поднятия жидкости в капиллярах можно найти из выражения (77):

$$h = \frac{2\sigma_{ж/г} \cdot \cos \Theta}{g(\rho - \rho_0) \cdot r_0} \quad (77)$$

Уравнение (77) называется *уравнением Жюрена*.

Уравнение Жюрена описывает капиллярность в твердых пористых телах как при смачивании, так и несмачивании стенок капилляров, и показывает, что интенсивность капиллярных явлений повышается с ростом поверхностного натяжения и дисперсности жидкости, а также адгезионные свойства поверхности. Эффекты капиллярности могут быть очень значительными: например, в стеклянных капиллярах радиусом 1 мкм высота поднятия воды достигает 14.2÷14.5 м, а в капиллярах радиусом 1 нм – около 14.5 км. Капиллярность проявляется в повышенной поверхностной активности компонентов, составляющих диспергированные фазы гетерогенных систем.

В классической термодинамике основной характеристикой способности веществ к изменению фазового состояния, участию в химических взаимодействиях и пр., служит *термодинамическая реакционная способность*, или *химическое сродство*, значения которых находят из изменений энергии Гиббса или

химических потенциалов компонентов физико–химической системы. *Поверхностная активность* как термодинамическая характеристика реакционной способности и свойств дисперсных фаз в первую очередь определяет способность веществ к самопроизвольному выходу из объема фаз гетерогенных систем через межфазный поверхностный слой.

Для получения уравнений, описывающих взаимосвязь поверхностной активности и дисперсности, рассмотрим количественную взаимосвязь энергии Гиббса и энергии межфазной поверхности в процессе изотермического испарения монодисперсных капель диспергированной жидкости радиуса  $r$ .

По законам термодинамики, изменение энергии Гиббса  $dG$  процессов в однокомпонентных системах можно рассчитать из уравнения (78):

$$dG = -SdT + V_m dP \quad (78)$$

где  $S$  и  $V_m$  – энтропия и молярный объем вещества.

Если испарение капель жидкости протекает изотермически, то в фазах дисперсной системы вследствие кривизны межфазной поверхности возникает избыточное капиллярное давление. Так как молярный объем жидкости слабо зависит от давления, то интегрирование равенства (78) с использованием уравнения Лапласа позволяет получить выражение для расчета энергии Гиббса процесса испарения капель жидкости  $\Delta_v G(T)$ :

$$\Delta_v G(T) = \int_{P^I}^{P^II} V_m dP = V_m \Delta P = V_m \sigma_{ж/г} \cdot \frac{ds}{dv} \quad (79)$$

где  $P^I, P^{II}$  – давления в фазах дисперсной системы.

Изменение энергии Гиббса при испарении в дисперсной системе можно также выразить как работу изотермического переноса одного моля жидкости из состояния с равновесным давлением насыщенных паров  $P_s$  в состояние с давлением  $P_r$  над искривленной поверхностью капель:

$$\Delta_v G(T) = RT \cdot \ln \frac{P_r}{P_s} \quad (80)$$

Выражения (79), (80) позволяют получить уравнение, которое описывает зависимость равновесного давления в процессе испарения капель жидкости от кривизны поверхности, т.е. от дисперсности жидкой фазы:

$$\ln \frac{P_r}{P_s} = \frac{V_m \sigma_{ж/г}}{RT} \cdot \frac{ds}{dv} \quad (81)$$

Для шарообразной поверхности капель уравнение (81) запишется в виде:

$$\ln \frac{P_r}{P_s} = \frac{2V_m \sigma_{ж/г}}{RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (82)$$

Уравнения (81) и (82) называются *уравнениями Кельвина (Томсона)*.

Аналогично (81), (82) можно получить выражения, связывающие между собой термодинамическую растворимость твердого вещества  $c_s$  при данной температуре и растворимость диспергированных кристаллов  $c_r$  с радиусом  $r$ . Для процесса растворения молекулярных кристаллов уравнение Кельвина (Том-

сона) записывается в виде (83):

$$\ln \frac{c_r}{c_s} = \frac{2V_m \sigma_{ж/т}}{RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (83)$$

Если в ходе растворения твердое вещество диссоциирует на ионы с образованием  $v_+$  катионов и  $v_-$  анионов, то выражение (83) преобразуется к виду:

$$\ln \frac{c_r}{c_s} = \frac{2V_m \sigma_{ж/т}}{(v_+ + v_-)RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (84)$$

Из уравнений (81), (82) следует, что при положительной кривизне поверхности давление пара над диспергированной жидкостью будет более высоким, а при отрицательной – более низким, чем равновесное давление паров при данной температуре. Разность давлений в фазах системы повышается с ростом дисперсности. При растворении твердых фаз кривизна поверхности отрицательна, поэтому растворимость твердых веществ с высокой степенью дисперсности может значительно превышать значения растворимости, определяемые термодинамическими свойствами вещества.

Таким образом, уравнение Кельвина (Томсона) количественно описывает закономерности изменения способности вещества к выходу из фазы через межфазную поверхность, т.е. обосновывает взаимосвязь *дисперсности* и *поверхностной активности*, или *реакционной способности веществ*. Высокая поверхностная активность дисперсных фаз может оказывать значительное влияние на различные физико-химические параметры состояния вещества, например, температуры фазовых переходов.

Количественная взаимосвязь температуры фазовых превращений веществ и дисперсности обосновывается сочетанием уравнений классической термодинамики и Кельвина (Томсона). Так, используя уравнение Клапейрона–Клаузиуса, описывающее фазовые равновесия в однокомпонентных системах, и классический подход теории криоскопии, основанный на уравнении Шредера, можно получить однотипные выражения, связывающие температуры фазового перехода диспергированного  $T_{tr}^r$  и конденсированного  $T_{tr}$  вещества. Данное уравнение записывается в виде (85):

$$T_{tr} - T_{tr}^r = \frac{V_m \sigma T_{tr}}{\Delta_{tr} H} \cdot \frac{ds}{dv} \quad (85)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\Delta_{tr} H$  – изменение энтальпии фазового перехода.

Как следует из уравнения (85), повышение дисперсности вызывает снижение температур фазовых переходов.

В качестве примера в табл.4 приведены температур плавления частиц серебра и калия различной дисперсности. Из данных табл.4 следует, что дисперсность частиц металла значительно – в несколько раз – снижает его температуры плавления.

Капиллярные явления имеют большое прикладное значение.

Таблица 4

Температуры плавления диспергированных металлов (по данным [4])

Размер частиц, нм	Металл: калий, $T_{tr}= 336$ К		Металл: серебро, $T_{tr}= 1235$ К	
	$T_{tr}^r$ , К	$T_{tr} - T_{tr}^r$ , К	$T_{tr}^r$ , К	$T_{tr} - T_{tr}^r$ , К
20	50	286	593	640
30	144	192	800	433
50	222	114	973	260
100	279	57	1110	123

Поднятие воды по капиллярам почв обеспечивает водоснабжение растительного покрова Земли. Рост давления паров у поверхности жидких дисперсных фаз с положительной кривизной является основной причиной *изотермической перегонки* – процесса самопроизвольного превращения мелких капель жидкости в более крупные. Именно изотермическая перегонка сопровождает многие природные явления, протекающие в атмосфере. При отрицательной кривизне поверхности жидкой фазы, например, в капиллярах или порах твердых тел конденсация жидкости будет протекать при более низких давлениях, что является основной причиной *капиллярной конденсации* – одного из наиболее известных явлений, завершающих адсорбционные процессы. Зависимость температур плавления от дисперсности используется на практике при получении легированных сталей с добавками тугоплавких металлов – молибдена, вольфрама и др., керамических материалов и стекол, в порошковой металлургии, других областях химии и химической технологии.

Таким образом, области проявления и практического использования капиллярных явлений не ограничиваются только их промышленным применением. Они проявляются в окружающей нас природе, оказывают влияние на жизнедеятельность человека, и знание закономерностей капиллярных явлений необходимо в практической деятельности инженера и исследователя.

## Глава 3.

# АДСОРБЦИЯ

Адсорбция относится к одной из наиболее известных разновидностей поверхностных явлений. Адсорбционные процессы не только распространены в природе, но и нашли широкое применение в химии и химической технологии. Теоретические положения адсорбции служат основой современных теорий гетерогенного катализа, строения двойного электрического слоя, кинетики гетерогенных процессов и электрохимической кинетики, ионного обмена, хроматографии, устойчивости и коагуляции дисперсных систем. Решение многих прикладных проблем, связанных с получением особо чистых веществ, очисткой сточных вод и газовых выбросов, разработкой моделей каталитических реакций, процессов крашения, капсулирования, смачивания невозможно без привлечения теории адсорбции.

Процессы адсорбции протекают на межфазных поверхностях, существенно различающихся по физико-химическим свойствам, с участием молекул, атомов и ионов, составляющих гомогенные фазы гетерогенных систем. Многообразие адсорбционных систем, совместно с "полумикроскопическим" размером поверхностных слоев, в которых происходит адсорбция, определяют основные сложности в раскрытии закономерностей адсорбционных взаимодействий. Поэтому в последующих главах основное внимание будет уделено теоретическим подходам к исследованию и термодинамическому описанию адсорбционных равновесий в различных гетерогенных системах.

### 3.1. Основные понятия и определения

Под термином "*адсорбция*" понимают процесс самопроизвольного изменения концентрации веществ в межфазных поверхностных слоях по сравнению с объемными фазами гетерогенных систем. Данное определение явления адсорбции полностью отражает физико-химические особенности протекающих процессов и является наиболее общим [6,7]. Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией* адсорбированного вещества.

Причины явления адсорбции могут быть выяснены на основании результатов термодинамического анализа, проведенного в разделе 1.2.

Изменение энергии Гиббса поверхностного слоя двухфазной гетерогенной системы можно найти из уравнения (16). Тогда при постоянных давлении, температуре и электрическом заряде фаз условие равновесия процессов, протекающих на межфазной поверхности, можно записать:

$$dG_{p,T,q}^v = \sum_i \mu_i^v dn_i^v + \sigma^v dv = 0 \quad (86)$$

Как следует из соотношений (12), (13), избыточная энергия поверхностного слоя  $\sigma^v dv$ , которая входит в выражение (86) - величина положительная. Поэтому при установлении равновесия гетерогенная система достигает минимума энергии Гиббса за счет самопроизвольного изменения химических потенциалов  $\mu_i^v$  и числа молей  $n_i^v$  компонентов объемных фаз в поверхностном слое,

т.е. адсорбции веществ на межфазной поверхности.

Таким образом, в гетерогенной системе между межфазным поверхностным слоем и объемной фазой устанавливается *адсорбционное равновесие*. Равновесные адсорбционные процессы *обратимы* в случае, если стадии адсорбции и десорбции протекают через одни и те же равновесные состояния. Однако, например, при образовании в межфазном поверхностном слое устойчивых двухмерных химических соединений процессы адсорбции могут протекать *необратимо*, а процесс быть *неравновесным*.

Скорости достижения состояния адсорбционного равновесия зависят от температуры. Характер этой зависимости определяют закономерности активации молекул адсорбирующихся веществ. При *активированной адсорбции* молекулы вещества в ходе адсорбции преодолевают энергетический барьер, и скорость возрастает с ростом температуры. Если адсорбция протекает без затрат энергии на активацию, то скорости установления равновесия не зависят от температуры, а адсорбция называется *неактивированной*.

В теории адсорбции фаза, на поверхности которой протекают адсорбционные взаимодействия, называется *адсорбентом*, а адсорбирующееся вещество – *адсорбатом* или *адсорбтивом*. В зависимости от природы межфазной поверхности и гомогенной фазы, из которой происходит процесс адсорбции, различают следующие типы адсорбционных систем:

- *адсорбция газов и паров на твердых поверхностях*;
- *адсорбция на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ, или адсорбция на жидких поверхностях*;
- *адсорбция на границе раздела фаз твердое–жидкость, или адсорбция из растворов на поверхности твердых тел*.

Область пространства, в которой протекает адсорбция, называется *адсорбционным объемом* межфазной поверхности. Адсорбционный объем определяют размеры *энергетически неоднородного поверхностного слоя*, разделяющего фазы гетерогенной системы. Если геометрические размеры молекул адсорбата и адсорбционного объема близки, то на межфазной поверхности формируется *мономолекулярный адсорбционный слой*. При больших адсорбционных объемах, размеры которых могут превышать несколько молекулярных диаметров, в поверхностном слое протекают процессы *полимолекулярной адсорбции* адсорбата. Мономолекулярные адсорбционные слои образуются, в основном, на поверхности жидкостей. На твердых поверхностях процессы адсорбции относятся как моно–, так и полимолекулярным.

Наиболее важную роль в формировании мономолекулярных адсорбционных слоев на твердых адсорбентах играют *адсорбционные* или *активные центры* поверхности, которыми называют особые поверхностные образования, принимающие участие в адсорбционных взаимодействиях с молекулой адсорбата. Нужно отметить, что понятие "активный центр" не применяется для поверхности жидкостей вследствие высокой лабильности их структуры.

Адсорбционные взаимодействия в поверхностных слоях может иметь ло-



кализованный или делокализованный характер. *Локализованная адсорбция* предусматривает жесткое связывание атомов или молекул адсорбата активными центрами межфазной поверхности и полное отсутствие поступательного движения частиц в поверхностном слое. При *делокализованной адсорбции* частицы адсорбата обладают определенной подвижностью и способны перемещаться в пределах адсорбционного объема поверхности. Адсорбция на поверхности жидкостей всегда носит делокализованный характер, а в адсорбционных объемах твердых поверхностей наблюдается как локализованная, так и делокализованная адсорбция адсорбата.

Адсорбционные взаимодействия межфазной поверхности со смесями веществ протекают по механизмам независимой, конкурентной и вытеснительной адсорбции. При *независимой*, или *неконкурентной* адсорбции компоненты смеси связываются разными типами активных центров поверхности, не оказывая влияния на закономерности адсорбции каждого из веществ. Если один из компонентов смеси обладает значительно более высокой адсорбционной способностью, чем другие, и поэтому преимущественно связывается активными центрами поверхности, то механизм адсорбции будет *вытеснительным*. В случае, когда компоненты смеси обладают близкой адсорбционной способностью и одновременно взаимодействуют с активными центрами поверхности, адсорбция будет протекать по *конкурентному* механизму.

Одной из наиболее важных количественных характеристик адсорбционных равновесий являются величины адсорбции веществ.

*Величина адсорбции*, или просто *адсорбция* численно равна удельному числу молей адсорбата, которое переходит в адсорбционный объем межфазной поверхности при установлении адсорбционного равновесия. Величины удельной адсорбции относят к единице массы адсорбента или к единице площади его поверхности, поэтому адсорбция имеет размерность [*моль/г адсорбента*] или [*моль/м<sup>2</sup> межфазной поверхности*]. Величины адсорбции зависят от природы адсорбата и адсорбента, температуры, равновесного давления или концентрации адсорбата в объеме гомогенной фазы системы, могут быть измерены экспериментально и служат основой для теоретического описания термодинамических закономерностей процессов адсорбции.

Величины адсорбции выражают в виде полной и избыточной адсорбции. Если *полная адсорбция*, или *адсорбция полного содержания* численно равна числу молей адсорбирующегося вещества, содержащегося в адсорбционном объеме межфазной поверхности, то *избыточная адсорбция* соответствует числу молей адсорбата, определяемому избыточной концентрации вещества в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой. Величины полной адсорбции всегда положительны, в то время как избыточная адсорбция может быть как положительной, так и отрицательной. Необходимость введения понятий полная и избыточная адсорбция и физический смысл этих величин будут обоснованы при рассмотрении основных подходов к описанию термодинамики адсорбционных равновесий.

Одной из количественных характеристик поверхностного слоя служит

степень заполнения поверхности. *Степень заполнения  $\theta$*  численно равна отношению величины адсорбции при данной концентрации адсорбата в объеме фазе к емкости плотноупакованного монослоя межфазной поверхности. *Емкость плотноупакованного монослоя  $a_m$*  соответствует величине адсорбции, при которой на поверхности формируется насыщенный мономолекулярный слой адсорбата, и рассчитывается из значений удельной поверхности и посадочных площадок молекул адсорбированного вещества. Величины посадочных площадок находят исходя из пространственных конфигураций молекул с учетом их структуры и наиболее вероятной ориентации в поверхностном слое. В ходе мономолекулярной адсорбции степени заполнения поверхности при высоких равновесных давлениях или концентрациях адсорбата лишь приближаются к единице. Превышение величин адсорбции емкости плотноупакованного монослоя однозначно свидетельствует о формировании на поверхности адсорбента полимолекулярных адсорбционных слоев.

В процессе адсорбции в адсорбционном объеме межфазной поверхности возникают адсорбционные комплексы определенной структуры, образованные молекулами адсорбата и активными центрами границы раздела фаз. Состав и строение адсорбционных комплексов, а также энергии связи адсорбата с активными центрами зависят от химических свойств и структуры поверхности адсорбента, строения и физико-химических свойств молекул адсорбата. Поэтому природа адсорбционных взаимодействий определяет термодинамические закономерности процессов адсорбции.

### **3.2. Физико-химическая природа адсорбционных взаимодействий**

Адсорбционные взаимодействия молекул адсорбата и активных центров межфазной поверхности протекают в поверхностных слоях, геометрические размеры которых по сравнению с объемом гомогенных фаз крайне малы, что позволяет отождествить состояние адсорбата в поверхностных слоях и компонентов конденсированных сред, таких как растворы, с малыми расстояниями между взаимодействующими молекулами. Методы теоретического описания взаимодействий в конденсированных средах достаточно хорошо разработаны, поэтому основные достижения межмолекулярных взаимодействий в гомогенных системах целесообразно использовать при описании закономерностей процессов в поверхностных слоях.

По Р. Фейнману, природа межмолекулярных взаимодействий достаточно сложна и вызвана одновременным действием целого ряда независимых факторов, определяющихся структурой и физико-химическими свойствами молекул. Поэтому взаимодействия молекул условно представляют суммой нескольких независимых составляющих с определенной энергией, определяющей состояние и физико-химические свойства веществ.

Согласно теории конденсированного состояния, взаимодействия молекул в гомогенных системах имеют электростатическую природу и определяются, в основном, *силами Ван-дер-Ваальса*, которые складываются из ориентационных,

индукционных и дисперсионных сил. Поэтому энергия межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах зависит от молекулярных параметров, связанных с электрическими свойствами веществ.

*Ориентационные силы* возникают при взаимодействии полярных молекул и выражаются в определенной ориентации диполей во внешнем электрическом поле. Поэтому дипольные моменты молекул  $\mu_i$  определяют энергии ориентационных взаимодействий. *Индукционные силы* вызваны поляризацией неполярных молекул в электрическом поле. Под действием поля в молекулах возникает наведенный дипольный момент, который, так же как и в случае ориентационных взаимодействий, приводит к определенной ориентации наведенных диполей. Энергия индукционных взаимодействий зависит от поляризуемости молекул  $\alpha_i$ , которая характеризует способность электронных оболочек молекул к пространственной деформации. *Дисперсионные силы* вызваны согласованным движением электронов и колебаниями ядер во взаимодействующих молекулах, а их энергии зависят от поляризуемости  $\alpha_i$  и потенциала ионизации  $I_i$  атома или молекулы, значения которого связаны с величиной энергии отрыва электрона от внешней электронной оболочки.

Согласно теории межмолекулярных взаимодействий, энергия взаимодействия зависит от расстояния между частицами. Так, энергии ориентационных  $E(\mu_i)$ , индукционных  $E(\mu_i, \alpha_i)$  и дисперсионных  $E(I_i, \alpha_i)$  взаимодействий молекул газов можно рассчитать из выражений (87)÷(89):

$$E(\mu_1, \mu_2) = -\frac{2(\mu_1 \mu_2)^2}{3kT} \cdot \frac{1}{r^6} \quad (87) \quad E(\mu_1, \alpha_2) = -2\alpha_2 \mu_1^2 \cdot \frac{1}{r^6} \quad (88)$$

$$E(I_i, \alpha_i) = -\frac{3}{2} \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{I_1 + I_2} \cdot \frac{1}{r^6} \quad (89)$$

где:  $\mu_1, \mu_2, \alpha_1, \alpha_2, I_1, I_2$  – дипольные моменты, поляризуемости и потенциалы ионизации взаимодействующих молекул;  $r$  – расстояние между молекулами.

В расчетах энергий взаимодействий в реальных газах  $E(r)$  часто используют эмпирический потенциал Леннарда-Джонса – "потенциал 6–12":

$$E(r) = -\frac{C_i}{r^6} + \frac{B_i}{r^{12}} \quad (90)$$

где  $C_i, B_i$  – константы, характеризующие вклад энергий притяжения и отталкивания в общую энергию взаимодействия реальных молекул.

Из уравнений (87)÷(90) следует, что энергия межмолекулярных взаимодействий в идеальных и реальных системах резко убывает с ростом расстояния между молекулами. На значительных расстояниях во взаимодействии преобладают силы притяжения молекул. Силы отталкивания являются короткодействующими, и проявляются лишь на малых расстояниях [6]. Величины энергии межмолекулярных взаимодействий связаны со значениями молекулярных параметров, характеризующих электрические свойства веществ.

Уравнения (87)÷(90) описывают взаимодействия лишь в системах, состоящих из двух изолированных частиц – атомов или молекул. Для проведения

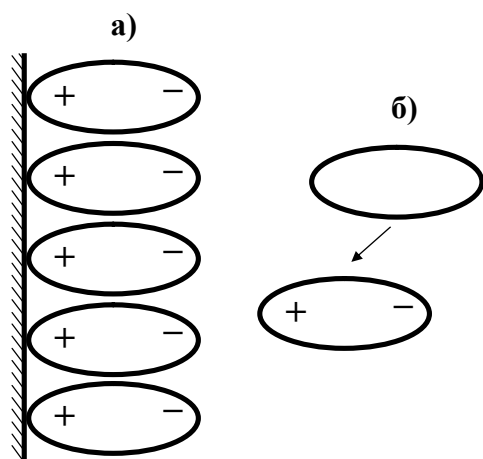
расчетов энергий притяжения или отталкивания в системах, состоящих из трех или более частиц, используется постулат об *аддитивности взаимодействий*: каждая пара частиц в многокомпонентной системе взаимодействует независимо от других посторонних частиц. Наиболее точно положению об аддитивности отвечают энергии дисперсионных взаимодействий. По М.В. Волькенштейну, энергия дисперсионных взаимодействия между двумя изолированными молекулами не сказывается на энергии их взаимодействий с другими молекулами, составляющими систему [7].

Однако постулат об аддитивности межмолекулярных взаимодействий следует рассматривать как некоторое приближение, связанное с возможностями существующей теории. Чаще всего в расчетах используют не потенциалы взаимодействия изолированных пар частиц, а эффективные потенциалы, полученные с привлечением эмпирических данных. Такие аддитивные потенциалы удобны для проведения вычислений, т.к. суммарная энергия системы в целом будет равна сумма однотипно рассчитанных вкладов.

В теории адсорбции все адсорбционные процессы разделяются на две группы: *физическую адсорбцию* и *химическую адсорбцию*, или *хемсорбцию*.

При *физической адсорбции* адсорбционные связи молекул адсорбата в поверхностном слое образуются, в основном, в результате *межмолекулярных взаимодействий*. Поэтому достижения теории взаимодействий в гомогенных системах могут быть использованы при описании закономерностей образования адсорбционной связи в процессах физической адсорбции.

При взаимодействии полярных молекул адсорбата и заряженных поверхностей возникают *ориентационные взаимодействия*, которые вызывают определенную ориентацию молекул относительно границы раздела фаз. Схему ориентации диполей у межфазной поверхности иллюстрирует рис.15. Энергии



ориентационных взаимодействий при адсорбции, также как и в гомогенных системах, зависят от дипольных моментов молекул адсорбата и активных центров поверхности.

Поляризация неполярных молекул адсорбата в поле, создаваемом межфазной поверхностью, вызывает *индукционные взаимодействия*. Схема поляризации молекул с образованием наведенного диполя с последующей ориентацией у межфазной поверхности также

Рис.15. Ориентационные взаимодействия – а) и индукционные взаимодействия – б) связаны с поляризуемостью молекул адсорбата и дипольными моментами поверхностного слоя частиц, составляющих активные центры межфазной поверхности.

Распространение в адсорбционной системе осциллирующих электромагнитных полей, или так называемый обмен виртуальными фотонами, вызывает

возникновение *дисперсионных взаимодействий*, интенсивность которых характеризуют потенциалы ионизации и поляризуемость частиц, участвующих в образовании связи адсорбат–адсорбент. Дисперсионные взаимодействия, в основном, определяют энергию притяжения молекул и вносят наиболее значительный вклад в энергии связи физически адсорбированных веществ. Свойство ад-

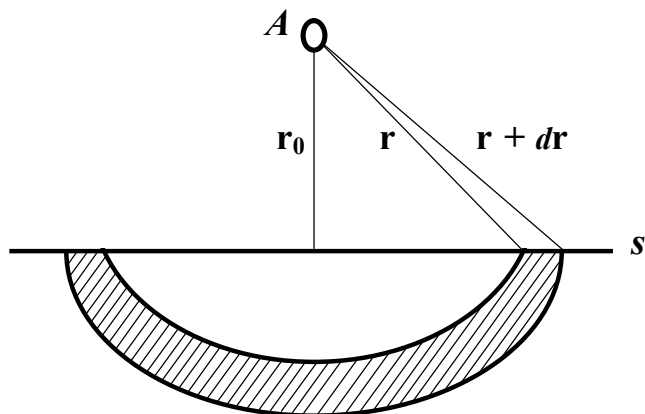


Рис.16. К расчету энергии межмолекулярных взаимодействий молекулы адсорбата *A* с активными центрами межфазной поверхности *s*

дитивности дисперсионных взаимодействий крайне важно при проведении теоретических расчетов состояния физически адсорбированных молекул. Рассмотрим основные принципы расчета энергии связи адсорбат–адсорбент, возникающей при физической адсорбции.

Схема рис.16 иллюстрирует межмолекулярные взаимодействия атома или молекулы адсорбата *A*, которые расположены на расстоянии  $r_0$  от границы раздела фаз, и активных центров межфазной поверхности. Тогда, используя положение об аддитивности, энергия связи адсорбата *A* с поверхностью  $E_{ads}$  будет равна сумме энергий взаимодействия молекулы с активным центром межфазной поверхности *i*-того типа  $E_i$ :

$$E_{ads} = \sum_{i=1}^{\infty} E_i \quad (91)$$

Из уравнений (87)÷(89) следует, что зависимости энергий межмолекулярных взаимодействий адсорбата с активным центром *i*-того типа  $E_i$  от расстояния  $r$  можно найти из выражения:

$$E_i = -\frac{C_{MMB}}{r^6}, \quad \text{где} \quad C_{MMB} = f(\mu_i, \alpha_i, I_i) \quad (92)$$

где  $C_{MMB}$ – константа межмолекулярных взаимодействий изолированных молекул.

Пусть количество активных центров поверхности, содержащихся в сферическом сегменте радиусом от  $r$  до  $r + dr$ , равно  $dn_c$ . Тогда знак суммы в уравнении (91) можно заменить на операцию интегрирования:

$$E_{ads} = -\int_{r_0}^{\infty} \frac{C_{MMB}}{r^6} dn_c \quad (93)$$

Количество активных центров поверхности  $n_c$ , содержащихся в сферическом сегменте рис.16, можно найти из соотношения (94):

$$dn_c = N_c dv = N_c \cdot 2\pi r(r - r_0)dr \quad (94)$$

где  $N_c$ – поверхностная концентрация активных центров;  $v$  – объем сегмента.

Выражения (93) и (94) позволяют получить уравнения для расчета энергий связи  $E_{\text{ads}}$ , возникающей при физической адсорбции адсорбата:

$$E_{\text{ads}} = -2\pi N_c C_{\text{MMB}} \int_{r_0}^{\infty} \frac{r - r_0}{r^5} dr = -\frac{\pi N_c C_{\text{MMB}}}{6} \cdot \frac{1}{r_0^3} = -\frac{C'_{\text{ads}}}{r_0^3} \quad (95)$$

где  $C'_{\text{ads}}$  – константа межмолекулярных взаимодействий в процессах физической адсорбции, связанная с константой  $C_{\text{MMB}}$  соотношениями (95).

Из уравнения (95) следует, что межмолекулярные взаимодействия атомов или молекул адсорбата и активных центров межфазной поверхности являются *дальнодействующими*: с ростом расстояния от границы раздела фаз энергия образующейся связи снижается гораздо медленнее, чем при взаимодействиях в гомогенных системах. Причина этого заключается в *кооперативном характере* адсорбционных взаимодействий, в которых принимают участие все активные центры поверхности адсорбента.

Рассмотренные положения теории межмолекулярных взаимодействий в гетерогенных системах позволяют сделать ряд обобщений.

При физической адсорбции адсорбционные силы являются *дальнодействующими*, *ненасыщаемыми*, не обладают свойствами *специфичности*, что способствует формированию на поверхности адсорбента полимолекулярных слоев адсорбата. Расчеты показывают, что энергия взаимодействий адсорбата с активными центрами поверхности не превышает 10 кДж/моль, обладают свойством аддитивности и определяется молекулярными постоянными веществ, составляющих адсорбционную систему, т.е. не зависит от температуры. Поэтому физическая адсорбция может быть как *локализованной*, так и *делокализованной*, и чаще всего является *неактивированной*. К чисто физической адсорбции относятся большинство процессов адсорбции на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ, а также адсорбционные взаимодействия азота и инертных газов с поверхностью сажи, активированных углей и ряда других твердых адсорбентов.

Точность принятого в теории гомогенных систем представления сил Ван-дер-Ваальса как суммы вкладов энергий ориентационных, индукционных и дисперсионных взаимодействий возрастает с ростом расстояния между частицами. Многие электрические характеристики молекул, например, точечные дипольные и квадрупольные моменты имеют смысл только на больших расстояниях и поэтому весьма условны. На малых расстояниях электростатические модели перестают быть корректными в результате повышения вкладов энергии отталкивания, а также химических или донорно-акцепторных взаимодействий адсорбата с активными центрами.

Основная особенность процессов *химической адсорбции*, или *хемсорбции* заключается в *химическом взаимодействии* атомов или молекул адсорбата с активными центрами поверхности адсорбента. В ходе хемсорбции на межфазной поверхности возникают устойчивые *двухмерные поверхностные соединения*, а также происходит перестройка поверхностных слоев с образованием в ряде

случаев упорядоченных поверхностных структур. Хемсорбционные взаимодействия обладают свойствами *насыщаемости* и *специфичности*: атомы или молекулы адсорбата связываются с активными центрами поверхности определенной структуры и энергии и практически не способны вступать в реакции с другими участками межфазной поверхности. Энергии хемсорбционных связей по величине сравнимы с энергиями связей в молекулах и достигают десятков и даже сотен кДж/моль. В ходе хемсорбции всегда образуется *мономолекулярный адсорбционный слой*, в котором молекулы адсорбата *локализовано* связаны с активными центрами поверхности. Процессы хемсорбции могут протекать как *обратимо*, так и *необратимо*, могут быть как *активированными*, так и *неактивированными*. По хемсорбционным механизмам протекают процессы адсорбции водорода, кислорода, монооксида углерода, алкенов, алканов и других углеводородов на поверхности дисперсных металлов, оксидов, цеолитов и т.д.

Необходимо отметить, что хемсорбция является основной стадией гетерогенно-каталитических реакций, которая определяет закономерности активации реагирующих веществ в ходе промежуточных взаимодействий, определяя скорость и селективность всего каталитического процесса.

Адсорбционные взаимодействия молекул адсорбата и активных центров межфазной поверхности может протекать также по *донорно-акцепторным механизмам*. Процессы адсорбции с образованием донорно-акцепторной или водородной связи между адсорбатом и адсорбентом могут быть как *обратимыми*, так и *необратимыми*, *активированными* и *неактивированными*. В результате адсорбции на поверхности чаще всего формируется *мономолекулярный адсорбционный слой с локализованным характером* связывания молекул адсорбата. Энергии адсорбционной связи при донорно-акцепторных взаимодействиях в поверхностном слое имеют промежуточные значения между энергиями связи при физической адсорбции и хемсорбции, составляющие десятки кДж/моль. По донорно-акцепторным механизмам протекают процессы адсорбции воды, спиртов, аминов на некоторых металлах, цеолитах, силикагеле, алюмогеле, других оксидах и т.д.

Если в адсорбционных взаимодействиях принимают участие ионизированные атомы или молекулы адсорбата и активные центры поверхности, которые имеют или приобретают в ходе адсорбции определенный электростатический заряд, то значительный вклад в энергию адсорбционной связи будут вносить *кулоновские взаимодействия*, обусловленные притяжением и отталкиванием заряженных частиц. Из теории электростатики следует, что в гомогенных системах энергию кулоновских взаимодействий  $E(q_i)$  точечных зарядов  $q_1$  и  $q_2$  можно рассчитать из выражений (96), (97):

$$E(q_i) = \frac{q_1 q_2}{\epsilon \epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \quad (96)$$

$$E(q_i) = \varphi \cdot q_i \quad (97)$$

В (96), (97):  $\epsilon \epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость объемной фазы, из которой происходит адсорбция;  $\varphi$  – электрический потенциал поля.

Уравнения (96), (97) показывают, что кулоновские взаимодействия явля-

ются более *дальнодействующими*, чем межмолекулярные: их энергия значительно медленнее убывает с расстоянием, не обладают свойствами *насыщаемости* и *специфичности*, т.е. способствуют полимолекулярной адсорбции. Кроме того, электрический потенциал межфазной поверхности создает в поверхностном слое силовое поле, которое в значительной степени определяет закономерности адсорбции через электрическую составляющую энергии Гиббса гетерогенной системы. Кроме того, значение электрического потенциала может изменяться в ходе адсорбции, что также будет оказывать влияние на энергию связи и характеристики адсорбционных равновесий.

Известно, что многие соединения в растворах диссоциируют с образованием заряженных частиц – ионов, которые определяют физико–химические свойства растворов электролитов. Поэтому кулоновские взаимодействия оказывают наиболее значительное влияние на термодинамические закономерности процессов адсорбции из растворов на поверхности твердых тел.

### **3.3. Термодинамика процессов адсорбции**

В термодинамических расчетах процессов адсорбции необходимо описать состояние адсорбата в адсорбционном объеме поверхности – энергетически неоднородной межфазной области малых размеров, границы которой нельзя определить однозначно. Свойства поверхностного слоя при удалении от граничной поверхности меняются непрерывно, а число молей веществ по сравнению с объемными фазами чрезвычайно мало. Теоретические положения, изложенные в разделе 1.2, свидетельствуют о том, что учет свойств поверхностных слоев существенно усложняет расчет равновесий в гетерогенных системах. Это вызвано резким увеличением числа, неопределенностью интервала изменений и переменным характером экстенсивных величин, описывающих состояние веществ в поверхностных слоях.

Перечисленные выше причины делают невозможным точное интегрирование термодинамических уравнений, составляющих теоретическую основу расчетов химических равновесий в классической термодинамике, для поверхностных слоев. Поэтому основу современной теории адсорбции составляют физически обоснованные термодинамические подходы и модели, базирующиеся на результатах детальных исследований адсорбционных равновесий, методах математического описания и моделирования экспериментально установленных закономерностей процессов адсорбции.

#### **3.3.1. Стехиометрическая теория адсорбции**

*Стехиометрическая теория адсорбции*, разработанная А.М.Толмачевым, представляет собой один из наиболее доступных и строгих термодинамических подходов к описанию адсорбционных равновесий. Основы стехиометрической теории подробно изложены в научной литературе, например, в работе [8].

Сущность подхода, использованного в стехиометрической теории адсорб-



ции, заключается в следующем. Адсорбция представляет собой процесс перехода адсорбата из объемной фазы в адсорбционный объем межфазной поверхности с образованием особой двухмерной фазы – *адсорбционного раствора*. Адсорбционный раствор адсорбата в поверхностном слое адсорбента обладает определенными физико-химическими свойствами, а его состояние описывается теми же термодинамическими характеристиками, что и состояние вещества в гомогенных фазах. Поэтому протекающий процесс можно представить в виде формального *стехиометрического уравнения реакции*, в которой адсорбат, взаимодействуя с межфазным поверхностным слоем, образует *двухмерный адсорбционный раствор*. Форма записи стехиометрического уравнения должна соответствовать физической сущности процесса, т.е. учитывать особенности взаимодействий в адсорбционной системе.

Представление адсорбции в виде стехиометрического уравнения реакции обосновывает возможность описания адсорбционных равновесий в рамках теории классической термодинамики химических равновесий независимо от природы адсорбата и адсорбента. Доступность и строгость подхода является несомненным достоинством стехиометрической теории адсорбции.

Для иллюстрации возможностей практического использования стехиометрической теории рассмотрим расчет термодинамических характеристик процесса образования адсорбционного раствора  $AZ$  в результате адсорбционных взаимодействий газообразного адсорбата  $A$  с активными центрами поверхности твердого тела  $Z$ , который может быть представлен в виде стехиометрического уравнения обратимой химической реакции (I):



По физической сущности стехиометрическое уравнение (I) описывает процесс локализованной адсорбции на твердых адсорбентах с образованием на межфазной поверхности мономолекулярного адсорбционного слоя.

Состояние реакционной системы (I) можно описать методами термодинамики растворов, согласно которым для расчета равновесий в процессах, протекающих в реальных растворах, используется термодинамическая константа равновесия  $K_a^o$ , выраженная через активности компонентов  $a_i$  [9]. Если в реакционной системе при равновесии активности газообразного вещества  $A$ , активных центров межфазной поверхности  $Z$  и адсорбционного раствора  $AZ$  равны соответственно  $a_A$ ,  $a_Z$  и  $a_{AZ}^v$ , то по закону действующих масс константу равновесия  $K_a^o$  можно рассчитать из уравнения (98):

$$K_a^o = \frac{a_{AZ}^v}{a_A a_Z} = \frac{c_A^v}{P_A c_Z} \cdot \frac{\gamma_A^v}{\gamma_A \gamma_Z} \quad (98)$$

В равенствах (98):  $P_A$ ,  $\gamma_A$  – давление и коэффициент фугитивности адсорбата  $A$  в газовой фазе;  $c_Z$ ,  $\gamma_Z$ ,  $c_A^v$ ,  $\gamma_A^v$  – поверхностные концентрации и коэффициенты активности активных центров поверхности  $Z$  и адсорбата в адсорбционном растворе  $AZ$ .

Выражения, подобные равенствам (98), служат основой описания адсорбционных равновесий в стехиометрической теории адсорбции.

Взаимосвязь равновесных давлений и концентраций компонентов адсорбционной системы описывает концентрационная константа равновесия  $K_c^\circ$ , которая может быть рассчитана из выражения (99):

$$K_c^\circ = \frac{c_A^v}{P_A c_Z} \quad (99)$$

Легко показать, что термодинамическая  $K_a^\circ$  и концентрационная  $K_c^\circ$  константы равновесия связаны между собой равенством (100):

$$K_a^\circ = K_c^\circ \cdot \frac{\gamma_A^v}{\gamma_A \gamma_Z} \quad (100)$$

Пусть адсорбат в объемной фазе обладает свойствами идеального газа, для которого  $\gamma_A = 1$ . Тогда, используя известные соотношения классической термодинамики, можно получить выражения для расчета стандартных изменений энергии Гиббса  $\Delta_a G^\circ(T)$ , энтропии  $\Delta_a S^\circ(T)$  и энтальпии  $\Delta_a H^\circ(T)$  процесса адсорбции, протекающего по механизму, отвечающему стехиометрическому уравнению реакции (I), при данной температуре  $T$ :

$$\Delta_a G^\circ(T) = -RT \ln K_a^\circ = -RT \ln K_c^\circ - RT \ln \frac{\gamma_A^v}{\gamma_Z} \quad (101)$$

$$\Delta_a S^\circ(T) = - \left( \frac{\partial \Delta_a G^\circ(T)}{\partial T} \right)_P = R \left[ \left( \frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial \ln \gamma_A^v / \gamma_Z}{\partial T} \right)_P \right] \quad (102)$$

$$\Delta_a H^\circ(T) = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_a^\circ}{\partial T} \right)_P = RT^2 \left[ \left( \frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial \ln \gamma_A^v / \gamma_Z}{\partial T} \right)_P \right] \quad (103)$$

Термодинамические характеристики  $\Delta_a G^\circ(T)$ ,  $\Delta_a S^\circ(T)$  и  $\Delta_a H^\circ(T)$  связаны с абсолютными значениями энергии Гиббса, энтропии и энтальпии вещества в поверхностном слое  $G_v^\circ(T)$ ,  $S_v^\circ(T)$  и  $H_v^\circ(T)$  и объемной фазе  $G^\circ(T)$ ,  $S^\circ(T)$  и  $H^\circ(T)$  в стандартном состоянии равенствами (104)÷(106):

$$\Delta_a G^\circ(T) = G_v^\circ(T) - G^\circ(T) \quad (104)$$

$$\Delta_a S^\circ(T) = S_v^\circ(T) - S^\circ(T) \quad (105)$$

$$\Delta_a H^\circ(T) = H_v^\circ(T) - H^\circ(T) \quad (106)$$

Из выражений (100)÷(103) следует, что расчеты стандартных термодинамических характеристик процесса адсорбции основаны на результатах экспериментального определения равновесных давлений или концентраций и коэффициентов активности компонентов адсорбционной системы в объемной фазе и адсорбционном растворе, образующемся в поверхностном слое.

Равновесные давления и концентрации компонентов адсорбционной системы  $P_A$ ,  $c_Z$  и  $c_A^v$  измеряют экспериментально. Концентрации активных центров  $Z$  обычно рассчитываются из их максимальных концентраций  $c_Z^{\max}$  с использованием балансовых соотношений типа (107):

$$c_Z^{\max} = c_Z + c_A^v \quad (107)$$

Значения  $c_z^{\max}$  находят из емкости монослоя поверхности адсорбента.

Известно, что коэффициенты фугитивности или активности  $\gamma_A$  в газовых или жидких средах зависят от природы адсорбата, температуры, давления или концентрации веществ, и могут быть или рассчитаны теоретически, или определены экспериментально. Используя подходы теории активности, можно показать, что коэффициенты активности адсорбата в адсорбционном растворе  $\gamma_A^v$  и активных центров поверхности адсорбента  $\gamma_z$ , характеризующие состояние поверхностных слоев, также зависят от химической природы адсорбата и адсорбента, температуры, поверхностной концентрации адсорбата  $c_A^v$ . По физическому смыслу они связаны с работой переноса одного моля вещества из реального адсорбционного слоя в идеальный при постоянной концентрации в объемной фазе. Однако из-за отсутствия методов теоретических расчетов и экспериментальных измерений значения коэффициентов активности  $\gamma_A^v$  и  $\gamma_z$  в общем случае остаются неизвестными, что существенно затрудняет использование строго обоснованных уравнений (100)÷(103) в расчетах термодинамических характеристик адсорбционных равновесий.

В теории адсорбции закономерности адсорбционных равновесий описывают с помощью концентрационных констант равновесия, например, константы  $K_c^o$  процесса, отвечающего реакции (I). Концентрационные константы связывают между собой равновесные концентрации веществ в объемной фазе и поверхностном слое. Последние достаточно точно отражают состояние адсорбата в адсорбционном объеме поверхности при данной степени заполнения  $\theta$  и могут быть экспериментально измерены. По численным значениям концентрационных констант можно определить изменения энергии Гиббса  $\Delta_a G(\theta)$ , энтропии  $\Delta_a S(\theta)$  и теплоты  $\Delta_a H(\theta)$  адсорбции. Если адсорбцию можно представить стехиометрическим уравнением реакции (I), то значения  $\Delta_a G(\theta)$ ,  $\Delta_a S(\theta)$  и  $\Delta_a H(\theta)$  рассчитывают из выражений (108)÷(110):

$$\Delta_a G(\theta) = -RT \ln K_c^o \quad (108) \quad \Delta_a H(\theta) = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K_c^o}{\partial T} \right)_{P,a} \quad (109)$$

$$\Delta_a S(\theta) = R \ln K_c^o + RT \left( \frac{\partial \ln K_c^o}{\partial T} \right)_{P,a} \quad (110)$$

Уравнения (108)÷(110) и (100)÷(103) позволяют получить выражения, связывающие концентрационные и стандартные термодинамические характеристики процессов адсорбции в рамках стехиометрической теории:

$$K_c^o = K_a^o \cdot \frac{\gamma_z}{\gamma_A^v} \quad (111)$$

$$\Delta_a G(\theta) = \Delta_a G^o(T) + RT \ln \frac{\gamma_A^v}{\gamma_z} \quad (112)$$

$$\Delta_a S(\theta) = \Delta_a S^o(T) - R \ln \frac{\gamma_A^v}{\gamma_z} - RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_A^v / \gamma_z}{\partial T} \right)_{P,a} \quad (113)$$

$$\Delta_a H(\theta) = \Delta_a H^\circ(T) + RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_A^\vee / \gamma_Z}{\partial T} \right)_{P,a} \quad (114)$$

Выражения (108)÷(114) представляют собой фундаментальные уравнения классической термодинамики, преобразованные для проведения расчетов параметров адсорбционных равновесий в поверхностных слоях.

Как следует из уравнений (111)÷(114), термодинамические характеристики адсорбции, определенные из равновесных концентраций адсорбата в объемной фазе и поверхностном слое, зависят от количества адсорбированного вещества. Характер концентрационных зависимостей энергий Гиббса, энтропий и теплот адсорбции определяют закономерности изменения коэффициентов активности адсорбата в адсорбционном растворе  $\gamma_A^\vee$  и активных центров поверхности  $\gamma_Z$  с ростом степени заполнения поверхностного слоя. Данный вывод хорошо согласуется с теоретическим положением о том, что дисперсность представляет собой *независимую переменную*, от которой зависят все термодинамические свойства гетерогенных систем. Для процессов адсорбции в качестве такой независимой переменной следует использовать *величину адсорбции, степень заполнения поверхности* или *двухмерное давление адсорбата*, определяющее состояние веществ в межфазных поверхностных слоях. Дисперсность, как независимая переменная состояния, вызывает необходимость введения в термодинамический расчет адсорбционного равновесия физически обоснованного *стандартного состояния* адсорбата в адсорбционном объеме межфазной поверхности, выбор которого должен отвечать основным представлениям теории адсорбции.

Разработанные в настоящее время современные теории адсорбции чаще всего представляют собой термодинамические или статистические модели, базирующиеся на результатах экспериментальных исследований. Однако, несмотря на существенные различия используемых модельных подходов, все теории объединяет общая проблема: разработка общих термодинамически обоснованных методов расчета характеристик адсорбированных веществ, описывающих состояние поверхностного слоя.

### 3.3.2. Метод избытков Гиббса и метод полного содержания

Отличительные особенности процессов адсорбции связаны с тем, что в энергетически неоднородных поверхностных слоях экстенсивные величины, описывающие состояние гетерогенных систем: концентрация адсорбата, энтальпия, энтропия и т.п., в межфазных переходах меняются непрерывно по сложным зависимостям, характер которых в общем случае остается неизвестным. Рис.17 иллюстрирует возможные изменения концентрации адсорбата  $c_i$ , а также других экстенсивных характеристик состояния гетерогенной системы, состоящей из фаз  $\alpha$  и  $\beta$ , при удалении от межфазной поверхности  $x$  в области поверхностного слоя толщиной  $\delta$ .

В связи с отсутствием методов установления закономерностей изменений

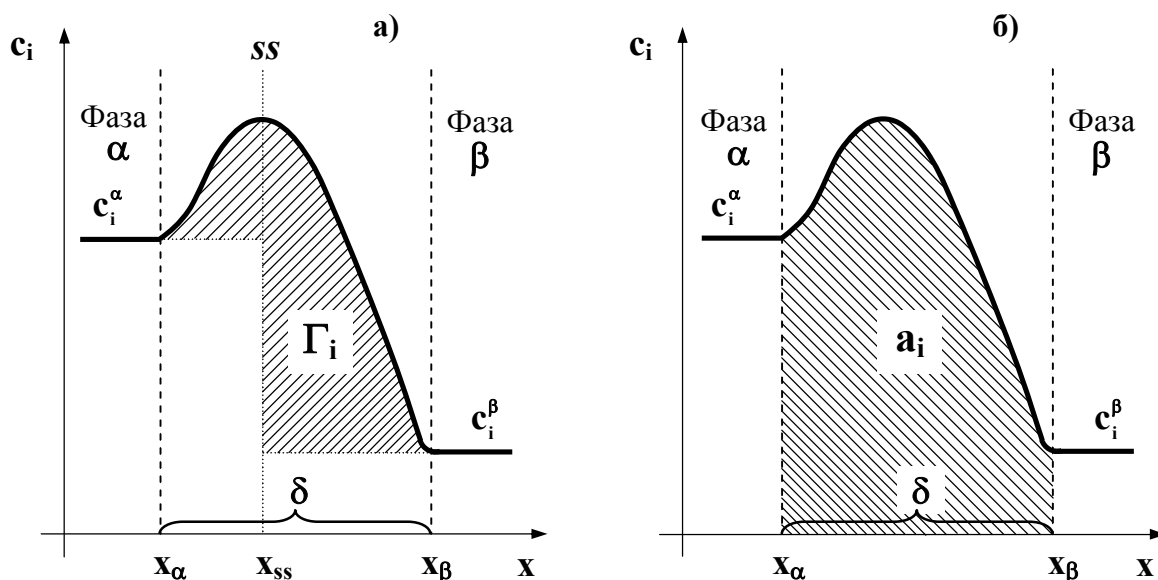


Рис.17. К расчету термодинамических характеристик поверхностного слоя  $\delta$  между фазами  $\alpha$  и  $\beta$  в методе избытков Гиббса – а) и методе полного содержания – б).  $ss$  – разделяющая поверхность по Гиббсу

экстенсивных величин, описывающих состояние адсорбата в поверхностном слое, получение точных количественных характеристик адсорбционных равновесий является достаточно сложной проблемой. Поэтому в расчетах параметров состояния адсорбированных веществ из данных эксперимента в различных теориях адсорбции всегда используется один из фундаментальных подходов: метод избытков Гиббса или метод полного содержания.

В *методе избытков Гиббса* межфазный поверхностный слой не рассматривается как физический объект конечного размера, физико-химические свойства которого характеризуют какие-либо абсолютные экстенсивные величины. Описание состояния адсорбата в поверхностном слое проводится с помощью так называемых *избыточных величин*, или *поверхностных избытков*, которые находят по разности экстенсивных свойств реальной гетерогенной системы и некоторой идеализированной *системы сравнения* – своеобразного "нулевого уровня" для проведения термодинамических расчетов.

Введение системы сравнения в расчет характеристик адсорбционных равновесий аналогично использованию *систем стандартных состояний* в расчетах химических равновесий, при определении стандартных термодинамических функций газообразных веществ и компонентов растворов.

В системе сравнения *интенсивные величины*, описывающие состояние гетерогенной системы, должны быть постоянны значения вплоть до некоторой *разделяющей поверхности*, а при межфазном переходе через эту поверхность изменяться скачком. *Разделяющая поверхность* – геометрическая поверхность, расположенная параллельно границе раздела или разрыва фаз в межфазном поверхностном слое. Именно введение в расчет системы сравнения с разделяющей поверхностью позволяет достаточно просто и точно найти термодинамические характеристики адсорбции из данных эксперимента. Однако при проведении расчета необходимо задать *количество молей адсорбата* и *количествен-*

ные соотношения интенсивных параметров в фазах реальной системы и системы сравнения, экспериментально изменяемые экстенсивные величины в фазах реальной системы, а также число и интенсивность внешних воздействий, например, электрических или магнитных полей, на реальную систему и систему сравнения, которые должны быть одинаковыми. Задание интенсивных и экстенсивных параметров фаз необходимо для однозначного определения парциальных мольных величин, описывающие состояние поверхностного слоя, и протяженности фаз реальной системы.

Рассмотрим расчет избыточных характеристик адсорбции для поверхностного слоя толщиной  $\delta$ . Зависимость равновесного изменения количества молей адсорбата  $n_i$  в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  гетерогенной системы от расстояния в изобарно-изотермических условиях приведена на рис. 17 а). В данных условиях состояние системы будут характеризовать равновесные молярные концентрации адсорбата в фазах  $c_i^\alpha$  и  $c_i^\beta$ .

Пусть концентрации адсорбата в фазах  $\alpha$  и  $\beta$  в системе сравнения имеют постоянные значения до разделяющей поверхности  $ss$ , а в межфазном переходе на поверхности  $ss$  изменяются скачком. Тогда состав адсорбционного раствора в поверхностном слое будет отвечать избыточному числу молей адсорбата  $n_i^s$ , которое находят из материального баланса реальной системы и системы сравнения по выражению (115):

$$n_i^s = s \left[ \int_{x_\alpha}^{x_\beta} c_i dx - (c_i^\beta (x_\beta - x_{ss}) + c_i^\alpha (x_{ss} - x_\alpha)) \right] \quad (115)$$

где  $x_\alpha$ ,  $x_\beta$ ,  $x_{ss}$  – координаты границ фаз  $\alpha$ ,  $\beta$  и разделяющей поверхности.

Для расчета величин избыточной адсорбции адсорбата<sup>1</sup>  $\Gamma_i$  избыточное число молей адсорбата  $n_i^s$  относят к единице площади межфазной поверхности:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^s}{s} = \int_{x_\alpha}^{x_\beta} c_i dx - (c_i^\beta (x_\beta - x_{ss}) + c_i^\alpha (x_{ss} - x_\alpha)) \quad (116)$$

Использование уравнений, аналогичных (115), (116), позволяет определить и другие избыточные экстенсивные величины, характеризующие состояние адсорбата в адсорбционном объеме межфазной поверхности.

Согласно методу избытков, положение разделяющей поверхности в межфазном слое не оказывает влияния на полученные термодинамические соотношения. Однако положение разделяющей поверхности определяет величины избыточной адсорбции  $i$ -того компонента. Поэтому в многокомпонентных системах положение разделяющей поверхности выбирают так, чтобы поверхностный избыток одного из веществ был равен нулю.

Метод избытков Гиббса полностью соответствует законам классической термодинамики, не использует другие модели поверхностного слоя и поэтому

---

<sup>1</sup> В теории поверхностных явлений величину избыточной адсорбции адсорбата в различных адсорбционных системах всегда обозначают через  $\Gamma_i$ .

является обобщающим методом теории адсорбции. Его отличает высокая надежность, доступность, относительная простота и тесная связь с адсорбционным экспериментом. Кроме того, метод избытков позволяет исключить слой конечной толщины слоя из анализа термодинамики адсорбционных равновесий. К примеру, общее уравнение равновесия поверхностного слоя с объемной фазой (14) в методе избытков можно записать как:

$$dU^s = TdS^s + \varphi dq^s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sigma ds \quad (117)$$

где  $S$  – величина разделяющей поверхности,  $\sigma$  – поверхностное натяжение на разделяющей поверхности. Величины с индексом "s" отвечают поверхностным избыткам.

Однако применение метода избытков Гиббса при проведении расчетов в реальных поверхностных слоях связано с формальными трудностями, которые вызваны тем, что математические операции в расчетах с использованием избыточных величин, такие как деление, дифференцирование, умножение и ряд других не всегда корректны.

В методе полного содержания, или слоя конечной толщины поверхностный слой рассматривают как отдельный *адсорбционный раствор*, физико-химические свойства которого отличны от свойств гомогенных фаз системы. Адсорбционный раствор формируется в энергетически неоднородной области пространства, которая при описании свойств поверхностного слоя условно выделяется с помощью двух математических поверхностей. Теория метода полного содержания разрабатывалась Э.А. Гуггенгеймом, А.В. Киселевым и А.И. Русановым. Стехиометрическая теория, использующая в расчетах полных термодинамических характеристик адсорбции, является одним из направлений развития метода слоя конечной толщины.

В рамках метода полного содержания можно совершенно строго провести термодинамический анализ свойств адсорбционного раствора и получить уравнения состояния на основе полных, а не избыточных характеристик процесса адсорбции. Качественно вид основных уравнений метода полного содержания совпадает с уравнениями метода избытков Гиббса. Например, для гетерогенной системы, иллюстрируемой рис. 17 б), величину полной адсорбции  $a_i$  можно найти из числа молей веществ  $n_i^v$ , содержащихся в адсорбционном растворе, с использованием выражения (118):

$$n_i^v = a_i \cdot s = s \int_{x_a}^{x_b} c_i dx \quad (118)$$

Величины полной адсорбции, также как и другие термодинамические характеристики адсорбции в методе полного содержания определяются положением границ межфазного поверхностного слоя. Поэтому величина полной адсорбции  $i$ -того компонента  $a_i$  связана с избыточной адсорбцией  $\Gamma_i$  через равновесные концентрации адсорбата в объемной фазе  $c_i$ :

$$a_i = \Gamma_i + c_i \cdot V_8 \quad (119)$$

где  $V_8$  – удельный адсорбционный объем межфазной поверхности.

Из равенства (119) следует, что значения полной и избыточной адсорбции близки только для поверхностей с малым адсорбционным объемом. В реальных адсорбционных системах величины полных и избыточных адсорбций чаще всего различаются весьма существенно.

Рассмотрим взаимосвязь избыточной энергии поверхностного слоя  $\sigma^v$ , определяемой уравнениями (12), (13), и поверхностного натяжения  $\sigma$ .

В общем случае удельные значения  $\sigma^v$  и  $\sigma$  связаны выражением (120):

$$\sigma^v = \frac{1}{V_\delta} \int_{x_\alpha}^{x_\beta} \sigma dx \quad (120)$$

Согласно (120), энергии поверхностного слоя  $\sigma^v$  включают в себя изменение межфазного поверхностного натяжения в реальной системе при смене положения разделяющей поверхности. При постоянной величине граничной поверхности связь удельных значений  $\sigma^v$  и  $\sigma$  описывает уравнение (121):

$$\sigma^v = \sigma + \frac{1}{V_\delta} \left[ \int_0^v P dv + \int_0^v n_i d\mu_i \right] \quad (121)$$

Из выражения (121) следует, что энергия поверхностного слоя  $\sigma^v$  включает в себя химические потенциалы не только адсорбата, но и адсорбента, учитывая тем самым возмущающее действие межфазной поверхности на состояние сопряженных с ней фаз гетерогенной системы.

Однако координаты границ поверхностного слоя  $x_\alpha$  и  $x_\beta$ , которые определяют объем адсорбционного раствора и, соответственно, величины экстенсивных параметров, описывающих его состояние, строго говоря, не могут быть экспериментально измерены однозначно, что является одним из главных недостатков метода полного содержания. Тем не менее, данный метод находит широкое применение в теории адсорбции, в частности, при описании адсорбционных равновесий на пористых адсорбентах, где адсорбционный объем поверхности определяется объемом пор частиц адсорбента.

### 3.3.3. Уравнение Гиббса как фундаментальное уравнение термодинамической теории адсорбции

Для установления количественной взаимосвязи между величинами адсорбции и термодинамическими характеристиками адсорбционных растворов рассмотрим термодинамику равновесий в поверхностных слоях закрытой многокомпонентной гетерогенной системы. Термодинамические свойства системы будем описывать с помощью избыточных величин по Гиббсу.

Из термодинамического анализа, проведенного в разделе 1.2, следует, что термодинамические характеристики поверхностных слоев связаны между собой уравнениями типа (10), (11). Тогда, согласно методу избытков Гиббса, изменение внутренней энергии  $dU^s$  поверхностного слоя на разделяющей поверхности можно записать в виде:

$$dU^s = TdS^s + \phi^s dq^s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sigma ds \quad (122)$$



Индекс "s" у термодинамических функций, входящих в уравнение (122), соответствует поверхностным избыткам.

Проинтегрируем термодинамическое уравнение (122) с учетом *теоремы Эйлера: интегрирование однородных функций можно проводить при постоянных значениях интенсивных величин*. В результате интегрирования получается выражение для расчета избыточной внутренней энергии  $U^s$ :

$$U^s = TS^s + \varphi^s q^s + \sum_i \mu_i n_i^s + \sigma s \quad (123)$$

Найдем полный дифференциал избыточной внутренней энергии  $dU^s$  из выражения (123). Тогда:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT + \varphi^s dq^s + q^s d\varphi^s + \sum_i \mu_i dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i + \sigma ds + s d\sigma \quad (124)$$

Сочетанием уравнений (122), (124) легко получить выражение (125):

$$S^s dT + q^s d\varphi^s + \sum_i n_i^s d\mu_i + s d\sigma = 0 \quad (125)$$

Выразим адсорбцию  $\Gamma_i$  и энтропию адсорбции  $S_a^s$  как отношение соответствующих избыточных экстенсивных величин  $n_i^s$  и  $S^s$  к площади межфазной поверхности. Тогда в случае, если электрические потенциалы фаз гетерогенной системы в ходе установления равновесия не изменяются, выражение (125) легко преобразуется в уравнение (126):

$$-d\sigma = S_a^s dT + \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (126)$$

При постоянной температуре уравнение (126) переходит в (127):

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (127)$$

Выражения (125)÷(127) называются *уравнениями Гиббса* для процессов адсорбции и представляют собой фундаментальные уравнения термодинамики поверхностных слоев. Уравнения Гиббса количественно описывают взаимосвязь энергии поверхностного слоя с величиной избыточной адсорбции и могут быть использованы для раскрытия закономерностей процессов адсорбции в различных гетерогенных системах независимо от химической природы и фазового состояния адсорбата и адсорбента.

Для процессов адсорбции в двухфазных двухкомпонентных гетерогенных системах, содержащих адсорбент – индекс "1"– и адсорбат – индекс "2", уравнение Гиббса (126) записывается в виде (128):

$$-d\sigma = S_a^s dT + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (128)$$

Из уравнения (128) следует, что состояние данной адсорбционной системы *формально* описывают три независимые переменные. Однако, если записать уравнения Гиббса–Дюгема для объемных фаз, которые граничат с межфазной поверхностью, то выражение (128) преобразуется к виду (129):

$$-d\sigma = \left[ S_a^s - \Gamma_1 \frac{S^\beta - S^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \right] dT + \left[ \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^\beta - c_2^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \right] d\mu_2 \quad (129)$$

Поэтому поверхностное натяжение, в полном соответствии с законами термо-

динамики фазовых равновесий, является *функцией двух* переменных - температуры и химического потенциала адсорбата.

При постоянной температуре уравнение (129) переходит в (130):

$$-d\sigma = \left[ \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^\beta - c_2^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \right] d\mu_2 = \Gamma_{21} d\mu_2 \quad (130)$$

Величина  $\Gamma_{21}$  уравнении (130) называется *относительной адсорбцией*:

$$\Gamma_{21} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{c_2^\beta - c_2^\alpha}{c_1^\beta - c_1^\alpha} \quad (131)$$

По физическому смыслу относительная адсорбция численно равна избыточному числу моль адсорбата по сравнению с адсорбентом в поверхностном слое. Именно относительные адсорбции адсорбата определяются в адсорбционном эксперименте. Нетрудно показать, что, хотя величины  $\Gamma_1$  и  $\Gamma_2$  зависят от положения разделяющей поверхности в поверхностном слое, относительная адсорбция  $\Gamma_{21}$  остается величиной постоянной. Этот вывод подтверждает одно из основных положений метода избытков Гиббса.

Если выбрать положение разделяющей поверхности так, чтобы  $\Gamma_1 = 0$ , то  $\Gamma_{21} = \Gamma_2$ , т.е. в условиях адсорбционного эксперимента относительная адсорбция будет равна избыточной адсорбции адсорбата, и уравнение Гиббса превращается в выражение (132):

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (132)$$

Уравнение Гиббса в форме (132) наиболее часто применяют при описании процессов адсорбции в различных гетерогенных системах.

Рассмотрим адсорбцию газообразного адсорбата на поверхности твердого адсорбента, протекающую в изотермических условиях.

Из термодинамики растворов следует, что химический потенциал компонента газовой смеси  $\mu_2$  и значение  $d\mu_2$  можно найти из равенств (133):

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln P_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln P_2 = RT \frac{dP_2}{P_2} \quad (133)$$

В уравнении (133):  $P_2$  – равновесное давление адсорбата в объемной фазе.

С учетом (133) уравнение Гиббса для двухфазной двухкомпонентной системы, в которой протекает адсорбция, преобразуется к виду (134):

$$\Gamma_2 = - \frac{P_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dP_2} \quad (134)$$

Уравнение (134) описывает равновесия в процессах адсорбции газообразных веществ на твердых поверхностях.

В процессах адсорбции из растворов на поверхности твердых тел химический потенциал адсорбата  $\mu_2$  и значение его дифференциала  $d\mu_2$  определяется активностью компонента в растворе  $a_2$ :

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2; \quad d\mu_2 = RT d \ln a_2 = RT \frac{da_2}{a_2} \quad (135)$$

При молекулярной адсорбции равновесная активность адсорбата в раст-

воре может быть определена в симметричной системе стандартных состояний, и уравнение Гиббса для процесса адсорбции запишется в виде (136):

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_2} \quad (136)$$

При описании адсорбции электролитов в расчетах активности используют несимметричную систему стандартных состояний и средние ионные активности  $a_{\pm 2}$ , которые с помощью известных соотношений выражаются через активность отдельных ионов. Тогда уравнение (136) переходит в (137):

$$\Gamma_2 = -\frac{a_{\pm 2}}{(v_+ + v_-) \cdot RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_{\pm 2}} \quad (137)$$

где  $v_+$  и  $v_-$  – число катионов и анионов, составляющих молекулу электролита.

В идеальных и предельно разбавленных растворах химический потенциалы и  $d\mu_2$  находят через молярные концентрации растворенных веществ:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln c_2 ; \quad d\mu_2 = RT d \ln c_2 = RT \frac{dc_2}{c_2} \quad (138)$$

Поэтому уравнения для расчета величин избыточной адсорбции из идеальных и предельно разбавленных растворов преобразуются к виду:

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_2} \quad (139)$$

$$\Gamma_2 = -\frac{c_{\pm 2}}{(v_+ + v_-) \cdot RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_{\pm 2}} \quad (140)$$

Анализ термодинамических закономерностей процессов адсорбции на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ свидетельствует о том, что уравнения Гиббса, записанные в форме (136), (137), (139) и (140), могут быть использованы в расчетах величин адсорбции на жидких поверхностях из идеальных, реальных и предельно разбавленных растворов.

Выражения (136) и (139), (137) и (140), которые представляют собой фундаментальные уравнения термодинамики поверхностных слоев в двухфазных двухкомпонентных гетерогенных системах, позволяют найти величины избыточной адсорбции адсорбата из изотерм поверхностного натяжения, и в конечном итоге получить *изотермы адсорбции* – зависимости величин адсорбции от равновесных давлений или концентраций адсорбата при постоянной температуре. Изотермы адсорбции служат основной характеристикой адсорбционных равновесий, применяемой в теории адсорбции. Однако, проведение полных и корректных расчетов с использованием уравнений (136), (139), (137) и (140) возможно лишь в том случае, если поверхностное натяжение границы раздела фаз может быть измерено экспериментально, поэтому на практике ограничено двухфазными системами жидкость–жидкость и жидкость–газ.

По Гиббсу, основной характеристикой адсорбционной способности вещества на поверхности жидкостей служит *поверхностная активность*  $G$ , которая численно равна производной поверхностного натяжения по концентрации ад-

сорбата при значениях концентраций, стремящихся к нулю:

$$G_2 = - \left( \frac{d\sigma}{dc_2} \right)_{c_2 \rightarrow 0} \quad (141)$$

Вещества, которые в процессе адсорбции на межфазной поверхности снижают энергию поверхностного слоя и обладают положительной поверхностной активностью, называют *поверхностно-активными*, или *ПАВ*. Напротив, вещества с отрицательной поверхностной активностью, повышающие в ходе адсорбции межфазное поверхностное натяжение, относятся к *поверхностно-инактивным*, или *ПИАВ*. Зависимости поверхностного натяжения жидкостей от концентрации *ПАВ* или *ПИАВ* в растворе приведены на рис.18 а). Тот же рисунок иллюстрирует графический смысл поверхностной активности  $G_2$ .

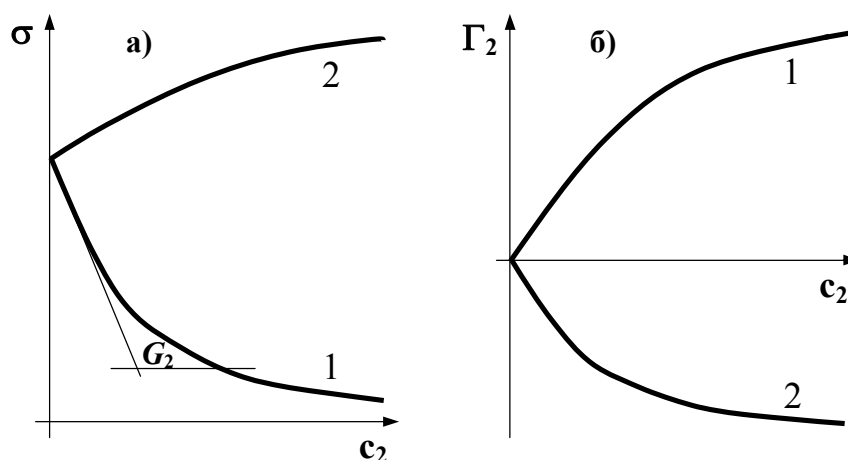


Рис.18. Зависимости поверхностного натяжения  $\sigma$  – а) и избыточной адсорбции  $\Gamma_2$  – б) от концентрации адсорбата  $c_2$  в растворах поверхностно– активных – 1 и поверхностно–инактивных – 2 веществ

Проведем анализ уравнения Гиббса на примере соотношения (139).

В растворах *ПАВ* поверхностное натяжение  $\sigma$  падает, а избыточная адсорбция  $\Gamma_2$  имеет положительные значения и повышается с ростом концентрации адсорбата  $c_2$  в объемной фазе. Напротив, отрицательная поверхностная активность *ПИАВ* вызывает рост поверхностного натяжения и обуславливает отрицательные значения избыточной адсорбции во всем интервале концентраций адсорбата. Для воды поверхностно–активными свойствами обладают хорошо растворимые органические соединения: жирные кислоты, содержащие более 12 атомов углерода в алифатической цепи, алифатические спирты, эфиры, амины и пр. К оксиэтилированным органическим соединениям, обладающим чрезвычайно высокой поверхностной активностью, относится многие синтетических моющих средств. Поверхностно–инактивные свойства проявляются у большинства неорганических электролитов – солей, кислот, оснований. Зависимость величин избыточной адсорбции *ПАВ* и *ПИАВ* от концентрации адсорбата иллюстрирует рис. 18б).

Знание поверхностно–активных свойств веществ имеет большое прикладное значение. Эффекты снижения поверхностного натяжения жидкостей при введении добавок *ПАВ* способствуют растеканию, смачиванию, повышают ад-

гезию и т.д., поэтому *ПАВ* находят широкое применение в химических технологиях, машиностроении, технологиях переработки сырья.

Из теории поверхностных пленок, рассмотренной в разделе 2.2, следует, что состояние вещества, диспергированного в пленке, описывается двухмерными аналогами известных уравнений состояния идеальных и реальных трехмерных систем. Величина двухмерного поверхностного давления  $\pi$ , определяемая уравнением (71), связана с величиной избыточной энергии межфазной поверхности, или поверхностным натяжением. Сопоставляя уравнения Гиббса (126), (127), (132) с выражением (71), можно сделать вывод об определенной аналогии состояния адсорбата в поверхностных слоях и вещества, диспергированного в двухмерных поверхностных пленках.

Рассмотрим изотермическую адсорбцию газа на твердой поверхности. Сочетанием уравнений (132), (133) легко получить выражение (142):

$$-d\sigma = RT \cdot \Gamma_i d \ln P_i = RT \frac{n_i^s}{s} d \ln P_i \quad (142)$$

Интегрирование соотношений (142) в пределах равновесных давлений от 0 до давления насыщенных паров  $P_s$  при заданной температуре с учетом (71), дает возможность получить уравнение для определения двухмерного давления адсорбата в адсорбционном объеме поверхности твердого тела:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = RT \int_0^{P_s} \Gamma_i d \ln P_i = \frac{RT}{s} \int_0^{P_s} n_i^s d \ln P_i \quad (143)$$

где  $\sigma_0$  и  $\sigma$  – межфазное натяжение поверхности чистого адсорбента и адсорбционного слоя при равновесном давлении адсорбата в объеме фазы, равном  $P_i$ .

Уравнение (143) позволяет рассчитать численные значения двухмерного давления и построить диаграмму состояния адсорбата в поверхностном слое на основании экспериментальных данных.

Интегралы правых частей равенств (143) представляют собой *интеграл Гиббса*. Согласно принципу непрерывности, интеграл Гиббса должен быть *сходящимся* во всем интервале равновесных давлений или концентраций адсорбата: двухмерное поверхностное давление *всегда имеет конечное значение*. Положение о сходимости интеграла Гиббса – *одно из фундаментальных условий термодинамической корректности уравнений*, применяющихся при описании закономерностей адсорбции в гетерогенных системах.

Завершая анализ подходов к описанию процессов адсорбции в рамках метода избыточных величин, можно сделать ряд обобщений.

Фундаментальное уравнение Гиббса представляет собой основу термодинамических методов исследования закономерностей адсорбции в межфазных поверхностных слоях гетерогенных систем. Уравнение Гиббса описывает взаимосвязь энергии поверхностного слоя, величин избыточной адсорбции, равновесных давлений и концентраций адсорбата в объемных фазах, дает возможность количественной оценки термодинамической корректности подходов, применяющихся для описания адсорбционных равновесий. Однако, для прове-

дения расчетов параметров процессов адсорбции в рамках метода избытков необходимы экспериментальные данные по зависимостям поверхностного натяжения от концентрации или давления адсорбата, которые могут быть надежно измерены лишь для жидких поверхностей. При описании закономерностей адсорбции на твердых поверхностях следует использовать термодинамически корректные модельные подходы, которые основаны на измерении тех параметров адсорбционных систем, которые точно отражают энергетические изменения в поверхностных слоях в ходе адсорбции.

### 3.4. Методы экспериментальных исследований процессов адсорбции

Основой для теоретического описания закономерностей процессов адсорбции служат результаты экспериментальных исследований адсорбционных равновесий. Поэтому методология проведения адсорбционного эксперимента является одним из наиболее важных разделов теории адсорбции.

В теории адсорбции различают две основные группы прямых экспериментальных методов исследования: объемные и весовые измерения термодинамических характеристик состояния адсорбционных систем.

*Объемный метод* исследования основан на экспериментальном измерении концентраций или парциальных давлений адсорбата, отвечающих состоянию равновесия поверхностного слоя с объемными фазами. Если известно общее количество моль вещества, поданного в закрытую гетерогенную систему, содержащую определенное количество адсорбента, в начале опыта, и равновесные концентрации или давления адсорбата, то из материального баланса системы можно рассчитать количество адсорбированного вещества. При измерении величин адсорбции *весовым методом* экспериментально измеряют изменение массы адсорбента в закрытой гетерогенной системе в ходе адсорбции вплоть до установления адсорбционного равновесия. Аналогично проводят измерения и теплот адсорбции. Следует отметить, что в практике адсорбционных измерений наиболее широко используются объемные методы.

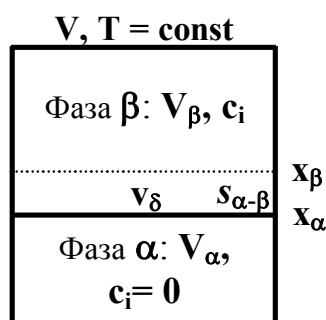


Рис.19. К измерению величин адсорбции объемным методом исследования

Рассмотрим термодинамическое обоснование результатов эксперимента по измерению количеств адсорбированного вещества объемным методом.

Пусть процесс адсорбции адсорбата протекает в закрытой изотермической двухфазной двухкомпонентной системе с постоянным объемом. Модель такой системы изображена на рис.19. Адсорбат, находящийся в фазе  $\beta$ , практически нерастворим в адсорбенте – фазе  $\alpha$ . Объемы фаз  $\alpha$  и  $\beta$  системы  $V_\alpha$  и  $V_\beta$  точно известны, а их сумма равна общему объему системы  $V$ . На поверхности раздела фаз  $s_{\alpha-\beta}$  существует поверхностный слой объемом  $v_\delta$ , в котором происходит адсорбция.

В соответствии с обозначениями, принятыми при построении рис.17, границы поверхностного слоя отвечают координатам  $x_\alpha$  и  $x_\beta$ . Адсорбционный объем распространяется в объемную фазу  $\beta$  и в общем случае неизвестен. Поэтому объем гомогенной фазы  $\beta$ , в котором интенсивные свойства, характеризующие ее состояние, остаются постоянными, численно равен разности общего объема фазы  $V_\beta$  и объема поверхностного слоя  $v_\delta$ .

Если в закрытую систему, изображенную на рис.19, подать  $n_i^0$  молей адсорбата, то при достижении равновесия  $n_i^v$  молей вещества перейдет в поверхностный слой, а в гомогенном объеме фазы  $\beta$  установится равновесная концентрация адсорбата  $c_i$ , которая вследствие условия взаимной нерастворимости будет равна нулю в фазе  $\alpha$  адсорбента. Тогда уравнение материального баланса рассматриваемой системы можно записать в виде:

$$n_i^0 = n_i^v + c_i(V_\beta - v_\delta) \quad (144)$$

Используя равенство (118), из выражения (144) можно найти полную адсорбцию адсорбата  $a_i$  через значения  $n_i^0$  и  $c_i$ :

$$a_i = \frac{n_i^v}{s} = \frac{n_i^0 - c_i V_\beta}{s} + c_i \frac{v_\delta}{s} = \frac{n_i^0 - c_i V_\beta}{s} + c_i V_\delta \quad (145)$$

В (145):  $V_\delta$  – удельный адсорбционный объем межфазной поверхности.

Однако *точный расчет величин полной адсорбции* из данных эксперимента, *проведенного объемным методом*, по уравнению (145) провести *невозможно*, так как численные значения удельного адсорбционного объема межфазной поверхности в общем случае остаются неизвестными.

Для выяснения физического смысла величин, измеряемых объемным методом, преобразуем уравнение материального баланса (144).

Выражение (144) можно записать в виде:

$$n_i^0 - c_i V_\beta = n_i^v - c_i v_\delta \quad (146)$$

Если отнести изменение числа молей веществ в адсорбционном объеме к величине межфазной поверхности, то, учитывая координаты границ поверхностного слоя  $x_\alpha$  и  $x_\beta$ , легко получить соотношения (147):

$$\frac{n_i^v - c_i v_\delta}{s} = \frac{n_i^v - c_i (x_\beta - x_\alpha) \cdot s}{s} = \Gamma_i = \frac{n_i^0 - c_i V_\beta}{s} \quad (147)$$

Равенства (147) совпадают с уравнениями (115), (116) для расчета избыточной адсорбции в методе избыточных величин Гиббса для случая, когда положение разделяющей поверхности в поверхностном слое совпадает с границей раздела фаз, что вполне физически обосновано при соблюдении условия взаимной нерастворимости адсорбата в адсорбенте. Это доказывает, что *в адсорбционном эксперименте, проведенном объемным методом, измеряются именно избыточные количества адсорбата  $\Gamma_i$* .

Аналогичные выводы могут быть получены при рассмотрении особенностей измерений величин адсорбции весовым методом, а также объемным методом без наложения условия взаимной нерастворимости веществ.

Таким образом, независимо от выбранного метода, в экспериментальных исследованиях адсорбционных равновесий измеряются только величины избыточной адсорбции адсорбата в межфазном поверхностном слое. Необходимо отметить, что уравнение (145) с учетом равенства (146) переходит в выражение (119), описывающее связь полной и избыточной адсорбции.

Экспериментально измеренные значения избыточной адсорбции относят к количеству  $m_{адс}$  или к межфазной поверхности  $s_{адс}$  адсорбента, взятого для проведения измерений. Для проведения расчетов величин избыточной адсорбции из результатов исследований адсорбционных равновесий, проведенных с помощью объемного и весового метода, для различных типов гетерогенных систем используют уравнения (148), (149):

$$\begin{aligned} \Gamma_i &= \frac{n_i^o - c_i V_f}{m_{адс}} \frac{\text{МОЛЬ}}{\Gamma_{адс}} \quad \text{или} \quad \Gamma_i = \frac{n_i^o - c_i V_f}{s_{адс}} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \\ \Gamma_i &= \frac{n_i^o - P_i V_f / RT}{m_{адс}} \frac{\text{МОЛЬ}}{\Gamma_{адс}} \quad \text{или} \quad \Gamma_i = \frac{n_i^o - P_i V_f / RT}{s_{адс}} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \end{aligned} \quad (148)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_i &= \frac{\Delta m_i}{m_{адс} M_i} \frac{\text{МОЛЬ}}{\Gamma_{адс}} \quad \text{или} \quad \Gamma_i = \frac{\Delta m_i}{s_{адс} \cdot M_i} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{М}^2} \end{aligned} \quad (149)$$

где:  $c_i$  или  $P_i$  – равновесные концентрация или давление адсорбата в объемной фазе;  $V_f$  – объем гомогенной фазы гетерогенной системы, из которой происходит адсорбция;  $\Delta m_i$  – изменение массы адсорбента в ходе адсорбции;  $M_i$  – молекулярная масса адсорбата.

Конструкции экспериментальных установок и методики адсорбционного эксперимента весьма разнообразны и достаточно подробно описаны в учебной или научной литературе, например [1-6]. Тем не менее, основу прямых экспериментальных методов исследования адсорбционных равновесий составляют весовой и объемный методы, особенности которых следует учитывать при постановке эксперимента. Так, весовой метод имеет высокую точность, но методики измерений и аппаратное оформление эксперимента в данном методе достаточно сложны. В то же время объемный метод исследования, хотя и не достигает точности весовых измерений, более прост, удобен и позволяет проводить эксперимент в адсорбционных системах различной природы. Выбор экспериментального метода исследования адсорбционных равновесий также определяют физико-химические особенности процессов, протекающих в изучаемой гетерогенной системе.

### 3.5. Термодинамические характеристики процессов адсорбции

Основой термодинамической теории расчетов химических равновесий служит закон действующих масс, который описывает количественную взаимосвязь констант равновесия химических реакций с равновесными концентрациями или парциальными давлениями реагирующих веществ. Величины констант равновесия находят из изменений внутренней энергии, энтальпии, энтропии, энергий Гиббса и других термодинамических функций состояния равновесных



систем. Подходы к расчетам химических равновесий являются общими и справедливы для любых физико-химических систем и процессов.

В теории адсорбции состояние адсорбата в межфазных поверхностных слоях описывают с использованием термодинамических характеристик теории химических равновесий: величин, теплот и энтропий адсорбции, которые, в отличие от аналогичных характеристик химических реакций, зависят от концентрации веществ в объемных фазах гетерогенной системы.

### 3.5.1. Изотермы, изобары и изостеры адсорбции

По физическому смыслу *величины адсорбции* связаны с концентрацией адсорбированных веществ в поверхностном слое, т.е. представляют собой *концентрационные характеристики адсорбционных равновесий*. Как следует из уравнения Гиббса, двумерное поверхностное давление в адсорбционном объеме поверхности является сложной функцией температуры, величины адсорбции  $a_i$  и равновесной концентрации  $c_i$  или давления  $P_i$  адсорбата в объемной фазе. Поэтому уравнение состояния адсорбционного объема межфазной поверхности можно записать в общем виде (150):

$$f(a_i, c_i, T) = 0 \quad \text{или} \quad \varphi(a_i, P_i, T) = 0 \quad (150)$$

Из уравнения состояния (150) можно выразить величину адсорбции:

$$a_i = f(c_i, T) = \varphi(P_i, T) \quad (151)$$

Взаимное влияние параметров адсорбционных систем иллюстрирует выражение полного дифференциала величины адсорбции, полученное дифференцированием уравнения состояния (151) для адсорбции из газовой фазы:

$$da_i = \left( \frac{\partial a_i}{\partial P_i} \right)_T dP_i + \left( \frac{\partial a_i}{\partial T} \right)_{P_i} dT \quad (152)$$

Из равенства (152) следует, что для описания состояния адсорбата в межфазном поверхностном слое можно использовать взаимосвязь двух параметров состояния адсорбционной системы при постоянстве третьего.

Преобразование уравнения (152) при условии постоянства величины адсорбции позволяет получить соотношение (153):

$$\left( \frac{\partial a_i}{\partial P_i} \right)_T \left( \frac{\partial T}{\partial a_i} \right)_{P_i} \left( \frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{a_i} = -1 \quad (153)$$

Из уравнения (153) следует, что состояние равновесной адсорбционной системы отражают три взаимно связанные зависимости, которые по названиям параметров состояния системы, которые приняты постоянными, называются *изотермы*, *изобары* или *изопикны*, и *изостеры* адсорбции.

Примеры функциональных зависимостей параметров адсорбционных равновесий, соответствующих соотношению (153), приведены на рис.20.

*Изотермой адсорбции* называется зависимость, характеризующая законо-

мерности изменения величин адсорбции с ростом равновесных парциальных давлений или концентраций адсорбата в объемной фазе адсорбционной системы при постоянной температуре.

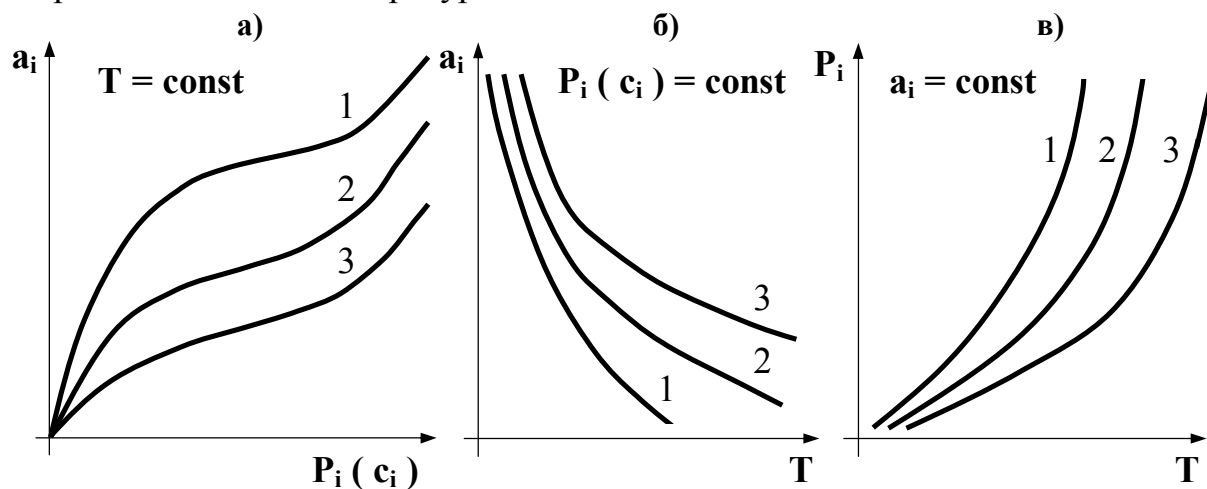


Рис. 20. Изотермы – а), изобары (изопикны) – б) и изостеры – в) процессов адсорбции.

а):  $T_1 < T_2 < T_3$ ; б):  $P_{i1} < P_{i2} < P_{i3}$ ; в):  $a_{i1} > a_{i2} > a_{i3}$

Математически уравнение изотермы адсорбции записывается в виде:

$$a_i = f_T(c_i) = \varphi_T(P_i) \quad \text{при } T = \text{const} \quad (154)$$

Изотермы адсорбции адсорбата, полученные при различных температурах, качественно иллюстрируют зависимости, изображенные на рис.20 а).

Вид реальных изотерм адсорбции определяют следующие причины.

В результате выравнивания химических потенциалов адсорбата в объемной фазе и поверхностном слое при установлении равновесия величины адсорбции повышаются с ростом равновесного давления или концентрации адсорбата в объемной фазе, что отвечает положительным значениям производных  $(\partial a_i / \partial P_i)_T$  и  $(\partial a_i / \partial c_i)_T$  уравнения (153). Так как образование адсорбционной связи сопровождается снижением энергии адсорбционной системы, то процессы адсорбции, в основном, протекают с выделением теплоты и являются экзотермическими, а величины адсорбции с ростом температуры чаще всего снижаются. В теории адсорбции изотермы используются при термодинамическом описании адсорбционных равновесий.

*Изобарой* и *изопикной адсорбции* называются зависимости, характеризующие закономерности изменения величин адсорбции с ростом температуры при постоянном равновесном парциальном давлении или концентрации адсорбата в объемной фазе адсорбционной системы.

Математически уравнения изобары и изопикны адсорбции записываются в общем виде (155):

$$\begin{aligned} a_i &= f_P(T) \quad \text{при } P_i = \text{const} \\ a_i &= f_c(T) \quad \text{при } c_i = \text{const} \end{aligned} \quad (155)$$

Изобары (изопикны) адсорбции, полученные при различных значениях парциальных давлений (концентраций) адсорбата в объемной фазе, качественно иллюстрируют зависимости, изображенные на рис.20 б).

Вследствие экзотермичности процесса адсорбции количества адсорбированного вещества чаще всего падают с ростом температуры, что соответствует отрицательным производным  $(\partial a_i / \partial T)_P$  и  $(\partial a_i / \partial T)_c$  уравнения (153). В теории адсорбции изобары и изопикны адсорбции находят применение при раскрытии механизмов процессов в межфазных поверхностных слоях.

*Изостерой адсорбции* называется зависимость, характеризующая закономерности изменения равновесных давлений или концентраций адсорбата в объемной фазе от температуры при постоянной величине адсорбции.

Математически уравнения изостеры адсорбции имеет вид (156):

$$\begin{aligned} c_i &= f_a(T) \\ \overline{P}_i &= \varphi_a(T) \end{aligned} \quad \text{при } a_i = \text{const} \quad (156)$$

Изостеры адсорбции, полученные для различных значений величин адсорбции адсорбата, иллюстрируют зависимости, изображенные на рис. 20 в).

По физическому смыслу изостеры адсорбции показывают, как следует изменять равновесное давление или концентрацию адсорбата с ростом температуры для поддержания постоянства величин адсорбции адсорбата в поверхностном слое, и соответствуют положительным значениям производных  $(\partial P_i / \partial T)_a$  и  $(\partial c_i / \partial T)_a$  равенства (153). В теории адсорбции изостеры адсорбции используют в расчетах основных термодинамических характеристик адсорбционных равновесий: теплот и энтропий адсорбции.

Равенство (153), полученное из уравнений состояния поверхностных слоев (150), (151), обосновывает количественную взаимосвязь изотерм, изобар и изостер адсорбции. В связи с тем, что методы точного поддержания постоянной температуры при проведении измерений достаточно хорошо разработаны, то основным результатом адсорбционного эксперимента чаще всего являются

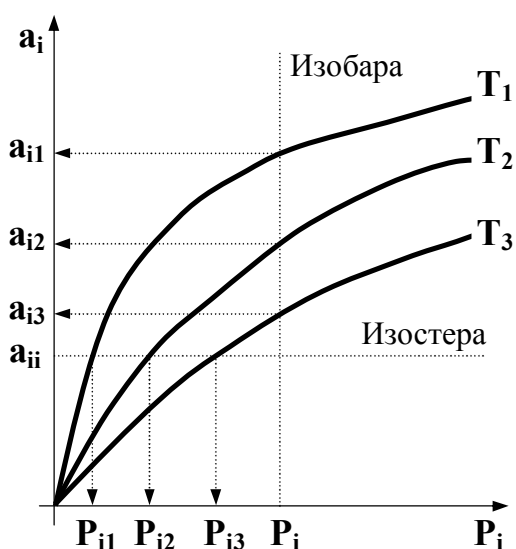


Рис.21. Построение изобар и изостер из экспериментальных изотерм адсорбции.

именно изотермы, а изобары и изостеры адсорбции получают перестроением из экспериментальных изотерм. Действительно, если изотермы адсорбции в данной адсорбционной системе, полученные при различных температурах, расцечь линиями, параллельными осям координат, которые отвечают условию постоянства  $a_i$  или  $P_i$ , то системы точек пересечения исходных изотерм будут соответствовать изостерам и изобарам адсорбции. Методику перестроений изотерм в изобары и изостеры адсорбции иллюстрирует рис.21.

Изотермы, изобары и изостеры адсорбции как наиболее важные концентрационные характеристики адсорбционных равновесий используются для теоретического описания закономерностей процессов адсорбции. Однако наибольшее значение для теории адсорбции имеют

именно изотермы, которые служат экспериментальной основой для построения термодинамических моделей адсорбции в различных адсорбционных системах.

### 3.5.2. Теплоты адсорбции. Энергетическая неоднородность поверхности адсорбентов

*Теплотой адсорбции* называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при переходе адсорбата из объемной фазы гетерогенной системы в адсорбционный объем межфазной поверхности.

Взаимодействие молекул адсорбата с активными центрами межфазной поверхности всегда сопровождается образованием адсорбционной связи адсорбат–адсорбент. Поэтому адсорбция в большинстве случаев является *экзотермичной*, а тепловые эффекты процесса непосредственно связаны с природой адсорбционных взаимодействий и отражают совокупность энергетических изменений в поверхностных слоях, в том числе зависимости энергий связи адсорбат–адсорбент от величин адсорбции, т.е. *энергетическую неоднородность поверхности*. В теории адсорбции теплоты адсорбции используют как основные термохимические характеристики адсорбционных равновесий и избыточной энергии межфазной поверхности.

Существует два способа выражения теплот адсорбции.

*Интегральной теплотой адсорбции*  $Q_a(\theta)$  называется количество теплоты, выделяющееся при адсорбции данного количества адсорбата на единице массы адсорбента или площади его межфазной поверхности.

Интегральные теплоты представляют собой суммарные термохимические характеристики адсорбционных равновесий и отражают общие энергетические изменения в межфазных поверхностных слоях. Так как суммарная энергия адсорбционных взаимодействий с ростом степени заполнения поверхности возрастает, то интегральные теплоты повышаются при увеличении количеств адсорбированных веществ. Примеры зависимостей интегральных теплот  $-Q_a$  от величин адсорбции иллюстрирует рис.22 а).

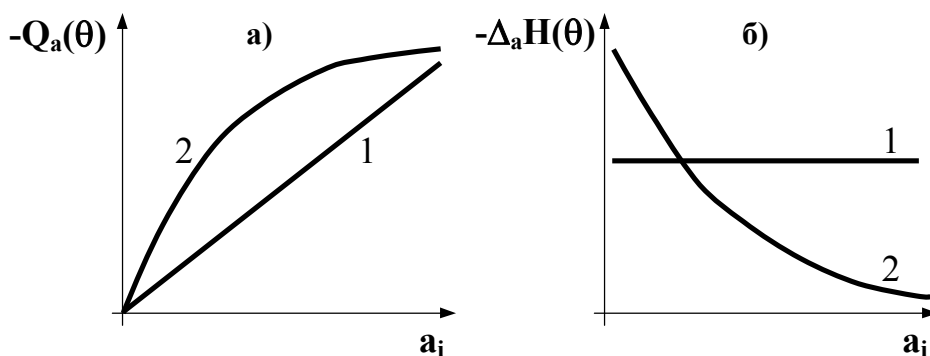


Рис.22. Зависимости интегральных – а) и дифференциальных – б) теплот адсорбции от количества адсорбированного вещества  $a_i$  на энергетически однородной – 1 и неоднородной – 2 поверхностях

*Дифференциальной теплотой адсорбции*  $\Delta_a H(\theta)$  называют количество теплоты, выделяющееся в ходе адсорбции одного моля адсорбата на бесконечно большом количестве адсорбента при соблюдении условия постоянства величин адсорбции или степени заполнения межфазной поверхности.

По определению, если адсорбция  $\partial n_i^v$  молей адсорбата сопровождается выделением  $\partial Q$  Джоулей теплоты, то значение дифференциальной теплоты адсорбции  $\Delta_a H(\theta)$  можно найти из соотношения:

$$\Delta_a H(\theta) = \left( \frac{\partial Q}{\partial n_i^v} \right)_\theta \quad (157)$$

На практике достаточно часто дифференциальные теплоты адсорбции определяют по зависимостям интегральных теплот от величин адсорбции:

$$\Delta_a H(\theta) = \left( \frac{\partial Q_a}{\partial a_i} \right)_\theta \quad (158)$$

Возможные изменения дифференциальных теплот при увеличении количества адсорбированного вещества иллюстрирует рис.22 б).

С точки зрения термодинамики дифференциальные теплоты определяются значениями энтальпии адсорбированных веществ и представляют собой парциальные молярные величины, характеризующие изменение состояния гетерогенной системы с ростом концентрации адсорбата в поверхностном слое. Величины дифференциальных теплот связаны с природой активных центров межфазной поверхности и энергией адсорбционных взаимодействий. Поэтому именно дифференциальные теплоты адсорбции являются основной термохимической характеристикой адсорбционных равновесий, а их зависимости от величины адсорбции количественно описывают энергетические свойства активных центров межфазной поверхности.

Различают энергетически однородные и энергетически неоднородные межфазные поверхности. Характер изменений интегральных и дифференциальных теплот адсорбции с ростом количества адсорбата на однородных и неоднородных поверхностях иллюстрирует рис. 23.

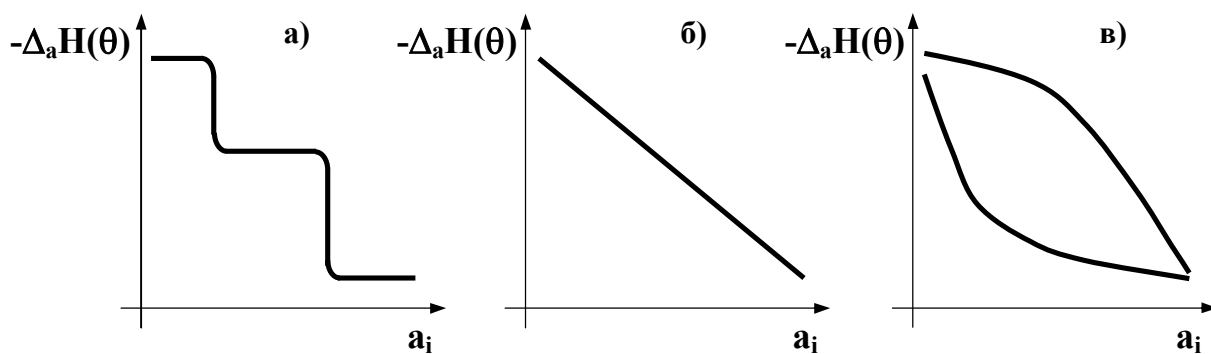


Рис.23. Зависимости дифференциальных теплот адсорбции  $\Delta_a H(\theta)$  от количества адсорбированного вещества  $a_i$  на поверхности с дискретной неоднородностью – а), равномерно – б), линейно и экспоненциально неоднородной поверхностях – в)

На *энергетически однородной* поверхности энергии связи адсорбата с активными центрами во всем интервале изменения степени заполнения адсорбционного объема постоянны, поэтому интегральные теплоты адсорбции линейно возрастают, а дифференциальные теплоты не изменяются с ростом величин адсорбции. Примерами поверхностей, близких по свойствам к энергетически однородным, служат поверхности жидкостей.

Поверхности твердых адсорбентов в большинстве случаев относятся к *энергетически неоднородным*. По теории Тейлора, причина неоднородности заключается в различиях адсорбционных свойств активных центров поверхности: с ростом теплот адсорбции адсорбционная способность центров возрастает. На неоднородных поверхностях интегральные и дифференциальные теплоты адсорбции сложным образом изменяются с ростом количеств адсорбированных веществ. Наиболее часто встречаются межфазные поверхности с *дискретной, равномерной, линейной и экспоненциальной неоднородностью*, на которых дифференциальные теплоты изменяются с ростом величин адсорбции по зависимостям, приведенным на рис.23.

Энергетическая неоднородность вызвана химическими, структурными и геометрическими свойствами активных центров межфазной поверхности.

*Химическая неоднородность* определяется неоднородным химическим составом активных центров, в результате чего в поверхностном слое возникают состояния адсорбата, отличающиеся по типу и энергии адсорбционной связи. *Структурная неоднородность* связана с наличием различных дефектов структуры реальных активных центров поверхности: изломов, дислокаций, дефектов кристаллической решетки, а также элементарных граней монокристаллов различной кристаллографической ориентации. *Геометрическая неоднородность* вызвана возможностью образования в ходе адсорбции адсорбционных связей различной природы. Так, при адсорбции водорода на переходных металлах в образовании адсорбционной связи принимают участие как *d* –, так и *s*–электроны поверхностных атомов металла, и физико-химические параметры адсорбционных связей водорода будут различными. Поэтому различиями в химическом составе и дефектная структура активных центров межфазной поверхности, а также особенности процесса образования адсорбционной связи будут обуславливать зависимость энергии связи и теплот адсорбции адсорбата от степени заполнения поверхности.

Изменение дифференциальных теплот с ростом величины адсорбции может быть также вызвано межмолекулярным взаимодействием адсорбат– адсорбат, сопровождающим процесс адсорбции. Взаимодействия в поверхностном слое могут оказывать заметное влияние на энергию связи адсорбат– адсорбент, в результате чего теплоты адсорбции, даже на энергетически однородной поверхности, будут зависеть от степени заполнения.

В теории адсорбции широко применяют также изостерические теплоты адсорбции  $\Delta_{\text{ist}}H(\theta)$ , которые рассчитывают из экспериментальных изостер адсорбции. По физическому смыслу изостерические и дифференциальных теплот адсорбции одинаковы, но их численные значения при адсорбции газообразных веществ различаются на величину работы расширения:

$$\Delta_a H(\theta) = \Delta_{\text{ist}} H(\theta) + RT \quad (159)$$

В процессах адсорбции из растворов изостерические и дифференциальные теплоты адсорбции имеют одинаковые значения.

Экспериментальное измерение теплот адсорбции в адсорбционных сис-

темах различной химической природы проводят с использованием адсорбционных и калориметрических методов исследования.

*Адсорбционный метод* измерения теплот адсорбции основан на расчетах изостерических теплот адсорбции из результатов эксперимента, проведенного объемным или весовым методом исследования.

При адсорбции из газовой фазы адсорбат переходит в состояние, аналогичное конденсированному. Поэтому по закону действующих масс термодинамическая константа равновесия  $K_c(a_i)$ , выраженная через концентрации компонентов адсорбционной системы, будет связана с равновесным давлением адсорбата в объемной фазе  $P_i$  уравнением (160):

$$K_c(a_i) = \frac{1}{P_i} \quad (160)$$

Согласно стехиометрической теории адсорбции, значения  $K_c(a_i)$  будут зависеть от количества адсорбированного вещества. Тогда уравнение изобары для процессов адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах, с учетом выражения (160), следует записать в виде (161):

$$\left( \frac{\partial \ln P_i}{\partial T} \right)_{a_i} = - \frac{\Delta_{\text{ist}} H(\theta)}{RT^2} \quad (161)$$

где  $\Delta_{\text{ist}} H(\theta)$  – дифференциальная изостерическая теплота адсорбции адсорбата.

Используя уравнение (161), изостерическую теплоту при заданной величине адсорбции адсорбата  $a_i$  можно найти из соотношения (162):

$$\Delta_{\text{ist}} H(\theta) = -RT^2 \left( \frac{\partial \ln P_i}{\partial T} \right)_{a_i} = R \left( \frac{\partial \ln P_i}{\partial 1/T} \right)_{a_i} \quad (162)$$

Уравнения (160)÷(162) составляют теоретическую основу расчета изостерических теплот адсорбции из данных адсорбционного эксперимента. Изостерические теплоты определяют по следующей методике.

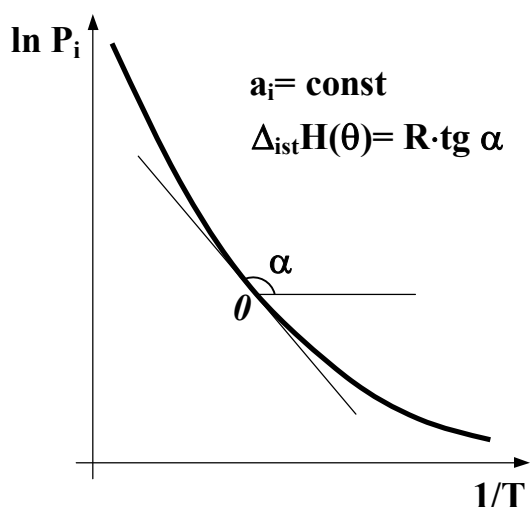


Рис.24. Расчет изостерических теплот из экспериментальных изостер адсорбции.

Из полученных экспериментально изотерм адсорбции при разных температурах строят изостеры адсорбции при различных количествах адсорбированного вещества и проводят обработку полученных изостер в координатах уравнения (162) по методике, которую иллюстрирует рис.24. В общем случае изостеры в координатах рис. 24 нелинейны, что связано с зависимостью теплот адсорбции от температуры.

Из полученных экспериментально изотерм адсорбции при разных температурах строят изостеры адсорбции при различных количествах адсорбированного вещества и проводят обработку полученных изостер в координатах уравнения (162) по методике, которую иллюстрирует рис.24. В общем случае изостеры в координатах рис. 24 нелинейны, что связано с зависимостью теплот адсорбции от температуры.

Далее по тангенсам углов наклона касательных, проведенных к изостерам при различных значениях  $a_i$  и заданной температуре, отвечающей, например, точке

$\theta$ , рассчитывают величины изостерических теплот адсорбции в исследуемом интервале степеней заполнения поверхности. Используют также аналитические методы обработки, которые основаны на аппроксимации экспериментальных изостер степенными полиномами методом наименьших квадратов и расчете изостерических теплот адсорбции из полученных значений коэффициентов полиномов.

*Калориметрические методы* основаны либо на непосредственном измерении теплоты, выделяющейся при адсорбции адсорбата в поверхностном слое адсорбента, либо на расчете теплот адсорбции по результатам измерений тепловых эффектов других физико-химических процессов.

В *прямом калориметрическом определении* измеряют количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся в ходе опыта, проведенного в калориметре по методикам объемного или весового методов исследования адсорбционных равновесий. Если измерения проводят в режиме титрования, а изменения величин адсорбции адсорбата в отдельном измерении не превышает  $0,01 \div 0,02$  емкости адсорбционного объема межфазной поверхности, то из результатов эксперимента получают дифференциальные теплоты адсорбции при различных количествах адсорбированного вещества. Наиболее широко прямой калориметрический метод используют при измерении теплот адсорбции газов и паров на твердых поверхностях.

Другие методики калориметрических измерений позволяют наиболее надежно определить интегральные теплоты адсорбции.

При исследованиях процессов адсорбции из растворов на твердых поверхностях часто используется метод расчета теплот адсорбции по теплотам смачивания твердых тел. Измеряя тепловые эффекты смачивания адсорбента чистым растворителем  $Q_{см}^o$  и раствором, содержащим адсорбат  $Q_{см}^a$ , и величину адсорбции адсорбата объемным методом, можно рассчитать интегральную теплоту адсорбции  $Q_a$  с использованием уравнения (163):

$$Q_a = \frac{Q_{см}^a - Q_{см}^o}{m_{адс}} \quad (163)$$

где  $m_{адс}$  – масса адсорбента в опыте.

В ряде случаев теплоты адсорбции можно рассчитать из тепловых эффектов химических реакций с участием адсорбированных веществ. Действительно, если измерить тепловые эффекты какой-либо реакции с участием реагирующего вещества, содержащегося в объеме фазы  $\Delta_r H(R)_1$  и адсорбированного на межфазной поверхности  $\Delta_r H(R)_2$ , то по закону Гесса теплоту адсорбции вещества  $\Delta_a H(\theta)$  можно найти из выражения (164):

$$\Delta_a H(\theta) = \Delta_r H(R)_1 - \Delta_r H(R)_2 \quad (164)$$

Подобные методы применяются при измерении теплот адсорбции адсорбатов, хемсорбированных на межфазной поверхности, в частности, в исследованиях закономерностей адсорбции в условиях гетерогенного катализа.



Расчеты погрешностей экспериментальных методов измерения теплот адсорбции свидетельствуют о том, что точность калориметрических измерений может достигать 2÷5 % от величины теплового эффекта, что существенно ниже погрешностей адсорбционного метода исследования с точки зрения определения значений изостерических теплот адсорбции.

Результаты экспериментальных исследований термохимических закономерностей адсорбционных равновесий имеют чрезвычайно важное теоретическое значение. Теплоты адсорбции могут быть измерены в адсорбционных системах различной химической природы, являются количественными характеристиками энергии адсорбционной связи, отражают зависимость избыточной энергии поверхностных слоев от количества адсорбированного вещества. Зависимости дифференциальных теплот от степени заполнения или величин адсорбции служат основной термохимической характеристикой *реальных адсорбционных слоев*, точно отражающей все энергетические изменения в поверхностных слоях, включая твердые поверхности, для которых отсутствуют надежные методы измерения поверхностного натяжения. Поэтому экспериментальные данные по теплотам адсорбции, их зависимости от степени заполнения составляют основу для раскрытия механизма, разработки термодинамически обоснованного описания закономерностей адсорбционных равновесий и математических моделей процессов адсорбции.

### 3.5.3. Энтропии адсорбции

*Изменение энтропии адсорбции*, или просто *энтропия адсорбции* численно равна изменению энтропии поверхностных слоев в процессе адсорбции. Энтропии адсорбции являются количественной характеристикой состояния поверхностного слоя: структуры адсорбционных комплексов адсорбата с активными центрами поверхности, возникающей в ходе адсорбции, подвижности молекул адсорбата в адсорбционном объеме межфазной поверхности, и в конечном итоге отражают особенности адсорбционных взаимодействий. Зная абсолютные энтропии адсорбата в объемных фазах гетерогенной системы, значения энтропии адсорбции позволяют вычислить энтропии поверхностного слоя и описать состояние адсорбированного вещества. Поэтому при проведении термодинамических расчетов адсорбционных равновесий, наряду с данными по величинам и теплотам адсорбции, используются энтропийные характеристики адсорбированных веществ.

Под *абсолютной энтропией адсорбции* понимают абсолютную энтропию адсорбционной системы при данной величине адсорбции, и величины изменений энтропии адсорбции будут равны разности численных значений абсолютной энтропии адсорбата в поверхностном слое и объемной фазе. Адсорбция сопровождается снижением числа степеней свободы, характеризующих поступательное и вращательное движение молекул адсорбата. Поэтому при положительной абсолютной энтропии адсорбированных веществ изменения энтропии адсорбции принимают обычно отрицательные значения.

В термодинамических расчетах адсорбционных равновесий используют интегральные и дифференциальные энтропии адсорбции.

*Мольная интегральная энтропия* адсорбата  $\tilde{S}_a^s(\theta)$  определяется состоянием всей адсорбционной системы в целом и численно равна отношению энтропии адсорбционной системы при данной степени заполнения поверхности  $S_a^s(\theta)$  к избыточному числу молей адсорбата в поверхностном слое  $n_i^s$ :

$$\tilde{S}_a^s(\theta) = \frac{S_a^s(\theta)}{n_i^s} \quad (165)$$

*Дифференциальная энтропия* адсорбата  $\bar{S}_a^s(\theta)$  отражает изменение энтропии поверхностного слоя при изменении величины адсорбции и численно равна частной производной энтропии адсорбционной системы по числу молей адсорбата при постоянной степени заполнения и температуре:

$$\bar{S}_a^s(\theta) = \left( \frac{\partial S_a^s(\theta)}{\partial n_i^s} \right)_{\theta, T} \quad (166)$$

Величины интегральной и дифференциальной энтропий адсорбированных веществ могут быть рассчитаны из соответствующих изменений интегральной  $\Delta_a \tilde{S}_a^s(\theta)$  и дифференциальной  $\Delta_a \bar{S}_a^s(\theta)$  энтропии адсорбции:

$$\tilde{S}_a^s(\theta) = \tilde{S}_i^f + \Delta_a \tilde{S}_a^s(\theta) ; \quad \bar{S}_a^s(\theta) = \bar{S}_i^f + \Delta_a \bar{S}_a^s(\theta) \quad (167)$$

В равенствах (167):  $\tilde{S}_i^f$  и  $\bar{S}_i^f$  – мольные энтропии адсорбата в объемной фазе.

Значения  $\Delta_a \tilde{S}_a^s(\theta)$  и  $\Delta_a \bar{S}_a^s(\theta)$  могут быть рассчитаны из результатов адсорбционных измерений, проведенных объемным или весовым методом.

В соответствии с законами термодинамики, расчеты энтропий адсорбции всегда предусматривают выбор физически обоснованный *систем стандартных состояний*. Однако, в отличие от стандартных состояний в термодинамике гомогенных систем, в процессах адсорбции необходимо также выбирать и *стандартное состояние адсорбата в поверхностном слое*.

В расчетах стандартных термодинамических характеристик веществ в объемных фазах применяют системы стандартных состояний термодинамики гомогенных систем, что позволяет использовать известные термодинамические соотношения и справочные данные. Так, для газов и паров в качестве стандартных выбирают состояние веществ при данной температуре и относительном парциальном давлении, равном единице. В расчетах характеристик процессов в растворах используют *симметричную и несимметричную системы стандартных состояний* [6,9]. При таком подходе численные значения мольных интегральных и дифференциальных энтропий адсорбата в объемных фазах во многих случаях совпадают.

Выбор стандартного состояния адсорбированного вещества в межфазном поверхностном слое совершенно произволен и никак не связан с системой стандартных состояний в объемной фазе. В частности, в процессах мономоле-

кулярной адсорбции в идеальных адсорбционных слоях за стандартное обычно выбирают состояние системы, которое соответствует степени заполнения поверхности, равной половине емкости монослоя. Обоснованность использования такого подхода обоснована статистической теорией адсорбции [10]. В реальных адсорбционных слоях за стандартное состояние часто принимают состояние поверхностного слоя в области пропорциональной зависимости величин адсорбции от давления или концентрации адсорбата в объемных фазах при избыточной адсорбции адсорбата, равной единице.

При обосновании результатов термодинамических расчетов энтропии адсорбированных веществ  $\tilde{S}_a^s(\theta)$  и  $\bar{S}_a^s(\theta)$  представляют как сумму термических  $\tilde{S}_a^{терм}(\theta)$ ,  $\bar{S}_a^{терм}(\theta)$  конфигурационных  $\tilde{S}_a^{конф}(\theta)$ ,  $\bar{S}_a^{конф}(\theta)$  составляющих мольных интегральных и дифференциальных энтропий:

$$\tilde{S}_a^s(\theta) = \tilde{S}_a^{терм} + \tilde{S}_a^{конф}(\theta); \quad \bar{S}_a^s(\theta) = \bar{S}_a^{терм} + \bar{S}_a^{конф}(\theta) \quad (168)$$

Численные значения термических составляющих энтропии адсорбции складываются из энтропий, связанных с поступательным, вращательным и колебательным движением молекул адсорбата в поверхностном слое, которые могут быть определены из молекулярно-статистической теории. В частности, вклады двумерной поступательной  $\tilde{S}_a^{пост}$ , вращательной  $\tilde{S}_a^{вр}$  и колебательной  $\tilde{S}_a^{кол}$  энтропии на одну степень свободы отдельных видов движения в интегральную термическую энтропию адсорбции для идеального поверхностного слоя рассчитывают с использованием уравнений (169)÷(171):

$$\tilde{S}_a^{пост} = R[\ln(2\pi M_a k T e^2 / h^2 N_A) + \ln S_0 - \ln \theta] \quad (169)$$

$$\tilde{S}_a^{вр} = R \ln \frac{8\pi^2 k T e}{h^2} I_a \quad (170)$$

$$\tilde{S}_a^{кол} = R[(1 - \exp(-hc\omega_e / kT))^{-1} - \ln(1 - \exp(-hc\omega_e / kT))] \quad (171)$$

В выражениях (169)÷(171):  $S_0$  – посадочная площадка молекулы адсорбата;  $I_a$  и  $\omega_e$  – момент инерции и собственная частота колебаний адсорбированной молекулы.

Конфигурационные энтропии представляют собой особые составляющие энтропии адсорбции, которые статистически характеризуют возможное расположение молекул адсорбата на межфазной поверхности. Значения конфигурационных энтропий определяются величинами адсорбции, и для идеальных адсорбционных слоев рассчитываются по уравнениям (172), (173):

$$\tilde{S}_a^{конф}(\theta) = -R \left[ \frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) + \ln \theta \right] \quad (172)$$

$$\bar{S}_a^{конф}(\theta) = R \ln \frac{1-\theta}{\theta} \quad (173)$$

Уравнения типа (169)÷(173) позволяют теоретически рассчитать энтропии адсорбции. Определяя вклады составляющих энтропии в интегральные энтропии адсорбированных веществ, которые характеризуют общее изменение со-

стояния поверхностных слоев в ходе адсорбции, и, сравнивая результаты расчетов с данными эксперимента, можно предсказать возможную структуру поверхностного слоя и обосновать наиболее вероятный механизм адсорбции. Однако, при проведении таких расчетов необходимо учитывать избыточный характер экспериментальных интегральных энтропий. Кроме того, выделение из общего изменения энтропии адсорбции вкладов различных видов движения в общем случае неоднозначно и требует строгого теоретического обоснования. Так, в теориях адсорбции часто используется положение об инертности адсорбента, а все изменения экстенсивных свойств поверхностного слоя относятся к адсорбату. Однако адсорбция может сопровождаться перестройкой межфазной поверхности с образованием упорядоченных двумерных структур, изменением электронной плотности в приповерхностном слое адсорбента и т.д. – процессами, которые будут вносить существенный вклад в общее изменение энтропии гетерогенной системы.

Основой расчета энтропий адсорбции служат экспериментальные изотермы и теплоты адсорбции. В частности, изменения интегральных и дифференциальных энтропий адсорбции можно найти из выражений:

$$\Delta_a \tilde{S}_a^s(\theta) = \tilde{S}_i^f - \tilde{S}_a^s(\theta) = \frac{Q_a(\theta)}{T} = -RT \left( \frac{\partial \ln P_i}{\partial T} \right)_{\pi} \quad (174)$$

$$\Delta_a \bar{S}_a^s(\theta) = \bar{S}_i^f - \bar{S}_a^s(\theta) = \frac{\Delta_{ist} H(\theta)}{T} = -RT \left( \frac{\partial \ln P_i}{\partial T} \right)_{a_i} \quad (175)$$

где  $\pi$  – двумерное давление адсорбата в поверхностном слое.

В расчетах абсолютных энтропий адсорбированных веществ по изменениям энтропии адсорбции значения  $\tilde{S}_i^f$  и  $\bar{S}_i^f$  находят из соответствующих стандартных величин с использованием справочной литературы.

## Глава 4.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ГАЗОВ И ПАРОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

### 4.1. Основные особенности адсорбции на поверхности твердых тел

Закономерности адсорбции на поверхности твердых тел чрезвычайно сложны и многообразны. В качестве основных особенности процессов адсорбции на твердых поверхностях можно отметить следующее:

- Взаимодействия адсорбата с активными центрами поверхности протекает как по механизму *физической адсорбции*, так и *хемсорбции*;
- В адсорбционном объеме межфазной поверхности формируются как *моно*-, так и *полимолекулярные адсорбционные слои*;
- Адсорбция может протекать как активированно, так и неактивированно, иметь как локализованный, так и делокализованный характер;
- Термодинамические характеристики адсорбционных взаимодействий определяют химическая природа адсорбата и адсорбента, а также структурные и энергетические свойства межфазной поверхности.

Наглядным проявлением особенностей механизмов процессов, протекающих на твердых адсорбентах, служит разнообразная форма экспериментальных изотерм адсорбции, примеры которых приведены на рис.25.

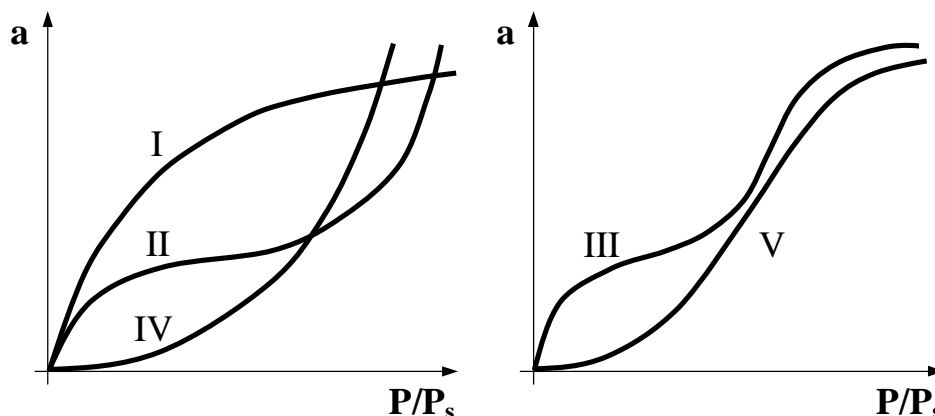


Рис. 25. Основные типы изотерм адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел по классификации Брунауэра

При изучении закономерностей процессов адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел применяют классические объемный и весовой методы исследования адсорбционных равновесий. По классификации С. Браунауэра, экспериментальные изотермы адсорбции на твердых поверхностях подразделяют на пять основных типов, причем каждый тип изотермы соответствует определенному механизму адсорбционных взаимодействий. Поэтому для описания адсорбционных равновесий на поверхности твердых тел применяются разнообразные модели, которые, несмотря на их различия и сложность, должны строго отвечать фундаментальным условиям термодинамической корректности, принятым в теории адсорбции:

- В области низких давлений величины адсорбции с ростом равновесного давления адсорбата должны изменяться линейно. Согласно стехиометрической

теории адсорбции, при низких давлениях в реальных адсорбционных слоях должно устанавливаться состояние, аналогичное области Генри при низких концентрациях компонентов в реальных растворах.

- *Интеграл Гиббса*, определяемый уравнением (130), от уравнения изотермы адсорбции *должен сходиться* при всех давлениях адсорбата в объемной фазе, что соответствует требованию к конечности величин двумерного давления в адсорбционном объеме межфазной поверхности.

По С. Брунауэру, при оценке корректности адсорбционных моделей следует использовать следующие дополнительные критерии:

- вытекающее из модели уравнение изотермы должно точно описывать зависимости величин адсорбции от равновесного давления адсорбата;
- характеристики адсорбционных равновесий, рассчитанные по уравнению изотермы: константы, теплоты и энтропии адсорбции – должны иметь физически обоснованные значения;
- уравнение изотермы модели должно предусматривать правильное и корректное описание зависимости величин адсорбции от температуры.

Учет условий и критериев корректности позволяет выбрать физически обоснованную термодинамическую модель, объективно отражающую основные изменения состояния поверхностного слоя в ходе адсорбции. Соответствие применяемой модели условиям и критериям корректности – одно из основных условий практического использования методов теории адсорбции.

Основой теоретического описания закономерностей адсорбции газов и паров на поверхности твердых адсорбентов различной природы служат термодинамические модели, анализ которых приведен в настоящей главе.

#### **4.2. Классификация, методы получения и физико-химические свойства твердых адсорбентов**

Наиболее важным структурным параметром твердых адсорбентов служит *пористость*. Отношение свободного объема, или *пористого пространства* твердого тела к общему объему фазы называют *объемной пористостью адсорбента*. Поры образуются в процессе получения адсорбентов в результате возникновения дефектов структуры твердых тел, специфических закономерностей связывания частиц твердых фаз в ячейки, полости, формирования надмолекулярных и наноструктур, и пр. Понятие пористости по отношению к отдельным частицам или фазам, ими образованными, имеет разный смысл. Так, даже частицы правильных кристаллов при самой плотной упаковке в объеме твердой дисперсной фазы образуют структуру, пористое пространство которой определяют объемы промежутков фаз, возникающих между отдельными кристаллами.

Твердые адсорбенты подразделяются на пористые и непористые.

*Непористыми адсорбентами* считаются кристаллические и аморфные твердые тела с малым объемом пористого пространства, для которых внешняя поверхность близка к межфазной поверхности твердой фазы. К непористым можно отнести порошки материалов, полученные механической обработкой

массивных твердых тел: металлов и неметаллов, кварца и других минералов, стекла, неорганических солей и пр. По степени дисперсности непористые твердые тела относятся к грубодисперсным и микрогетерогенным системам. Удельные поверхности непористых тел имеют низкие значения: так, для непористого стекла с размером частиц 1 мкм удельная поверхность не превышает 5 м<sup>2</sup>/г. В связи с низкими значениями удельной поверхности адсорбционная способность непористых адсорбентов невелика, и их применение в практике адсорбционных процессов крайне ограничено.

*Пористые адсорбенты* представляют собой *грубодисперсные, микрогетерогенные* или *ультрамикрогетерогенные связнодисперсные* системы с *разветвленной пористой* структурой. Структурные особенности и общие подходы к классификации твердых тел и адсорбентов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Основные классы и физико-химические характеристики структуры твердых пористых адсорбентов

Тип частиц адсорбента	Характеристики структуры	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Примеры
Грубодисперсные, микрогетерогенные Ультрамикрогетерогенные	Макропористые	2÷12	Оксиды металлов, неорганические соли, непористые полимеры и др.
	Микропористые	< 100	Графитированная сажа, белая сажа, аэросил (дисперсный оксид кремния), целлюлозные материалы, магнетит, гетерогенные катализаторы и др.
Ультрамикрогетерогенные, высокопористые	Кристаллические	100÷200	Природные и синтетические цеолиты.
	Корпускулярные	400÷500	Силикагель, силикалиты, алюмогель, различные алюмосиликаты.
	Губчатые	100÷1000	Активированные угли, пористые стекла, гетерогенные катализаторы.

С точки зрения структуры большинство пористых тел состоят из более или менее жестких пространственных сеток или каркасов, размеры твердой фазы в которых составляют несколько десятков молекулярных диаметров. По классификации М.М. Дубинина, структуры пористых систем подразделяются на *макро-, мезо- и микропористые*, различающиеся геометрическими размерами пор, а также на *молекулярные сита* или *цеолиты*, пористые ячейки которых сравнимы с размерами отдельных молекул. Структуры твердых адсорбентов подобны *гелям* – конденсационным структурам, которые образуются при коагуляции дисперсных фаз коллоидных систем. К гелям относятся как природные адсорбенты: уголь, торф, древесина, целлюлоза, глина и пр., так и синтетические высокопористые твердые тела: активированные угли, силикагели, алюмогели, цеолиты, а также гетерогенные катализаторы.

Современные синтетические методы позволяют получать как практически

непористые твердые адсорбенты, так и макро–, мезо– или микропористые системы, а также цеолиты с заданным объемом полостей.

Непористые материалы получают чаще всего методами *механического диспергирования*, в которых для образования новой межфазной поверхности используется механическая энергия, подведенная к веществу от внешнего источника. В результате внешнего механического воздействия частицы твердых тел раздавливаются, истираются, дробятся или расщепляются, что в конечном итоге приводит к возрастанию степени дисперсности без заметного изменения внутренней структуры вещества. В производстве и лабораторной практике механическое диспергирование проводят в мельницах или диспергаторах различных конструкций. Однако, увеличение прочности частиц с ростом степени дисперсности не позволяет получать методами механического диспергирования адсорбенты с радиусом частиц менее 1 мкм.

Высокопористые адсорбенты на основе неорганических материалов получают чаще всего с использованием двух методов.

Один из методов основан на коагуляции твердых дисперсных фаз, находящихся в коллоидном состоянии в виде золь и по физической сущности близок к *методам конденсации*, которые используются при получении лиофобных золь. В ходе коагуляции частицы дисперсных фаз срастаются с образованием твердого каркаса, определяющего структуру частиц адсорбента. Высокая дисперсность фаз в зольях позволяет получить высокопористые материалы с высокой удельной поверхностью. Таким способом чаще всего получают адсорбенты *корпускулярной структуры*: силикагели и алюмогели.

Особые условия кристаллизации алюмосиликагелей из их коллоидных растворов с последующей термообработкой позволяют получать *цеолиты* – алюмосиликатные материалы, обладающие *строго регулярной кристаллической структурой*. Размер полостей цеолитов соизмерим с геометрическими размерами молекул. Поэтому цеолиты наиболее эффективно и избирательно адсорбируют именно те вещества, размеры молекул которых сравнимы или меньше размеров их полостей, и называются *молекулярными ситами*. Цеолиты относятся к кристаллическим твердым адсорбентам.

Другой метод получения твердых пористых адсорбентов относится к группе *методов химического диспергирования* и заключается в обработке твердых тел или многокомпонентных систем действием температуры, агрессивными химическими веществами – кислотами, гидроксидами щелочных металлов, реакционноспособными газами и т.д. Данным методом получают пористые адсорбенты *губчатой структуры*. В частности, диспергирование является основным методом получения активированных углей. На первой стадии процесса проводят термообработку растительного сырья и получают угли макро– и мезопористой структуры. Далее адсорбент окисляют при температуре 1000÷1200 К действием реакционноспособных газов: кислорода, диоксида углерода, воды, в результате чего формируется определенная пористая структура готового активированного угля.



Методами диспергирования получают большинство гетерогенных катализаторов. Например, при обработке сплавов каталитически активных металлов – никеля или платины с инертными компонентами – алюминием или магнием растворами гидроксидов щелочных металлов инертные компоненты избирательно растворяются, и формируется пористая структура активного катализатора. Такие катализаторы называются *скелетными*. Другой способ получения катализаторов основан на нанесении на адсорбенты корпускулярной или губчатой структуры каталитически активных переходных металлов. Далее проводят разложение адсорбированных солей термообработкой, а в случае необходимости – восстановление образовавшихся оксидов. Данным способом получают *нанесенные катализаторы*, к которым относятся большинство катализаторов окисления, гидрирования, риформинга и пр.

Процессы адсорбции газов и паров на твердых пористых адсорбентах имеют большое прикладное значение.

Известно, что адсорбция газов и паров широко применяется для извлечения отдельных компонентов из сложных газовых смесей. Еще Н.Д.Зелинским был изобретен первый противогаз, принцип действия которого состоял в адсорбции токсичных газов, содержащихся в очищаемом воздухе, на активированном угле. В настоящее время активированные угли применяются в современных технологиях рекуперации органических растворителей: ацетона, бензола, ксилола и пр., которые сбрасываются в атмосферу в количестве сотен тысяч тонн ежегодно, и даже при крайне малых концентрациях удаляются из газовых выбросов на 95÷99 %. Важной проблемой мирового значения является извлечение из отходящих газов тепловых электростанций, предприятий химической, нефте- и газоперерабатывающей промышленности, черной и цветной металлургии диоксида серы. Для улавливания из газовых выбросов диоксида серы, а также других соединений серы, агрессивных и токсичных газов, осушки атмосферы производственных помещений и воздуха, адсорбционной очистки сточных вод производств используют специальные установки, в качестве адсорбентов в которых применяются активированные угли, силикагели и цеолиты. Благодаря высокой избирательности, некоторые типы адсорбентов, в частности цеолиты, позволяют разделять на отдельные компоненты такие сложные газовые смеси как этилен–этан, ароматические углеводороды–парафины, бензол–циклогексан и др.

Разнообразные промышленные и природные процессы включают в себя стадии адсорбции газов и паров. Так, стадии адсорбции определяют скорость и селективность практически важных гетерогенных и гетерогенно–каталитических реакций. Адсорбция газов на твердых поверхностях – основа питания растений диоксидом углерода, процессов дыхания живых организмов и т.п. Поэтому разработка новых методов синтеза адсорбентов с заданной структурой и свойствами представляет собой основу для дальнейшего развития различных областей химии, химической технологии, экологии и мониторинга окружающей среды.

Теория адсорбционных взаимодействий свидетельствует о том, что газы и пары в поверхностных слоях переходят в конденсированное состояние, аналогичное состоянию жидкости. По П.А. Ребиндеру, при взаимодействии жидкостей с поверхностью твердых пористых тел образуются химические, физико-химические и физико-механические связи. *Химические связи* образуются в случае, когда молекулы жидкого адсорбата входят в состав активных центров межфазной поверхности. *Физико-химические связи* возникают за счет водородных связей или межмолекулярных взаимодействий адсорбата с активными центрами, а *физико-механические* – под действием капиллярных свойств пористой структуры адсорбента. По мнению М.М. Дубинина, закономерности процессов адсорбции на определенных классах твердых адсорбентов определяет структура пористого пространства, а такие понятия, как "внутренняя" и "удельная" поверхность, так же как и для истинных растворов, теряют физический смысл. Поэтому свойства межфазных поверхностей и особенности структуры адсорбентов следует учитывать при разработке теории и построении термодинамически обоснованных моделей, описывающих адсорбционные равновесия на твердых поверхностях.

#### 4.3. Потенциальная теория адсорбции М. Поляни

Теоретический подход, разработанный М. Поляни, устанавливает количественную взаимосвязь экспериментальных изотерм адсорбции и энергетических характеристик поверхностных слоев твердых адсорбентов.

*Потенциальная теория Поляни* построена на следующих допущениях:

- Процесс адсорбции протекает по механизму конденсации паров адсорбата в потенциальном поле поверхности химически инертного энергетически неоднородного твердого адсорбента.
- В приповерхностном слое твердого адсорбента существует *адсорбционный объем* – особая область пространства, энергетические свойства которого отличаются от энергии объемной фазы. Все молекулы адсорбата, находящиеся в адсорбционном объеме, являются адсорбированными.
- адсорбат связывается в адсорбционном объеме межфазной поверхности за счет дисперсионных взаимодействий, энергия которых обладает свойствами аддитивности и ненасыщаемости и не зависит от температуры. Дальнодействие дисперсионных сил способствует формированию на поверхности адсорбента полимолекулярных слоев адсорбата.
- Адсорбированное вещество в адсорб-

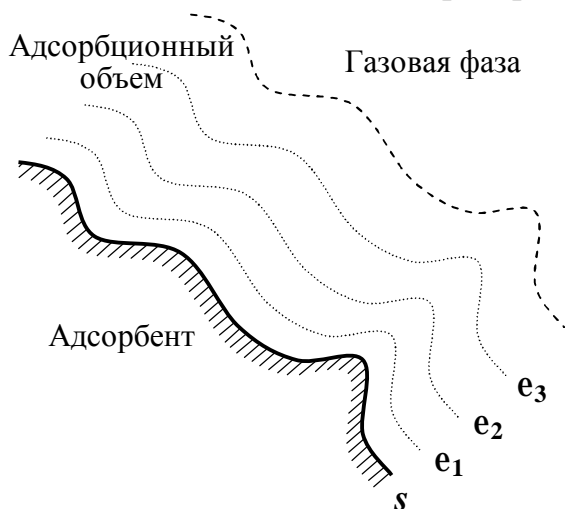


Рис.26. Профили эквипотенциальных поверхностей в адсорбционном объеме поверхности твердого адсорбента.  $e_1 > e_2 > e_3$

ционном объеме межфазной поверхности находится в жидком состоянии.

Адсорбционным объемом называют энергетически неоднородную область пространства объемной фазы, в которой адсорбат находится в зоне действия избыточной энергии межфазной поверхности. В качестве основной энергетической характеристики адсорбированного вещества в теории Поляни используют *адсорбционный потенциал*, который численно равен работе по переносу одного моля адсорбата из объемной фазы на данную эквипотенциальную поверхность адсорбционного объема. Схематично эквипотенциальные поверхности с адсорбционными потенциалами  $e_i$  в поверхностном слое твердого адсорбента и изображены на рис.26.

Рассмотрим описание закономерностей адсорбции паров на поверхности твердого адсорбента, адсорбционные равновесия на которой отвечают экспериментальной изотерме, приведенной на рис.27, с позиций теории Поляни.

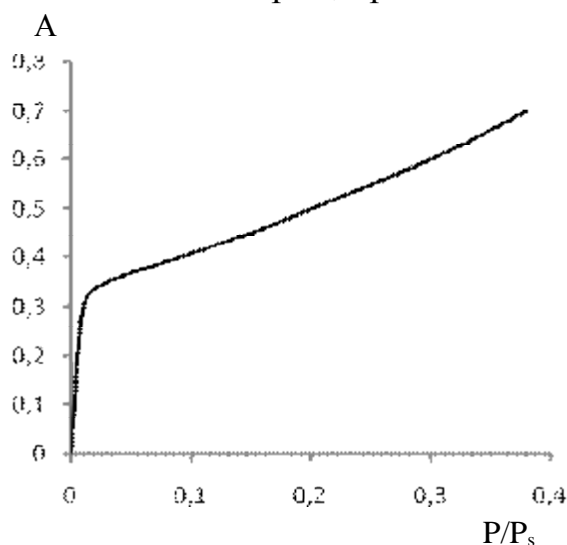


Рис.27 Изотерма адсорбции азота на саже при 78 К (по данным [2])

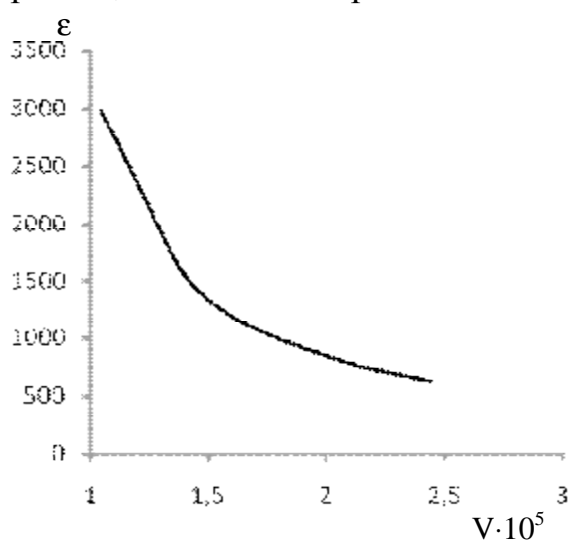


Рис.28. Характеристическая кривая сажи, рассчитанная из данных рис.27

Если весь адсорбат находится в адсорбционном объеме поверхности твердого адсорбента в жидком состоянии, то величину адсорбционного объема  $V_a$ , который заполнен при равновесном давлении адсорбата, равном  $P_i$ , можно вычислить из величины адсорбции  $a_i$  из равенства:

$$V_a = a_i V_m^* \quad (176)$$

где  $V_m^*$  – мольный объем адсорбата в жидком состоянии.

Адсорбционный потенциал  $e_i$ , соответствующий величине адсорбции  $a_i$ , можно найти как работу изотермического сжатия адсорбата от равновесного давления  $P_i$  до давления насыщенных паров  $P_s$  при данной температуре  $T$ . Если пары адсорбата близки по свойствам к идеальным газам, то значение  $e_i$  можно рассчитать с использованием выражения (177):

$$e_i = \int_{P_i}^{P_s} V_i dP_i = RT \ln \frac{P_s}{P_i} \quad (177)$$

Уравнения (176), (177) позволяют рассчитать из экспериментальных изо-

терм адсорбции зависимость адсорбционного потенциала  $e_i$  от адсорбционного объема  $V_a$ , которая называется *характеристической кривой адсорбента* и отражает особенности изменения адсорбционной способности адсорбента с ростом равновесного давления адсорбата в объемной фазе. В качестве примера на рис. 28 приведена характеристическая кривая сажи, рассчитанная из экспериментальной изотермы рис.27.

Важной свойством характеристических кривых адсорбентов, в частности активированных углей, является их *температурная инвариантность*.

Если основной вклад в энергию адсорбционной связи, как принято в положениях теории Поляни, вносят дисперсионные взаимодействия, энергия которых не зависит от температуры, то температурная зависимость адсорбционного потенциала будет отвечать соотношению (178):

$$\frac{\partial e_i}{\partial T} = 0 \quad (178)$$

Равенство (178) математически обосновывает условие температурной инвариантности характеристической кривой. Согласно условию инвариантности, адсорбционный потенциал при постоянной величине адсорбционного объема межфазной поверхности не зависит от температуры. Поэтому для многих адсорбентов форма характеристической кривой не изменяется с ростом температуры. Вывод о температурной инвариантности характеристических кривых получил надежно обоснован экспериментально, что подтверждает предсказательную силу потенциальной теории Поляни.

Из условия инвариантности (178) следует, что для процесса адсорбции адсорбата, проведенного при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , уравнения (176), (177) могут быть записаны в виде равенств (179):

$$V_a = a_{i1} V_{m1}^* = a_{i2} V_{m2}^*; \quad e_i = RT_1 \ln \frac{P_{s1}}{P_{i1}} = RT_2 \ln \frac{P_{s2}}{P_{i2}} \quad (179)$$

Равенства (179) позволяют рассчитать изотермы адсорбции адсорбата при различных температурах из характеристической кривой твердого адсорбента. Действительно, если известны давление насыщенных паров  $P_{si}$  и мольный объем жидкого адсорбата  $V_{mi}^*$  при данной температуре, то по адсорбционному объему и адсорбционному потенциалу, взятым из характеристической кривой, можно найти равновесное давление  $P_i$  и величину адсорбции адсорбата  $a_i$ , т.е. координаты точки на изотерме адсорбции. Проводя расчеты для разных значений адсорбционного объема, можно построить изотермы адсорбции адсорбата при разных температурах.

Рассмотрим понятие "адсорбционный потенциал" потенциальной теории Поляни с позиций термодинамики адсорбции в рамках метода избыточных величин и фундаментального уравнения Гиббса.

Для процесса адсорбции газов и паров на поверхности твердого адсорбента уравнение Гиббса можно записать в виде:

$$-ds = G_2 dm_2 \quad (180)$$

Использование уравнения (180) в расчетах термодинамических характеристик адсорбционных равновесий предусматривает выбор стандартного состояния адсорбата в поверхностном слое. С учетом стандартного состояния, интегрированием выражения (180) легко рассчитать изменение энергии поверхностного слоя твердого адсорбента  $Ds$  в ходе адсорбции:

$$-Ds = s^0 - s_i = \int_0^{P_2} G_2 dm \quad (181)$$

Используя результаты анализа термодинамики равновесий поверхностного слоя с объемными фазами, можно получить уравнение для расчета изменения интегральной энергии Гиббса  $D_a G_{int}(q)$  для процесса адсорбции, проведенного в изобарно-изотермических условиях. Если величину  $D_a G_{int}(q)$  отнести к единице поверхности, то данное уравнение будет иметь вид (182):

$$D_a G_{int}(q) = Ds + G_2 m_2 \quad (182)$$

Сочетанием (181), (182) легко получить выражение (183):

$$D_a G_{int}(q) = G_2 m_2 - \int_0^{P_2} G_2 dm_2 = \int_0^{G_2} m_2 dG_2 \quad (183)$$

Уравнение (183) позволяет рассчитать изменение дифференциальной энергии Гиббса  $D_a G(q)$  для процесса адсорбции:

$$D_a G(q) = \frac{\partial D_a G_{int}(q)}{\partial G_2} = m_2 \quad (184)$$

Из равенств (184) следует, что изменение дифференциальной энергии Гиббса процесса адсорбции численно равно изменению химического потенциала при переходе одного моля адсорбата из стандартного состояния в гомогенной фазе, из которой происходит адсорбция, на данную эквипотенциальную поверхность в адсорбционном объеме твердого адсорбента, то есть дифференциальной работе адсорбции или адсорбционному потенциалу:

$$D_a G(q) = m_2 = -e_i \quad (185)$$

Условие температурной инвариантности характеристической кривой в случае, если процесс адсорбции протекает без изменения энтропии:

$$\frac{\partial e}{\partial T} = - \frac{\partial D_a G(q)}{\partial T} = D_a S(q) = 0 \quad (186)$$

Тогда значения изменения дифференциальной энергии Гиббса  $D_a G(q)$  и теплот  $D_a H(q)$  адсорбции во всем интервале степеней заполнения адсорбционного объема межфазной поверхности будут численно равны адсорбционным потенциалам, взятым с обратными знаками:

$$D_a G(q) = D_a H(q) = RT \ln \frac{P_i}{P_s} \quad (187)$$

Уравнения (186), (187) позволяют рассчитать термодинамические характеристики процессов адсорбции газов и паров на твердых поверхностях из экс-

периментальных изотерм адсорбции в рамках теории Поляни.

В теории Поляни не рассматривается возможность получения уравнения изотермы адсорбции и математического описания характеристических кривых твердых адсорбентов, что является ее существенным недостатком. Однако потенциальная теория Поляни использует строгий последовательный подход, который следует считать чисто термодинамическим, что подтверждает обоснованность сделанных в ней выводов и обобщений. Поэтому, хотя теория Поляни в настоящее время и имеет чисто историческое значение, но основные представления, впервые введенные Поляни – адсорбционный потенциал и адсорбционный объем – находят широкое применение в современной теории адсорбции на твердых поверхностях.

#### 4.4. Адсорбция в идеальном адсорбционном слое. Изотерма Лэнгмюра

*Идеальным адсорбционным* называется поверхностный слой, который обладает следующими физико-химическими свойствами:

- Адсорбция адсорбата на межфазной поверхности вызвана силами насыщаемыми, действующими на малых расстояниях.
- Процесс адсорбции протекает в мономолекулярном адсорбционном слое.
- При полном заполнении адсорбционного объема на межфазной поверхности образуется плотноупакованный монослой адсорбата.
- Поверхность адсорбента является энергетически однородной, т.е. теплоты адсорбции не зависят от степени заполнения.
- Взаимодействия адсорбат–адсорбат в поверхностном слое отсутствуют.

Рассмотрим основные закономерности адсорбции газов и паров на поверхности твердых адсорбентов, которые обладают свойствами, соответствующими условиям образования идеального адсорбционного слоя.

Процесс адсорбции адсорбата  $A$  на активных центрах поверхности адсорбента  $Z$  в идеальном адсорбционном слое в рамках стехиометрической теории адсорбции можно представить в виде обратимой реакции (II):



По закону действующих масс, термодинамическую константу равновесия  $K_a^o$  реакции (II) для процесса адсорбции газов и паров при равновесном давлении  $P_i$  рассчитывают из уравнения (188), аналогичному (98):

$$K_a^o = \frac{c_A^v}{P_i c_z} \times \frac{g_A^v}{g_A g_z} \quad (188)$$

В идеальном адсорбционном слое коэффициенты активности адсорбированных веществ  $g_A^v$  и активных центров поверхности  $g_z$  уравнения (188) равны единице. Если объемная фаза также обладает свойствами идеального газа, то выражение (188) можно записать в виде (189):

$$K_a^o = \frac{c_A^v}{P_i c_z} \quad (189)$$

Очевидно, что концентрации адсорбата в адсорбционном объеме поверхности  $c_A^v$  в состоянии равновесия будут пропорциональны величине адсорбции  $a_i$ , а концентрации свободных активных центров  $c_z$  для идеального адсорбционного слоя – разности емкости плотноупакованного монослоя  $a_m$  и величины адсорбции  $a_i$ . Тогда уравнение (189) можно записать в виде:

$$b_i = \frac{a_i}{P_i(a_m - a_i)} \quad (190)$$

Величина  $b_i$  уравнения (190) является количественной характеристикой адсорбционной способности адсорбата и называется *адсорбционным коэффициентом Ленгмюра*. По физическому смыслу адсорбционный коэффициент совпадает с концентрационной константой равновесия процесса адсорбции.

Преобразованием выражения (190) легко получить уравнение изотермы адсорбции в идеальном адсорбционном слое:

$$a_i = a_m \frac{b_i P_i}{1 + b_i P_i} \quad (191)$$

Достаточно часто уравнение изотермы адсорбции в идеальном адсорбционном слое записывают через степень заполнения поверхности  $q_i$ :

$$q_i = \frac{b_i P_i}{1 + b_i P_i} \quad (192)$$

Для процессов адсорбции на твердых поверхностях смесей газов или паров, состоящей из  $n$  адсорбатов, поверхностная концентрация адсорбированных веществ будет пропорциональна сумме величин адсорбции каждого компонента смеси  $a_i$ , а концентрацию свободных активных центров  $c_z$  можно найти как разность емкости монослоя  $a_m$  и суммарной величины адсорбции. При равновесии величина  $c_z$  будет постоянной для всех компонентов многокомпонентной системы. Тогда уравнение (190) для процесса адсорбции  $i$ -того компонента смеси адсорбатов можно записать в виде:

$$b_i = \frac{a_i}{P_i a_z} \quad (193)$$

Из уравнения (193) следует, что

$$a_i = b_i P_i a_z \quad (194)$$

Степень заполнения поверхностного слоя  $i$ -тым компонентом смеси  $q_i$  можно рассчитать из выражения (195):

$$q_i = \frac{a_i}{a_m} = \frac{b_i P_i a_z}{a_z + \sum_{i=1}^n b_i P_i a_z} = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i P_i} \quad (195)$$

Из выражения (195) легко получить уравнение изотермы адсорбции  $i$ -того компонента из смеси  $n$  адсорбатов:

$$a_i = a_m \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i P_i} \quad (196)$$

Полученные уравнения представляют собой *изотермы неконкурентной* – выражения (191) и (192), и *конкурентной* – выражения (194) и (195) – адсорбции в идеальных адсорбционных слоях. Данные уравнения описывают адсорбционные равновесия в процессах мономолекулярной адсорбции и называются *изотермами адсорбции Лэнгмюра*.

Изотерма неконкурентной адсорбции газообразного адсорбата в идеальном адсорбционном слое изображена на рис.29.

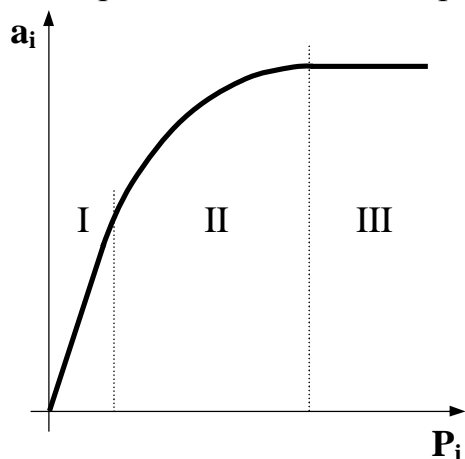


Рис.29. Изотерма мономолекулярной адсорбции в идеальном адсорбционном слое

Из уравнений (191), (195) и рис.29 следует, что величины адсорбции возрастают с ростом давления адсорбата. При конкурентном механизме адсорбции количество  $i$ -того компонента в поверхностном слое с ростом парциального давления также повышается в результате снижения адсорбции остальных компонентов смеси и тем сильнее, чем выше значение адсорбционного коэффициента адсорбата  $b_i$ .

Вид изотермы адсорбции, который отвечает теории Лэнгмюра, можно обосновать, анализируя уравнение (191).

На изотерме, приведенной на рис.29, можно выделить три области, характер зависимости величин адсорбции от равновесного давления адсорбата в каждой из которых различен. Согласно уравнению (191), вид изотермы адсорбции определяют значения основных термодинамических характеристик адсорбционного равновесия: адсорбционного коэффициента  $b_i$  и предельной адсорбции, или емкости монослоя  $a_m$ . Так, с ростом адсорбционного коэффициента возрастают величины  $da_i/dP_i$  на первом и втором участках изотермы рис.29. Предельные адсорбции оказывают влияние не только на  $da_i/dP_i$  изотермы, но и определяет величины максимальной адсорбции в монослое.

В области низких давлений соблюдается условие  $b_i P_i \ll 1$ , и изотерма Лэнгмюра легко преобразуется в *изотерму Генри*:

$$a_i = a_m b_i P_i = H_i P_i \quad (197)$$

где  $H_i$  – адсорбционная константа Генри.

Изотерма Генри показывает, что в области низких давлений величины адсорбции *линейно* возрастают с ростом равновесного давления адсорбата. Поэтому первое условие корректности термодинамических теорий адсорбции следует более точно сформулировать в виде: *должна существовать такая область давлений адсорбата, в которой уравнение изотермы адсорбции преобразуется в линейную изотерму Генри*. На рис.29 области Генри отвечает область равновесных парциальных давлений **I**.

В области высоких давлений соблюдается соотношение  $b_i P_i \gg 1$ , и изотерма Лэнгмюра преобразуется к виду:

$$a_i = a_m \quad (198)$$



Согласно равенству (198), при высоких давлениях на изотерме мономолекулярной адсорбции возникает область *насыщения* или *полного заполнения*, в которой величины адсорбции не зависят от равновесного давления адсорбата и равны емкости плотноупакованного монослоя поверхности адсорбента. Область насыщения отвечает участку **III** изотермы рис.29.

При средних степенях заполнения поверхности, соответствующих области **II** рис.29, величина адсорбции с ростом равновесного давления адсорбата увеличивается по сложной зависимости, отвечающей уравнению (191).

Численные значения адсорбционных коэффициентов  $b_i$  и предельных адсорбций  $a_m$ , количественно характеризующих адсорбционные равновесия,

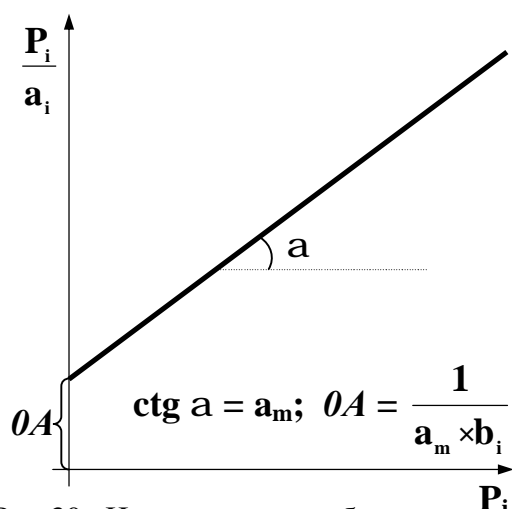


Рис.30. Изотерма адсорбции газа в линейных координатах уравнения Лэнгмюра

могут быть найдены из экспериментальных изотерм адсорбции. Путем несложных преобразований изотерму Лэнгмюра приводят к линейной форме:

$$\frac{P_i}{a_i} = \frac{1}{a_m b_i} + \frac{1}{a_m} P_i \quad (199)$$

Изотерма адсорбции рис.28 в линейных координатах представлена на рис.30, из которого следует, что котангенс угла наклона экспериментальной изотермы равен емкости монослоя  $a_m$ , а отрезок  $0A$ , отсекаемый на оси ординат — величине, обратной произведению  $a_m b_i$ . Подобная обработка экспериментальных изотерм в координатах

уравнения (199) позволяет определить численные значения адсорбционных параметров в рамках теории Лэнгмюра.

Адсорбционный коэффициент  $b_i$  численно равен концентрационной константе адсорбционного равновесия  $K_c^\circ$ . Значения  $b_i$  связаны со стандартными изменениями дифференциальной энергии Гиббса  $D_a G^\circ(q)$ , энтальпии  $D_a H^\circ(q)$  и энтропии  $D_a S^\circ(q)$  адсорбции соотношениями (200):

$$b_i = \exp \left\{ - \frac{D_a G^\circ(q)}{RT} \right\} = \exp \left\{ - \frac{D_a S^\circ(q)}{R} \right\} \exp \left\{ - \frac{D_a H^\circ(q)}{RT} \right\} \quad (200)$$

Выражения (200) представляют собой классические уравнения Гиббса–Гельмгольца и нормального сродства, записанные для процессов адсорбции, и позволяют рассчитать значения стандартных теплот и энтропий адсорбции из температурных зависимостей адсорбционных коэффициентов, которые находят обработкой экспериментальных изотерм.

В расчетах термодинамических характеристик адсорбционных равновесий в идеальном адсорбционном слое за стандартное состояние адсорбата принимается состояние, отвечающее степени заполнения поверхности, равной 0.5, при которой изменения конфигурационных энтропий адсорбции — уравнения (172), (173), обращаются в нуль. С точки зрения статистической термодинамики, дан-

ное состояние отвечает равновероятному расположению молекул адсорбата на активных центрах межфазной поверхности.

Теория Лэнгмюра находит достаточно широкое применение при описании процессов адсорбции на твердых поверхностях. Однако, в реальных гетерогенных системах применение теории Лэнгмюра часто не вполне физически обосновано, что связано со следующими причинами:

- предельные адсорбции, вычисленные из изотермы Лэнгмюра, могут существенно отличаться от емкости монослоя адсорбента и зависят от температуры, что не соответствует критериям термодинамической корректности адсорбционных моделей и современным физико–химическим представлениям о свойствах поверхности твердых тел;
- поверхности реальных твердых адсорбентов энергетически неоднородны, а в адсорбционных слоях возможны взаимодействия адсорбат–адсорбат, что противоречит основным допущениям теории Лэнгмюра;
- в широком интервале давлений адсорбата адсорбция паров на твердых адсорбентах чаще всего носит полимолекулярный характер.

Поэтому представления идеального адсорбционного слоя чаще всего невозможно использовать для раскрытия всего многообразия закономерностей процессов адсорбции газов на поверхности твердых тел.

В то же время нужно отметить, что подход Лэнгмюра успешно применяется при формальном описании сложных многостадийных процессов, например, стадий адсорбции в кинетических моделях гетерогенно–каталитических реакций. Использование при моделировании реальных каталитических процессов простой и гибкой изотермы Лэнгмюра позволяет получать приближенные решения, точность которых вполне достаточна для достижения конечных целей многообразных теоретических и прикладных задач.

#### **4.5. Закономерности мономолекулярной адсорбции в реальных адсорбционных слоях**

Одним из основных постулатов теории Лэнгмюра является положение об энергетической однородности межфазных поверхностей, что чаще всего не согласуется с экспериментальными данными по энергетическим характеристикам адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах. Поэтому основная проблема теории адсорбции в реальных адсорбционных слоях заключается в разработке методов описания адсорбционных равновесий с учетом зависимости теплот адсорбции от степени заполнения поверхности.

Зависимости теплот адсорбции от количества адсорбированного вещества вызваны энергетической неоднородностью межфазных поверхностей и межмолекулярными взаимодействиями молекул адсорбата в поверхностном слое. Если энергетическая неоднородность связана с различиями адсорбционных свойств активных центров поверхности, то взаимодействие в поверхностном слое будет вызывать изменение теплот адсорбции даже на однородной поверхности. Поэтому в теории адсорбции в реальных адсорбционных слоях особое внимание

уделяется раскрытию причин, обуславливающих зависимость теплот от степени заполнения поверхности.

#### 4.5.1. Общие подходы к описанию адсорбционных равновесий при взаимодействии адсорбат-адсорбат в поверхностном слое

В процессах адсорбции газов и паров на межфазной поверхности твердых адсорбентов образуются реальные адсорбционные слои, структура которых подобна структуре конденсированных фаз, таких как растворы, с малыми межчастичными расстояниями и высокой интенсивностью взаимодействий между молекулами компонентов, составляющих гомогенную фазу системы.

Взаимодействия адсорбат-адсорбат в реальных адсорбционных слоях протекают в двухмерной поверхностной фазе и называются *ближними*, или *латеральными*. Одной из составляющих латеральных взаимодействий являются *прямые* межмолекулярные взаимодействия молекул адсорбированных веществ в поверхностных слоях. Однако, процесс адсорбции молекул адсорбата, особенно в области низких степеней заполнения, может вызывать снижение адсорбционных потенциалов свободных активных центров поверхности и служить причиной *косвенных* латеральных взаимодействий. Возникновение косвенных взаимодействий связано с физико-химическими свойствами реальных твердых поверхностей, например, изменением электронной плотности в поверхностном слое адсорбента. Схематично возможные изменения адсорбционных потенциалов

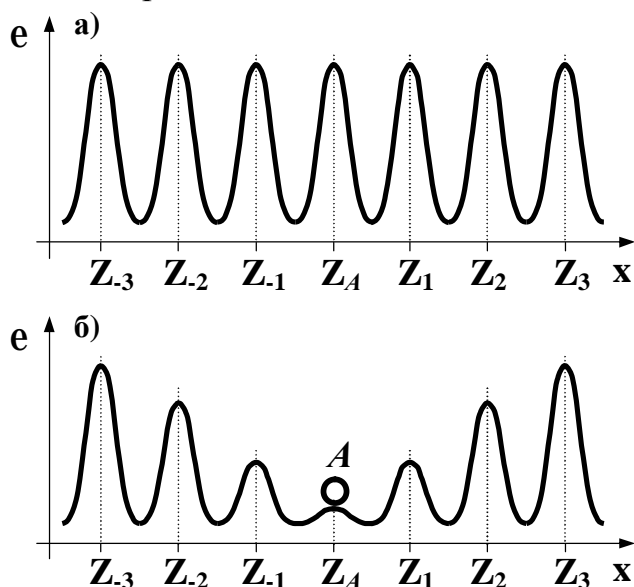


Рис.31. Снижение адсорбционных потенциалов активных центров поверхности твердого адсорбента  $Z_i$  – а) при адсорбции газа  $A$  в реальном адсорбционном слое – б)

активных центров поверхности твердых тел в ходе адсорбции иллюстрируют схемы рис.31.

Пусть максимумы адсорбционных потенциалов локализованы в точках соприкосновения активных центров межфазной поверхности, обозначенных на схемах рис.31  $Z_A$  и  $Z_{\pm 1}, Z_{\pm 3}$ . Если молекула адсорбата  $A$  связывается активным центром, например,  $Z_A$ , то адсорбционные взаимодействия будут вызывать снижение потенциала не только центра  $Z_A$ , но и соседних с ним активных центров  $Z_{\pm 1}$  и  $Z_{\pm 2}$ . Адсорбция следующих молекул на соседних центрах будет протекать с дополнительными

затратами энергии, равными разности адсорбционных потенциалов на расстояниях  $x$  друг от друга при бесконечном удалении от поверхности, что эквивалентно отталкиванию молекул адсорбата в поверхностном слое. Это взаимное отталкивание не является результатом влияния собственных полей адсорбированных молекул, а возникает в результате снижения потенциала активных цент-

ров поверхности в ходе адсорбции.

Латеральные взаимодействия в реальных адсорбционных слоях вызывают изменение теплот адсорбции с ростом количества адсорбированного вещества. Зависимости теплот адсорбции от степени заполнения поверхности в идеальном и реальном адсорбционных слоях приведены на рис.32.

Из рис.32 следует, что на однородной поверхности теплоты адсорбции имеют постоянные значения, а в реальном адсорбционном слое снижаются с ростом степени заполнения. В случае, если дисперсионные притяжения молекул адсорбата в поверхностном слое вносят заметный вклад в энергии адсорбционных взаимодействий, то теплоты адсорбции при низких степенях заполнения поверхности с ростом количества адсорбированных веществ могут даже возрастать. Наиболее сильное влияние взаимодействия адсорбат–адсорбат на состояние адсорбционного слоя проявляется в области низких величин адсорбции.

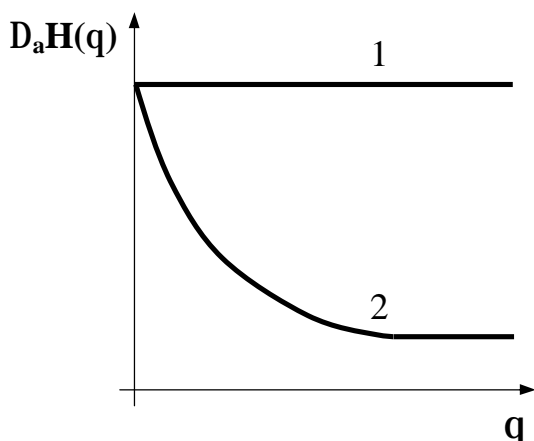


Рис.32. Зависимости теплот адсорбции от степени заполнения в идеальном — 1 и реальном — 2 адсорбционных слоях

Одно из направлений развития теории адсорбции на твердых адсорбентах связано с получением изотерм адсорбции в реальных адсорбционных слоях, которые учитывают зависимости теплот адсорбции от степени заполнения поверхности. Общий подход к описанию адсорбционных равновесий с учетом взаимодействия адсорбат–адсорбат был сформулирован *Н.И.Кобозевым*. Сущность данного подхода состоит в следующем.

Совокупность вкладов латеральных взаимодействий в энергетические характеристики процессов адсорбции формально можно учесть введением в расчеты теплоты адсорбции некоторой функции  $y(q)$ , вид которой зависят от природы межфазной поверхности и физико–химических свойств адсорбата. Тогда значения теплот адсорбции  $D_aH(q)$  с учетом всей совокупности латеральных взаимодействий могут быть найдены из выражения (201):

$$D_aH(q) = D_aH(0) + y(q) \cdot q_i \quad (201)$$

где  $D_aH(0)$  — теплота адсорбции при начальной степени заполнения  $q_i = 0$ .

В идеальном адсорбционном слое  $y(q) = 0$ , и межфазная поверхность является энергетически однородной. Как следует из рис.32, латеральные взаимодействия оказывают максимальное влияние на теплоты адсорбции при низких степенях заполнения поверхности. С ростом величины адсорбции вклад слагаемого  $y(q) \cdot q_i$  в теплоты адсорбции снижается, и при определенных степенях заполнения становится постоянным, а поверхность приобретает свойства энергетически однородной. Однако, значения теплот адсорбции в данной области могут существенно отличаться от начальных.

Из уравнений (200), (201) легко получить выражение для расчета адсорб-

ционного коэффициента  $b_i$  при взаимодействии в поверхностном слое:

$$b_i = \exp\left\{-\frac{D_a S^{\circ}(q)}{R} - \frac{D_a H^{\circ}(q)}{RT}\right\} = b_0 \exp\left\{-\frac{D_a H(0) + y(q) \times q_i}{RT}\right\} \quad (202)$$

где  $b_0$  – предэкспоненциальный множитель, связанный с энтропией адсорбции.

Согласно выражению (202), латеральные взаимодействия вызывают изменение теплот адсорбции, что выражается в уменьшении адсорбционного коэффициента с ростом степени заполнения межфазной поверхности.

С учетом (202), уравнение изотермы Лэнгмюра для реальных адсорбционных слоев следует записать в виде (203):

$$a_i = a_m \frac{b_0 \exp\left\{-\frac{D_a H(0) + y(q) \times q_i}{RT}\right\} P_i}{1 + b_0 \exp\left\{-\frac{D_a H(0) + y(q) \times q_i}{RT}\right\} P_i} \quad (203)$$

Уравнение (203) представляет собой изотерму адсорбции в реальных адсорбционных слоях, учитывающую вклад латеральных взаимодействий в теплоты адсорбции. На энергетически однородной поверхности  $y(q) = 0$ , и выражение (203) совпадет с изотермой Лэнгмюра. Однако, в реальных адсорбционных слоях в результате влияния латеральных взаимодействий величина адсорбции становится сложной функцией давления адсорбата в объемной фазе, что отражает вид изотерм адсорбции. В качестве примера на рис.33 приведена изотерма адсорбции в реальном адсорбционном слое в линейных координатах уравнения Лэнгмюра. Там же изображена изотерма адсорбции на однородной

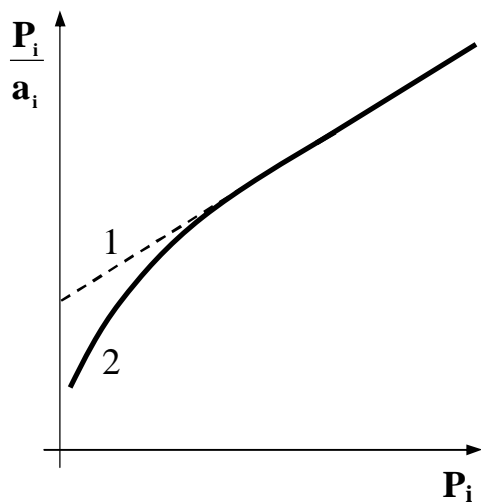


Рис.33. Изотермы адсорбции в идеальном – 1 и реальном – 2 адсорбционных слоях в линейных координатах уравнения Лэнгмюра

поверхности с теплотой адсорбции, равной теплоте адсорбции в реальном адсорбционном слое при постоянном вкладе латеральных взаимодействий при высоких степенях заполнения поверхности.

Данные рис.33 свидетельствуют о том, что в реальном адсорбционном слое зависимость величин адсорбции от давления в координатах уравнения (191) становится нелинейной, что делает невозможным точное и корректное определение термодинамических характеристик адсорбционных равновесий из данных эксперимента.

При несомненной наглядности и простоте, подход Н.И.Кобозева не предлагает метода раскрытия вида функции  $y(q)$ , которая учитывает вклад латеральных взаимодействий в энергии адсорбционной связи, что существенно усложняет разработку термодинамических моделей процессов адсорбции на твердых поверхностях и вывод общих уравнений изотерм адсорбции в реальных адсорбционных слоях.

Возможность учета ближних латеральных взаимодействий при термодинамическом описании адсорбционных равновесий в реальных поверхностных обоснована *Р. Фаулером* и *Э.А. Гуггенгеймом*.

В подходе Фаулера и Гуггенгейма методами статистической термодинамики рассчитаны энергии взаимодействия активного центра поверхности и  $z$  ближайших соседей с учетом парных латеральных взаимодействий с постоянной энергией  $E_l$ . Было установлено, что в результате латеральных взаимодействий дифференциальная энергия адсорбции изменяется на величину, равную  $zE_l q_i$ . Результаты расчетов позволили раскрыть вид функции  $y(q)$  уравнения (201) и получить выражение для вычисления константы адсорбционного равновесия в реальном адсорбционном слое:

$$b_i = b_0 \exp\left\{-\frac{D_a H(0) - zE_l \times q_i}{RT}\right\} = b_1 \exp(bq_i) \quad (204)$$

В (204):  $b_1$  – адсорбционный коэффициент Лэнгмюра, соответствующий начальной теплоте адсорбции  $D_a H(0)$ ;  $b$  – константа латеральных взаимодействий.

Значения констант латеральных взаимодействий положительны, если между молекулами адсорбата в поверхностном слое преобладает притяжение, и отрицательны, если основной вклад в энергию взаимодействий адсорбат–адсорбат вносит отталкивание, возникающее в результате снижения адсорбционных потенциалов активных центров межфазной поверхности.

Уравнения (202)÷(204) показывают, что для описания адсорбционных равновесий в реальных адсорбционных слоях можно использовать изотермы Лэнгмюровского типа, адсорбционные коэффициенты которых сложным образом зависят от степени заполнения поверхности. В частности, уравнение изотермы (191) с учетом равенства (204) может быть записано в виде:

$$b_1 \exp(bq_i) \times P_i = \frac{q_i}{1 - q_i} \quad (205)$$

Выражение (205) может быть преобразовано в *изотерму Фаулера*:

$$b_1 \times P_i = \frac{q_i}{1 - q_i} \exp(-bq_i) \quad (206)$$

Изотерма Фаулера находит достаточно широкое применение при описании закономерностей адсорбции на поверхности твердых адсорбентов.

Таким образом, основой для получения уравнений изотерм мономолекулярной адсорбции в реальных адсорбционных слоях могут служить зависимости теплот адсорбции от степени заполнения поверхности, отражающие характер взаимодействий адсорбат–адсорбат в поверхностном слое.

Другое направление в разработке методов описания закономерностей адсорбции на поверхности твердых адсорбентов предложено *В. С. Гаркинсом* и *Г. Юром*. В основу данного направления положено использование фундаментального уравнения Гиббса и уравнений состояния поверхностных слоев.

В.С. Гаркинс и Г. Юра доказали, что существует аналогия между *состоянием диспергированных веществ в поверхностных слоях твердых адсорбентов и двухмерных поверхностных пленках*. Данный вывод был сделан на основании

анализа диаграмм состояния поверхностных слоев, построенных из экспериментальных изотерм адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах.

Для получения диаграмм состояния адсорбированных веществ на поверхности твердых адсорбентов используется следующий подход.

Как следует из теории, изложенной в разделе 2.2, состояние веществ в поверхностных пленках описывают кривые сжатия, или зависимости двумерного поверхностного давления  $p$  от мольной площади  $s_m$ .

Кривые сжатия могут быть получены из экспериментальных изотерм адсорбции следующим образом. По физическому смыслу мольная площадь, занимаемая адсорбентом в поверхностном слое, обратно пропорциональна величине полной адсорбции, отнесенной к межфазной поверхности, т.е.:

$$s_m = \frac{1}{a_i} = \frac{S_{yd}}{n_i^v} @ \frac{1}{G_i} @ \frac{S_{yd}}{n_i^s} \quad (207)$$

где  $S_{yd}$  – удельная поверхность твердого адсорбента.

Равенства (207) предусматривают близость значений полной и избыточной адсорбции, т.е. справедливы для мономолекулярных адсорбционных слоев. Значение двумерного поверхностного давления адсорбата  $p$  при заданной мольной площади можно найти из *интеграла Гиббса* – уравнение (143), который целесообразно записать в виде (208):

$$p = RT \int_0^{P_s} \frac{1}{G_i} d \ln P_i = RT \int_0^{P_s} \frac{1}{s_m} d \ln P_i \quad (208)$$

Рассчитывая из результатов адсорбционных измерений по уравнению (207) мольные площади адсорбата  $s_m$ , а по выражению (208) – соответствующие им двумерные поверхностные давления  $p$ , можно построить кривые сжатия поверхностного слоя. Значения  $p$  находят численным интегрированием экспериментальных изотерм в заданном интервале равновесных давлений. Математической обработкой полученной кривой сжатия можно получить двумерное уравнение состояния поверхностного слоя.

Расчеты В.С. Гаркинса и Г. Юра подтвердили, что на кривых сжатия адсорбционных слоев твердых адсорбентов четко выделяются области, аналогичные по свойствам растянутым и конденсированным пленкам адсорбированных веществ. В отличие от двумерных пленок на поверхности жидкостей, диаграммы состояния адсорбата на твердых поверхностях в области конденсированных пленок характеризовались заметным наклоном, обусловленным упругими свойствами реальных адсорбционных слоев.

Таким образом, результаты исследований закономерностей адсорбции доказали *подобие* физико–химических свойств поверхностных слоев и двумерных пленок на поверхности жидкостей. По физической сущности состояние адсорбированных веществ можно отождествить с состоянием реальных двумерных газов, которые при некоторых равновесных давлениях в результате двумерного фазового перехода сжимаются в плотный монослой. Поэтому при опи-

сании закономерностей процессов адсорбции на поверхности твердых адсорбентов можно использовать двухмерные аналоги известных уравнений состояния реальных газов в объемных трехмерных системах.

Выражения (207) и (208) позволяют как построить диаграммы состояния поверхностных слоев твердых адсорбентов, так и вывести аналитические уравнения изотерм адсорбции. При дифференцировании интеграла Гиббса (208) легко получить выражение (209):

$$d \ln P_i = \frac{s_m ds_m}{RT} \times \frac{dp}{ds_m} \quad (209)$$

Выражая производную  $dp/ds_m$  из двухмерного уравнения состояния поверхностного слоя и интегрируя выражение (209), можно получить аналитическое уравнение изотермы адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах.

Подход В.С. Гаркинса и Г. Юра строго обоснован термодинамически, достаточно прост и позволяет получать физически обоснованные уравнения изотерм, которые точно соответствуют результатам, полученным в адсорбционном эксперименте, что определяет его несомненные достоинства в решении проблемы описания закономерностей адсорбции на твердых поверхностях.

#### 4.5.2. Уравнения состояния поверхностного слоя и изотермы мономолекулярной адсорбции

Рассмотрим вывод изотерм адсорбции, отвечающим наиболее известным уравнениям состояния идеальных и реальных газов в мономолекулярных адсорбционных слоях, для которых соблюдается условие близости величин полной и избыточной адсорбции адсорбированных веществ.

##### 1. Идеальный поверхностный слой.

Состояние адсорбированных веществ в идеальном поверхностном слое описывается двухмерным аналогом уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$ps_m = RT \quad (210)$$

Из уравнения (210) можно получить производную выражения (209):

$$\frac{dp}{ds_m} = - \frac{RT}{s_m^2} \quad (211)$$

С учетом (211), уравнение (209) можно записать в виде:

$$d \ln P_i = - \frac{ds_m}{s_m} \quad (212)$$

Интегрированием равенства (212) легко получить соотношение (213):

$$\ln P_i = - \ln s_m + \text{const} \quad (213)$$

где **const** – постоянная интегрирования.

Потенцируя выражение (213) и переходя от молярной площади  $s_m$  к величине адсорбции  $a_i$ , можно получить уравнение изотермы адсорбции:

$$a_i = H_i P_i \quad (214)$$

где  $H_i$  – константа адсорбционного равновесия.



Уравнение (214) аналогично известной *изотерме Генри*.

Согласно теории поверхностных пленок, двухмерное уравнение Менделеева-Клапейрона описывает состояние диспергированных веществ в области низких поверхностных давлений, что по физическому смыслу соответствует области Генри изотерм адсорбции на твердых поверхностях. Поэтому согласование уравнение Менделеева-Клапейрона и изотермы Генри полностью соответствует фундаментальным положениям теории адсорбции.

## 2. Учет размеров реальных молекул адсорбата. Уравнение состояния, отвечающее изотерме Лэнгмюра.

Состояние адсорбата в реальных поверхностных слоях на энергетически однородных поверхностях, в которых мономолекулярные слои формируются из молекул адсорбирующихся веществ конечных размеров и отсутствуют межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбат, может быть описано двухмерным аналогом известного *уравнения состояния Фольмера*:

$$p(s_m - s_m^0) = RT \quad (215)$$

где  $s_m^0 = 1/a_m$  – площадь, занимаемая одним молекул адсорбата в плотноупакованном монослое межфазной поверхности.

На таких поверхностных слоях теплоты адсорбции не зависят от количества адсорбированного вещества и степени заполнения поверхности.

Из уравнения состояния (215) можно получить производную поверхностного давления по молярной площади  $dp/ds_m$  выражения (209):

$$\frac{dp}{ds_m} = - \frac{RT}{(s_m - s_m^0)^2} \quad (216)$$

Тогда:

$$d \ln P_i = - \frac{s_m ds_m}{(s_m - s_m^0)^2} = - \frac{ds_m}{s_m - s_m^0} + \frac{s_m^0 ds_m}{(s_m - s_m^0)^2} \quad (217)$$

Интегрирование выражения (217) дает уравнение (218):

$$\ln P_i = \frac{s_m}{s_m - s_m^0} - \ln(s_m - s_m^0) + \text{const} \quad (218)$$

Переходя от молярных площадей  $s_m$  к величинам адсорбции  $a_i$ , можно получить выражение (219):

$$\ln P_i = \frac{a_i}{a_m - a_i} + \ln \frac{a_m a_i}{a_m - a_i} + \text{const} \quad (219)$$

Значение постоянной интегрирования уравнения (219) можно найти из второго условия термодинамической корректности адсорбционных моделей: в области низких давлений при  $P_i \rightarrow 0$  изотерма должна преобразовываться в изотерму Генри. Из данного условия следует, что

$$\text{const} = - \ln(H_i + 1) \quad (220)$$

где  $H_i$  – константа Генри процесса адсорбции.

Потенцируя выражение (219) с использованием краевого соотношения (220) и выразив величины адсорбции  $a_i$  через степени заполнения поверхности

$q_i$ , можно получить уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции, учитывающее реальные размеры молекул адсорбата:

$$k_i P_i = \frac{q_i}{1 - q_i} \exp \left( \frac{a_m q_i}{1 - q_i} \right) \quad (221)$$

Константа адсорбционного равновесия  $k_i$  уравнения (221) определяется значениями теплот адсорбции и по физическому смыслу совпадает с адсорбционным коэффициентом изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра.

Изотерма (221) при обработке данных адсорбционных измерений дает результаты, аналогичные изотерме Лэнгмюра. Очевидно, это вызвано сходством уравнений состояния Фольмера и идеального адсорбционного слоя.

Теория идеальных газов не дает такого уравнения состояния, двумерный аналог которого отвечал бы допущениям идеального адсорбционного слоя. Поэтому такое уравнение состояния целесообразно получить с использованием подхода В.С. Гаркинса и Г. Юра в сочетании с интегралом Гиббса.

Сочетанием интеграла Гиббса в форме (208) и изотермы мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра легко получить соотношения (222):

$$p = RT \int_0^{P_i} \frac{1}{G_i} d \ln P_i = RT \int_0^{P_i} \frac{a_m b_i P_i}{1 + b_i P_i} \times \frac{dP_i}{P_i} \quad (222)$$

При интегрировании выражения (222) получается уравнение (223):

$$p = a_m RT \ln(1 + b_i P_i) = a_m RT \ln \frac{a_m}{a_m - a_i} \quad (223)$$

Уравнение состояния идеального адсорбционного слоя получается введением в выражение (223) значений мольных площадей адсорбата  $s_m$ :

$$p s_m^o \ln \frac{s_m}{s_m - s_m^o} = RT \quad (224)$$

Преобразуем уравнение состояния (224).

Логарифм левой части выражения (224) можно разложить в ряд Тейлора. Если ограничиться первым слагаемым ряда, что справедливо при соблюдении условия  $s_m \gg s_m^o$ , то уравнение (224) преобразуется к виду:

$$p s_m^o \frac{a_m s_m - s_m^o}{s_m^o} = p(s_m - s_m^o) = RT \quad (225)$$

Вид преобразованного уравнения состояния (225) для идеального адсорбционного слоя полностью совпадает с уравнением Фольмера, что связано с определенной аналогией применяемых модельных подходов: конечным размером молекул вещества и известной емкостью плотноупакованного монослоя.

Таким образом, результаты описания закономерностей процессов мономолекулярной адсорбции с использованием уравнения состояния, которое учитывает размеры молекул адсорбирующихся веществ, обосновывают возможность применения изотерм Лэнгмюровского типа для описания адсорбционных равновесий в реальных поверхностных слоях.

### 3. Реальная адсорбционная фаза.

Закономерности формирования реальных адсорбционных фаз даже на энергетически однородной поверхности определяются физико-химическими свойствами адсорбирующихся веществ, молекулы которых имеют конечные размеры и способны к межмолекулярным взаимодействиям адсорбат–адсорбат. Поэтому состояние адсорбата в реальных адсорбционных фазах может быть описано двухмерным аналогом уравнения состояния Ван-дер-Ваальса:

$$\frac{a}{\epsilon} p + \frac{a_{mv}}{s_m^2} (s_m - s_m^o) = RT \quad (226)$$

где  $a_{mv}$  – константа межмолекулярных взаимодействий;  $s_m^o$  – площадь, занимаемая одним молекул адсорбата в плотноупакованном монослое межфазной поверхности.

Для получения изотермы адсорбции в реальной адсорбционной фазе проведем преобразования уравнения (209) с использованием уравнения состояния (226) методом, приведенным в предыдущем разделе.

$$\frac{dp}{ds_m} = - \frac{RT}{(s_m - s_m^o)^2} + \frac{2a_{mv}}{s_m^3} \quad (227)$$

$$d \ln P_i = - \frac{s_m ds_m}{(s_m - s_m^o)^2} + \frac{2a_{mv}}{RT} \times \frac{ds_m}{s_m^2} = - \frac{ds_m}{s_m - s_m^o} + \frac{s_m^o ds_m}{(s_m - s_m^o)^2} + \frac{2a_{mv}}{RT} \times \frac{ds_m}{s_m^2} \quad (228)$$

$$\ln P_i = \frac{s_m}{s_m - s_m^o} - \ln(s_m - s_m^o) - \frac{2a_{mv}}{RT} \times \frac{1}{s_m} + \text{const} \quad (229)$$

$$\ln P_i = \frac{a_i}{a_m - a_i} + \ln \frac{a_m a_i}{\epsilon a_m - a_i} - \frac{2a_{mv}}{RT} a_i + \text{const} \quad (230)$$

Так же, как и для изотермы (221), константа интегрирования, найденная из краевого условия, будет связана с константой Генри процесса адсорбции  $H_i$  в области низких степеней заполнения поверхности:

$$\text{const} = - \ln(H_i + 1) \quad (231)$$

Потенцируя выражение (230) с учетом (231) и выразив величины адсорбции  $a_i$  через степени заполнения поверхности  $q_i$ , можно получить уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции в реальной адсорбционной фазе:

$$k_a P_i = \frac{q_i}{1 - q_i} \exp \frac{a}{\epsilon} \frac{q_i}{1 - q_i} - \frac{2a_{mv}}{RT} \exp(-k_{tc} q_i) \quad (232)$$

Уравнение (232) впервые было предложено Т. Хиллом и Я. де Буром и называется *изотермой Хилла-де Бура*.

Изотерма *Хилла-де Бура* описывает процессы адсорбции в реальных поверхностных слоях, в которых возможны межмолекулярные взаимодействия адсорбат–адсорбат. Состояние адсорбата в адсорбционной фазе описывают константа адсорбционного равновесия  $k_a$ , которая характеризует взаимодействие адсорбата с активными центрами поверхности и по физическому смыслу совпадает с адсорбционным коэффициентом Лэнгмюра, и константа  $k_{tc}$ , которая

называется *константой тангенциальной когезии* и учитывает интенсивность межмолекулярных взаимодействий адсорбат–адсорбат в поверхностном слое.

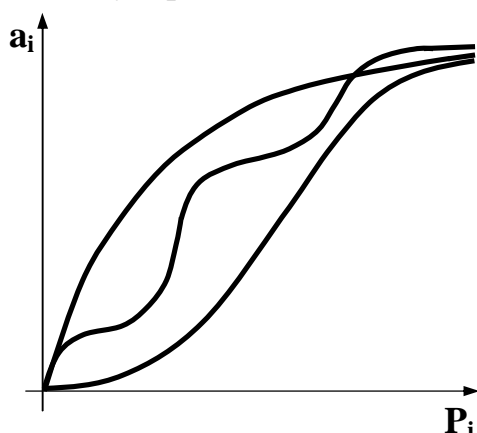


Рис.34. Различные виды изотерм адсорбции на твердых поверхностях, рассчитанные на основе изотермы Хилла–де Бура

Величина  $k_{tc}$  определяется константой  $a_{mv}$  уравнения состояния Ван-дер-Ваальса:

$$k_{tc} = \frac{2a_{mv}}{RT} \times \frac{1}{a_m} \quad (233)$$

В качестве примера на рис.34 приведены изотермы адсорбции, рассчитанные из уравнения (232) при различных значениях констант  $k_a$  и  $k_{tc}$ .

Как следует из сравнения зависимостей рис.25 и рис.34, уравнение (232) хорошо воспроизводит форму характерных изотерм адсорбции на твердых поверхностях, что доказывает возможность широкого использования изотермы Хилла–де Бура для описания закономерностей мономолекулярной адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах.

Однако, практическое применение изотермы Хилла–де Бура затруднено сложностью определения констант адсорбционных равновесий из данных эксперимента, что вызвано невозможностью линеаризации уравнения (232). Решение этой проблемы возможно при проведении расчетов с использованием методов и программ многопараметровой оптимизации.

#### 4. Уравнение состояния и изотерма адсорбции В.С. Гаркинса и Г. Юра.

Двухмерные аналоги уравнений Менделеева-Клапейрона, Фольмера и Ван-дер-Ваальса описывают состояние адсорбата в поверхностных слоях, структура которых отвечает газовым и растянутым поверхностным пленкам. В области существования адсорбционных фаз, отвечающих конденсированным пленкам, свойства поверхностных слоев твердых адсорбентов наиболее точно отражает уравнение состояния Гаркинса–Юра.

Уравнение состояния Гаркинса-Юра записывается в виде:

$$p = b - as_m \quad (234)$$

где  $a$  и  $b$  – константы уравнения состояния.

Из уравнения (234) следует, что двухмерное поверхностное давление линейно возрастает при уменьшении молярной площади, т.е. с ростом количества адсорбированного вещества в поверхностном слое. По физическому смыслу константа  $a$  совпадает с коэффициентом изотермической сжимаемости поверхностной пленки и может быть найдена из выражения:

$$\frac{1}{a} = -\frac{1}{c} \frac{\partial s_m}{\partial p} \quad (235)$$

Используя равенство (235), можно получить аналитическое уравнение изотермы адсорбции, соответствующее уравнению состояния Гаркинса-Юра.

Если выразить производную  $dp/ds_m$  уравнения состояния из выражения (235), то уравнение (209) запишется в виде:

$$d \ln P_i = - \frac{a s_m ds_m}{RT} \quad (236)$$

Интегрирование выражения (236) позволяет получить уравнение (237):

$$\ln P_i = - \frac{a}{2RT} s_m^2 + \text{const} \quad (237)$$

При переходе от мольных площадей  $s_m$  к величинам адсорбции  $a_i$  выражение (237) преобразуется к виду (238):

$$\ln P_i = \text{const} - \frac{a}{2RT} \times \frac{1}{a_i^2} \quad (238)$$

Значения постоянной интегрирования в уравнении (238) зависят от емкости монослоя поверхности твердого адсорбента  $a_m$  и давления насыщенных паров адсорбата при температуре эксперимента  $P_s$ , т.е. определяются свойствами конденсированной фазы адсорбата в поверхностном слое.

Если обозначить постоянную интегрирования выражения (238) через  $B$ , то аналитическое уравнение изотермы Гаркинса-Юра запишется в виде:

$$\ln P_i = B - \frac{k_a}{a_i^2} \quad (239)$$

где  $k_a$  – константа адсорбционного равновесия, определяемая уравнением:

$$k_a = \frac{a}{2RT} \quad (240)$$

Расчеты с использованием экспериментальных изотерм адсорбции паров на твердых адсорбентах показали, что изотерма Гаркинса-Юра хорошо описывает адсорбционные равновесия в поверхностных слоях различной химической природы. Основное ограничение в практическом использовании данной изотермы связано с тем, что условия возникновения конденсированных пленок на твердых адсорбентах зависят от природы адсорбата, а области существования пленок ограничены пределами  $P_i/P_s$  от 0,2 до 0,4.

Проведенный выше анализ свидетельствует о том, что подходы к описанию адсорбционных равновесий на поверхности реальных твердых тел, основанные на использовании двухмерных аналогов уравнений состояния, позволяют разработать надежные и термодинамически корректные модели процессов адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах, которые учитывают структуру и свойства образующихся поверхностных слоев.

#### 4.5.3. Основы теории адсорбции на неоднородных поверхностях

Процессы получения твердых адсорбентов методами диспергирования и конденсации всегда сопровождаются возникновением *поверхностных дислокаций*, или *дефектов*, связанных с деформацией структуры твердых тел в поверхностном слое. К дислокациям относятся грани различной кристаллографической ориентации, неоднородные по химическому составу поверхностные образо-

вания, структурные разрывы, изломы, выступы, впадины и пр., которые имеют геометрические размеры, сравнимые с размерами атомов и молекул. Дислокации существуют даже на поверхности монокристаллов. К наиболее простым дислокациям относят дефекты Френкеля и Шоттки. *Дефекты Френкеля* образуются в результате внедрения избытка молекул или атомов твердого тела в равновесные поверхностные структуры, а *дефекты Шоттки* возникают вследствие образования свободных вакансий в поверхностных кристаллах. Основная причина возникновения дислокаций заключается в том, что деформация элементов структуры поверхностного слоя самопроизвольно снижает избыточную энергию межфазной поверхности [6]. Именно поверхностные дислокации и дефекты выступают чаще всего в качестве активных центров, на которых протекают процессы адсорбции.

Дислокации имеют характерные энергетические свойства и могут оказывать возмущающее воздействие на другие структурные элементы границы раздела фаз, изменяя адсорбционную способность активных центров поверхности. Зависимость адсорбционных свойств активных центров от степени заполнения определяет *неоднородность поверхности* твердых тел. Наиболее наглядно эффекты неоднородности проявляются в изменении энергии адсорбционной связи с ростом количества адсорбированного вещества. Такие зависимости характеризуют *энергетическую неоднородность* активных центров поверхности адсорбента. Энергетическая неоднородность считается отличительной особенностью поверхности твердых тел.

В теории адсорбции основной количественной характеристикой энергии адсорбционных взаимодействий служат теплоты адсорбции и их зависимости от степени заполнения поверхности. Поэтому подавляющее большинство теорий адсорбции на неоднородных поверхностях базируются на экспериментальных данных по тепловым эффектам процессов адсорбции.

Общий теоретический подход к описанию процессов адсорбции на неоднородных поверхностях был сформулирован С.З. Рогинским.

Рассмотрим закономерности процесса адсорбции газообразного адсорбата на поверхности твердого адсорбента с известным типом энергетической неоднородности, который отвечает экспериментальной зависимости теплоты адсорбции от количества адсорбированного вещества.

Пусть все активные центры неоднородной поверхности можно условно разделить на  $n$  независимых типов, различающихся по структуре и физико-химическим свойствам, адсорбционную способность которых определяет их поверхностная концентрация и энергия адсорбционных взаимодействий, связанная с теплотой адсорбции адсорбата  $D_a H_i$ . Сумма поверхностных концентраций всех типов центров равна емкости монослоя поверхности, а численные соотношения величин и теплот адсорбции на центрах каждого типа определяют вид *энергетического спектра поверхности*, т.е. зависимости теплот адсорбции  $D_a H(q)$  от количества адсорбированного вещества.

Принятые допущения позволяют описать адсорбцию адсорбата на цент-

рах  $i$ -того типа *локальной изотермой адсорбции*  $q_i(P_i, D_a H_i)$ . Форма записи локальной изотермы подчеркивает, что степень заполнения центров зависит от равновесных давлений адсорбата  $P_i$  и связана с теплотами адсорбции  $D_a H_i$ . Если активные центры  $i$ -того типа энергетически однородны, то в качестве локальной изотермы можно использовать изотерму Лэнгмюра, которую с учетом (192), (200) следует записать в виде:

$$q_i(P_i, D_a H_i) = \frac{b_i P_i}{1 + b_i P_i} = \frac{b_{oi} \exp\left\{\frac{D_a H_i}{RT} - \frac{\bar{S}_i}{R}\right\} P_i}{1 + b_{oi} \exp\left\{\frac{D_a H_i}{RT} - \frac{\bar{S}_i}{R}\right\} P_i} \quad (241)$$

где  $b_{oi}$ — предэкспоненциальный множитель, связанный с энтропией адсорбции адсорбата.

Используя принцип независимости, степень заполнения неоднородной поверхности  $q(P_i)$  при равновесном давлении адсорбата  $P_i$  и заданной температуре можно рассчитать суммированием локальных изотерм адсорбции  $q_i(P_i, D_a H_i)$  по всем типам активных центров:

$$q(P_i) = \sum_{i=1}^n q_i(P_i, D_a H_i) \quad (242)$$

Если локальная изотерма отвечает уравнению Лэнгмюра, то уравнение (242) преобразуется к виду (243):

$$q(P_i) = \sum_{i=1}^n \frac{b_i P_i}{1 + b_i P_i} = \sum_{i=1}^n \frac{b_{oi} \exp\left\{\frac{D_a H_i}{RT} - \frac{\bar{S}_i}{R}\right\} P_i}{1 + b_{oi} \exp\left\{\frac{D_a H_i}{RT} - \frac{\bar{S}_i}{R}\right\} P_i} \quad (243)$$

Выражения (242) и (243) представляют собой *изотермы мономолекулярной адсорбции на неоднородных поверхностях*. Изотермы (242), (243) могут быть использованы для описания адсорбционных равновесий на поверхности с любым типом энергетической неоднородности. Такой обобщающий подход к рассмотрению закономерностей адсорбции на неоднородных поверхностях был предложен еще Лэнгмюром и в настоящее время находит применение в теории адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел.

Изотермы (242), (243) описывают процессы адсорбции на поверхности с ограниченным числом типов активных центров, которая называется *поверхностью с дискретной неоднородностью*, и могут быть использованы для твердых поверхностей как с *дискретным*, так и *непрерывным энергетическим спектром*. Пример зависимости теплот адсорбции  $D_a H(q)$  от количества адсорбированного вещества  $a_i$  на дискретно неоднородной поверхности в случае резких различий значений адсорбционных коэффициентов  $b_i$  и теплот  $D_a H_i$  активных центров приведен на рис.22 а). По физической сущности изотермы (242), (243) наиболее полно соответствуют физико-химическим свойствам поверхностей реальных твердых адсорбентов.

Однако, расчеты процессов адсорбции на межфазных поверхностях с непрерывными энергетическими спектрами по уравнениям (242), (243) весьма

сложны, что связано с неопределенностью количества типов независимых активных центров и значительным числом параметров, характеризующих адсорбционное равновесие. К примеру, для  $n$  типов активных центров число таких параметров будет составлять  $2n+1$ . Поэтому для получения уравнений изотерм адсорбции на неоднородных поверхностях в теории адсорбции применяется специальный подход, основанный на замене операции *суммирования*, использованный при выводе уравнений (242), (243), на *интегрирование*, что для непрерывного энергетического спектра поверхности вполне математически корректно.

Однако интегрирование сложных многопараметровых функций достаточно часто осложняет выбор переменной интегрирования. Выбор в качестве переменных равновесных давлений адсорбата или величин адсорбции сопровождается усложнением вида исходных уравнений и повышением неопределенности их аналитического решения. Поэтому С.З.Рогинским в качестве переменных при интегрировании изотерм (242), (243) было предложено использовать тепловые эффекты процессов адсорбции.

Количественно вклад дифференциальной теплоты  $D_a H(q)$  в величины адсорбции адсорбата на неоднородной поверхности можно описать с помощью функций распределения количеств адсорбированных веществ по теплотам адсорбции  $r(D_a H(q))$ , которые определяются соотношениями (244):

$$r(D_a H(q)) = \frac{dq_i}{d(D_a H(q))} = \frac{1}{a_m} \frac{da_i}{d(D_a H(q))} \quad (244)$$

Аналитический вид функций распределения  $r(D_a H(q))$  может быть установлен математической обработкой экспериментально полученных зависимостей теплот адсорбции от степени заполнения поверхности.

Замена суммирования в выражении изотермы адсорбции на неоднородной поверхности (242) на интегрирование с введением под знак интеграла функции распределения  $r(D_a H(q))$  позволяет получить уравнение (245):

$$q(P_i) = \int_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\max}} q_i(P_i, D_a H_i) \cdot r(D_a H(q)) d(D_a H(q)) \quad (245)$$

где  $D_a H_{\min}$  и  $D_a H_{\max}$  – минимальные и максимальные значения теплот адсорбции адсорбата на твердой поверхности.

В случае, если локальная изотерма адсорбции на центрах  $i$ -того типа отвечает изотерме Лэнгмюра, выражение (245) преобразуется к виду:

$$q(P_i) = \int_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\max}} \frac{b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT}\right\} \frac{\partial P_i}{\partial P_i}}{1 + b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT}\right\} \frac{\partial P_i}{\partial P_i}} r(D_a H(q)) d(D_a H(q)) \quad (246)$$

Уравнения (245) и (246) описывают адсорбционные равновесия на неоднородных поверхностях с энергетическим спектром, соответствующим задан-



ной функции распределения, вид которой остается неизменным во всем интервале степеней заполнения. При выводе уравнения изотермы (246) принято, что значения предэкспоненциальных множителей  $b_{oi}$ , значения которых связаны со стандартными изменениями энтропии адсорбции, одинаковы для всех  $n$  типов активных центров поверхности.

Изменение вида функции распределения  $r(D_a H(q))$  с ростом степени заполнения требует введения в уравнения (245), (246) нормирующего множителя. Такой нормирующий множитель можно записать в виде:

$$\int_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\max}} r(D_a H(q)) d(D_a H(q))$$

где  $q_{\min}$  и  $q_{\max}$  – минимальная и максимальная степени заполнения, при которых вид функции распределения остается постоянным.

Если вид функции распределения остается постоянным во всем интервале степеней заполнения, то нормирующий множитель равен единице.

С учетом нормирующих множителей, уравнения (245) и (246) следует записать в виде:

$$q(P_i) = \frac{\int_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\max}} q_i(P_i, D_a H_i) \times r(D_a H(q)) d(D_a H(q))}{\int_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\max}} r(D_a H(q)) d(D_a H(q))} \quad (247)$$

$$q(P_i) = \frac{\int_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\max}} \frac{b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT} - \frac{\Delta P_i}{\sigma}\right\}}{1 + b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT} - \frac{\Delta P_i}{\sigma}\right\}} r(D_a H(q)) d(D_a H(q))}{\int_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\max}} r(D_a H(q)) d(D_a H(q))} \quad (248)$$

Уравнения (245)÷(248) называются *интегральными уравнениями изотерм адсорбции на энергетически неоднородных поверхностях*. Если корректно выбрать выражение для локальной изотермы адсорбции  $q_i(P_i, D_a H_i)$  и раскрыть вид функции распределения  $r(D_a H(q))$ , соответствующей энергетическому спектру реальной поверхности, то интегрированием выражений (245)÷ (248) можно получить аналитическое уравнение изотермы адсорбции.

Функции распределения количеств адсорбированных веществ по теплотам адсорбции для твердых адсорбентов описывают различные аналитические уравнения. В качестве примера на рис.35 приведены функции распределения  $r(D_a H(q))$  для поверхностей с равномерной, линейной и экспоненциальной не-

однородностью, соответствующие зависимостям рис. 23.

Как следует из рис. 23, 35, к *равномерно неоднородным* относятся поверхности с линейной зависимостью теплот адсорбции от степени заполнения и постоянным значением функции распределения:

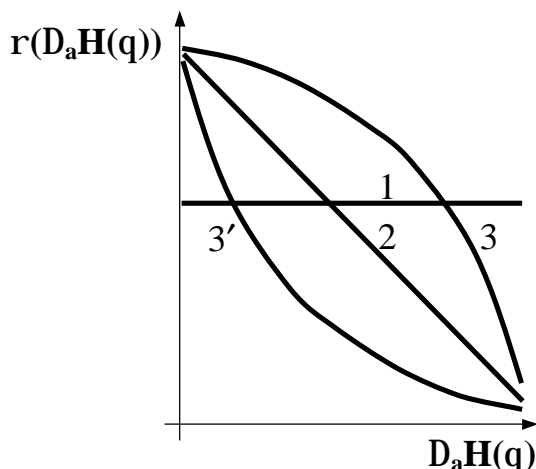


Рис.35. Функции распределения для равномерно – 1, линейно – 2 и экспоненциально – 3 неоднородных поверхностей

$$r(D_a H(q)) = a \quad (249)$$

Поверхности с *линейной* и *экспоненциальной* неоднородностями соответствуют нелинейным зависимостям теплот адсорбции от степени заполнения, а их функции распределения описываются уравнениями (250), (251):

$$r(D_a H(q)) = b D_a H(q) + g \quad (250)$$

$$r(D_a H(q)) = p \exp(q D_a H(q)) \quad (251)$$

Численные значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $g$ ,  $p$  и  $q$  уравнений (249)–(251)

или им аналогичных могут быть найдены обработкой экспериментальных зависимостей теплот адсорбции от степени заполнения поверхности. Нужно отметить, что поверхности с дискретной, равномерной, линейной и экспоненциальной неоднородностью наиболее часто встречаются в практике адсорбционных и калориметрических измерений.

Для иллюстрации подходов к практическому использованию интегрального уравнения изотермы адсорбции рассмотрим его решение для поверхности с равномерной неоднородностью.

Пусть адсорбционные равновесия на всех типах активных центров неоднородной поверхности описывает локальная изотерма Лэнгмюра, а функция распределения во всем интервале степеней заполнения постоянна и отвечает выражению (249). Тогда интегральное уравнение изотермы (246) для равномерно неоднородной поверхности можно записать в виде:

$$q(P_i) = RT \int_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\max}} \frac{b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT}\right\} d\zeta}{1 + b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT}\right\}} a \times d\zeta \frac{D_a H(q)}{RT} \quad (252)$$

Интегрированием выражения (252) легко получить уравнение изотермы адсорбции на равномерно неоднородной поверхности:

$$q(P_i) = aRT \ln \left| \frac{1 + b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT}\right\}}{1 + b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H_{\min}}{RT}\right\}} \right| = aRT \ln \frac{1 + b_{\max} P_i}{1 + b_{\min} P_i} \quad (253)$$

где  $b_{\max}$  и  $b_{\min}$  – максимальный и минимальный адсорбционные коэффициенты адсорбата, определяемые минимальным и максимальным значениями теплот адсорбции.

Если в некоторой области равновесных давлений адсорбата соблюдаются условия  $b_{\min} P_i \ll 1$ ;  $b_{\max} P_i \gg 1$ , то уравнение (253) преобразуется к виду:

$$q(P_i) = aRT \ln b_{\max} P_i = \frac{RT}{f_a} \ln b_{\max} P_i \quad (254)$$

где  $f_a$  – фактор неоднородности поверхности, определяемый интервалом изменения теплот адсорбции.

Уравнения (253), (254) называются изотермами М.И. Темкина.

Как следует из уравнения (254), изотермы адсорбции на равномерно неоднородной поверхности линеаризуются в полулогарифмических координатах, что дает возможность рассчитать фактор неоднородности поверхности  $f_a$  и значение максимального адсорбционного коэффициента  $b_{\max}$ . Однако полученные экспериментально изотермы адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах в

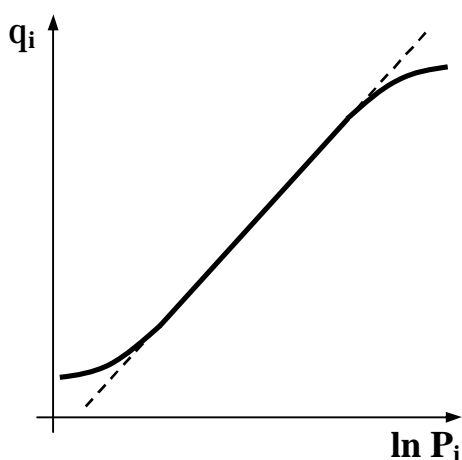


Рис.36. Изотерма адсорбции на равномерно неоднородной поверхности в линейных координатах уравнения Темкина

полулогарифмических координатах чаще всего имеют вид, приведенный на рис.36.

Рис.36 иллюстрирует положение о том, что изотерма Темкина наиболее хорошо описывает адсорбционные равновесия лишь при средних степенях заполнения поверхности: в интервалах  $q_i$  от  $0,15 \div 0,2$  до  $0,8 \div 0,85$ . Отклонение от линейной зависимости в области низких давлений адсорбата связано с малой величиной произведения  $b_{\max} P_i$  в числителе уравнения (253), а при высоких давлениях – с несоблюдением условия  $b_{\min} P_i \ll 1$ . Также при низких давлениях на реальных поверхностях часто

нарушается условие линейности зависимостей теплот адсорбции от степени заполнения, т.е. изменяется вид функции распределения.

Уравнения (252)÷(254) иллюстрируют основные подходы к решению интегрального уравнения адсорбции для заданного вида функции распределения. Однако, интеграл в интегральных уравнениях адсорбции (245)÷(248) может быть взят в элементарных функциях далеко не для каждой локальной изотермы адсорбции и функции распределения. Так, даже для поверхностей с линейной и экспоненциальной неоднородностью точное решение уравнений (245)÷(248) уже становится невозможным. Поэтому большое внимание в теории адсорбции на неоднородных поверхностях уделяется разработке *методов приближенного решения* интегральных уравнений адсорбции.

Один из подходов к приближенному решению интегральных уравнений изотерм адсорбции изложен в монографии [1]. Подход основан на подборе такого вида локальной изотермы, подстановка которой в выражения (245), (247) дает возможность найти вид функции распределения, наиболее точно соответствующей экспериментальной изотерме адсорбции. Однако, такие расчеты достаточно часто связаны с определенными математическими сложностями, ко-

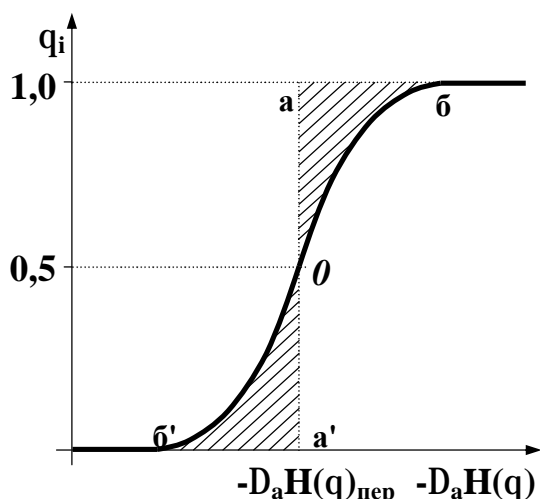


Рис.37. К решению интегрального уравнения для локальной изотермы Лэнгмюра иллюстрирует рис.37. тодом Рогинского–Зельдовича

торые возникают при обработке данных реального адсорбционного эксперимента. Поэтому наибольший практический интерес представляет метод приближенного решения интегральных уравнений изотерм адсорбции, предложенный С.З.Рогинским и Я.Б.Зельдовичем.

Рассмотрим зависимость функции  $q_i(P_i, D_a H_i)$ , соответствующей локальной изотерме адсорбции, от теплоты адсорбции адсорбата  $D_a H(q)$ . Подобную зависимость

Из рис.37 следует, что кривая зависимости  $q_i(P_i, D_a H_i)$  от теплоты адсорбции сначала экспоненциально возрастает, проходя через точку перегиба 0, и далее стремится к предельным значениям степени заполнения поверхности. Координаты точки перегиба можно найти из второй производной функции  $q_i(P_i, D_a H_i)$  по теплоте адсорбции, которая в случае локальной изотермы Лэнгмюра записывается в виде (255):

$$\frac{q_i^2(P_i, D_a H(q))}{(D_a H(q))^2} = \frac{b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT}\right\} \frac{\partial^2 q_i}{\partial (D_a H(q))^2} - b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT}\right\} \frac{\partial^2 q_i}{\partial (D_a H(q))^2}}{(RT)^2 \frac{\partial^2 q_i}{\partial (D_a H(q))^2} + b_{oi} \exp\left\{-\frac{D_a H(q)}{RT}\right\} \frac{\partial^2 q_i}{\partial (D_a H(q))^2}} \quad (255)$$

Уравнение (255) позволяют рассчитать значения теплоты адсорбции  $D_a H_{пер}$  и степени заполнения  $q_{пер}$ , соответствующие точке перегиба:

$$D_a H_{пер} = RT \ln b_{oi} P_i \quad (256)$$

$$q_{пер} = 0,5 \quad (257)$$

Как следует из рис.37 и результатов проведенных расчетов, за исключением участка высоких значений теплот адсорбции кривая зависимости  $q_i(P_i, D_a H_i)$  от  $D_a H(q)$  симметрична относительно точки перегиба. Поэтому площадь фигур 0аб и 0а'б', которые ограничены касательной аа', искомой функцией и ее граничными значениями, приблизительно одинаковы. Данное обстоятельство позволяет резко упростить интегрирование уравнений изотерм адсорбции (245)÷(248). Если площадь, ограниченную изотермой  $q(P_i)$  и ординатой с некоторым значением теплоты адсорбции  $D_a H(q)_i$ , при интегрировании заменить приблизительно равной ей площадью, ограниченной прямой  $q(P_i)=1$ , параллельной оси абсцисс, и ординатами  $D_a H_{пер}$  и  $D_a H(q)_i$ , то интегральное уравнение адсорбции (245) с теплотой точки перегиба в качестве верхнего предела интегрирования можно записать в виде:

$$q(P_i) \int_{-D_a H_{мин}}^{-D_a H_{пер}} r(D_a H(q)) d(D_a H(q)) \quad (258)$$

Преобразованное уравнение (258) позволяет получить приближенное решение интегральных уравнений адсорбции для различных видов функции распределения. Рассмотрим решение уравнения (258) для энергетически неоднородной поверхности с экспоненциальным распределением количества адсорбированного вещества по теплотам адсорбции.

Подставив выражение (251) для экспоненциальной функции распределения в уравнение (258), можно получить соотношения (259):

$$q(P_i) = \int_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\text{пер}}} P \exp(q D_a H(q)) d(D_a H(q)) = \frac{P}{q} \exp(q D_a H(q)) \Big|_{-D_a H_{\min}}^{-D_a H_{\text{пер}}} \quad (259)$$

Преобразование выражения (258) с подстановкой пределов интегрирования и краевых условий (256), (257) позволяет получить уравнение (260):

$$q(P_i) = \frac{P}{q} \left[ (b_{oi} P_i)^{qRT} - (b_{oi} P_{\min})^{qRT} \right] \quad (260)$$

При соблюдении условий  $b_{oi} P_i \gg b_{oi} P_{\min}$ , т.е.  $-D_a H_{\text{пер}} \ll -D_a H_{\max}$ , выражение (259) преобразуется в (261):

$$q(P_i) = k P_i^{1/n} \quad (261)$$

где  $k = \frac{P}{q} (b_{oi})^{qRT}$  – константа адсорбционного равновесия;  $\frac{1}{n} = qRT$ .

Уравнение (261) называется степенной *изотермой адсорбции Фрейндлиха*.

Изотерма Фрейндлиха описывает процессы адсорбции на поверхности с экспоненциальной неоднородностью и находит широкое применение. Константы изотермы (261) могут быть найдены обработкой экспериментальных изотерм в координатах уравнения (262):

$$\ln q(P_i) = \ln k + \frac{1}{n} \ln P_i \quad (262)$$

Физически обоснованное применение метода приближенного решения интегрального уравнения изотермы адсорбции, предложенного С.З.Рогинским и Я.Б.Зельдовичем, возможно при соблюдении двух основных условий:

- касательная, проведенная в точку перегиба функциональной зависимости величины от теплоты адсорбции на неоднородной поверхности, должна быть перпендикулярна к оси абсцисс;
- поверхность должна иметь достаточно широкий интервал энергетической неоднородности по теплотам адсорбции.

Таким образом, методы приближенного решения интегральных уравнений изотерм существенно расширяют возможности практического применения теории адсорбции на неоднородных поверхностях для описания закономерностей адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах. Основой расчета характеристик адсорбционных равновесий на неоднородных поверхностях служат экспериментальные данные по теплотам адсорбции и их зависимости от количеств адсорбированного вещества.

#### 4.5.4. Хемсорбция

К *хемсорбции* относят процессы адсорбции, в которых энергию связи адсорбата с активными центрами поверхности определяют *специфические*, главным образом *химические взаимодействия*. Поэтому хемсорбцию можно отождествить с процессом образования *двухмерных химических соединений*, который, в отличие от реакций в твердых телах, не распространяется в объемную фазу. Сравнивая особенности физической и химической адсорбции, следует отметить, что, если физическая адсорбция может носить как моно-, так и полимолекулярный характер, то хемсорбция не может быть полимолекулярной: образование двухмерного соединения возможно лишь на межфазной поверхности. Если взаимодействия при физической адсорбции неспецифичны, то хемсорбционные взаимодействия определяются природой химической связи и носят *специфический характер*. В связи с тем, что молекулы адсорбата при образовании двухмерных соединений связываются активными центрами поверхности, хемсорбция может быть только *локализованной* и характеризуется высокими значениями тепловых эффектов, которые превышают  $-40$  кДж/моль и в системах с высокой адсорбционной способностью могут достигать  $-400$  кДж/моль. Если физическая адсорбция всегда обратима, то процессы хемсорбции могут быть как *обратимыми*, так и практически *необратимыми*. В отличие от физической адсорбции, хемсорбция – процесс чаще всего активированный, причем значения энергии активации хемсорбции приближаются к энергиям активации химических реакций. Поэтому хемсорбцию называют также *активированной адсорбцией*.

Однако, проведение резкой границы между физической адсорбцией и хемсорбцией не всегда возможно. Во многих случаях адсорбция одного и того же вещества на твердой поверхности в одних условиях может быть чисто физической, а в других – химической. Достаточно часто физическая адсорбция предшествует процессу хемсорбции. Подразделение процессов адсорбции на физическую и химическую по тепловым эффектам весьма условно, так как образование хемсорбционных состояний может сопровождаться незначительным изменением свободной энергии системы.

Хемсорбционным взаимодействием адсорбата и адсорбента сопровождаются процессы адсорбции кислорода на угле, оксидах металлов, водорода и монооксида углерода на металлах и полупроводниках. Так, при адсорбции кислорода на поверхности угля образуются двухмерные поверхностные соединения состава  $C_xO_y$ , которые препятствуют проникновению кислорода вглубь объемной фазы и фазовому окислению углерода.

Энергетическое состояние системы в процессе хемсорбции характеризуют *потенциальные кривые парного взаимодействия адсорбата и активных центров поверхности* – зависимости энергии системы  $U(\mathbf{r})$  от расстояния  $\mathbf{r}$  между молекулой адсорбата и активным центром поверхности адсорбента в ходе адсорбции. Типичные потенциальные кривые взаимодействий в процессах хемсорбции на твердых адсорбентах приведены на рис.38.

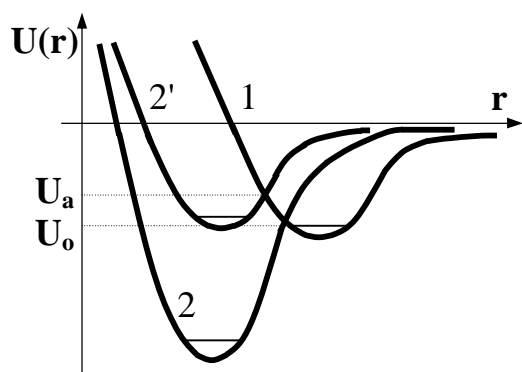


Рис.38. Потенциальные кривые взаимодействия адсорбата с активными центрами поверхности твердого тела при физической адсорбции — 1 и хемсорбции при низких — 2 и высоких — 2' степенях запол-

Как следует из данных рис.38, на больших расстояниях сближение молекул адсорбата и активных центров поверхности протекает по потенциальной кривой физической адсорбции, а затем происходит переход адсорбата в хемсорбированное состояние. Энергия, выделяющаяся в процессе хемсорбции при низких степенях заполнения поверхности, весьма значительна, а взаимодействия протекают без активационного барьера. Количество выделяющейся теплоты снижается с ростом величин адсорбции, и при высоких степенях заполнения поверхности пере-

ход от физически к химически адсорбированному состоянию адсорбата может протекать через энергетический барьер, равный разности потенциальных энергий в состояниях физически  $U_0$  и химически  $U_a$  связанного вещества, который расположен на некотором расстоянии от поверхности. Энергия активации хемсорбции численно равна разности  $U_a$  и  $U_0$ . Таким образом, хемсорбционные переходы, протекающие по потенциальным кривым 1–2 и 1–2' рис.38, соответствуют процессам неактивированной и активированной хемсорбции адсорбата на активных центрах твердой поверхности.

Процессы физической адсорбции и хемсорбции чаще всего резко различаются по термодинамическим характеристикам адсорбционных равновесий, в первую очередь по теплотам адсорбции. Однако, экспериментальные изотермы адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах свидетельствуют о том, что в процессах как физической адсорбции, так и хемсорбции количества адсорбированных веществ монотонно уменьшаются с ростом температуры. Поэтому изотермы адсорбции не позволяют доказать возможность перехода вещества из физически адсорбированного в хемсорбированное состояние. Такой вывод может

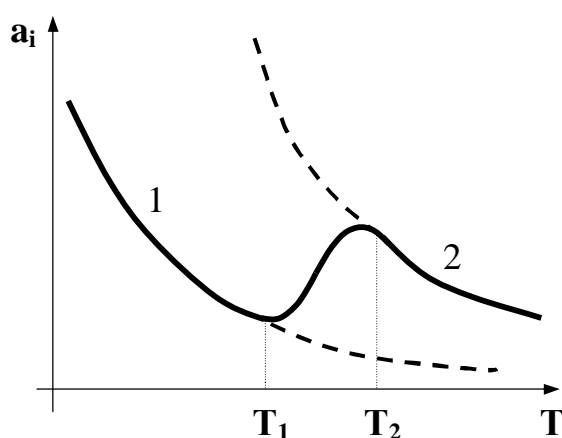


Рис.39. Изобары физической адсорбции — 1 и хемсорбции — 2 на поверхности твердого адсорбента

быть сделан на основании экспериментальных изобар адсорбции, которые наиболее точно характеризуют влияние температуры на термодинамические характеристики адсорбционных равновесий.

На изобарах адсорбции наглядно проявляются переход физически адсорбированных в хемсорбированные состояния адсорбата, которые иллюстрируют потенциальные кривые рис.38. В качестве примера на рис.39 приведена изобара адсорбции на твердом адсорбенте, на которой наглядно проявляется хемсорбционный пе-

переход в поверхностном слое.

На изобаре, изображенной на рис.39, отчетливо выделяются области физической адсорбции и хемсорбции, существующие при температурах ниже  $T_1$  и выше  $T_2$ , а также переходная область температур от  $T_1$  до  $T_2$ . Подобный вид изобар адсорбции обусловлен следующими причинами.

При температурах ниже  $T_1$  хемсорбция не вносит заметного вклада в величину адсорбции, и поверхностный слой формируется, в основном, за счет межмолекулярных взаимодействий, и процесс протекает по изобаре физической адсорбции 1. В частности, это связано с низкими скоростями активированной хемсорбции. Рост температуры выше  $T_2$  вызывает повышение скоростей хемсорбции, в результате чего хемсорбционные состояния адсорбата вносят основной вклад в формирование поверхностного слоя и на изобаре наблюдается переход на изобару хемсорбции 2. В области температур  $T_1 \div T_2$  в поверхностном слое присутствуют как физически адсорбированные, так и хемсорбированные состояния адсорбата.

Таким образом, наличие аномальных участков на экспериментальных изобарах адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах свидетельствует об изменении механизма адсорбционных взаимодействий, например, о возможности протекания процесса по механизму хемсорбции.

При термодинамическом описании процессов хемсорбции используют чаще всего общие представления теории мономолекулярной адсорбции на твердых поверхностях. В случае, если теплоты хемсорбционных взаимодействий не зависят от степени заполнения поверхности, то изотермы хемсорбции могут быть описаны уравнением Лэнгмюра в виде (191) для неконкурентного и (196) для конкурентного механизма протекания процесса. Если теплоты хемсорбции изменяются с ростом степени заполнения, то, в зависимости от характера их изменения, используются подходы, основанные на решении интегрального уравнения изотермы адсорбции, в частности, изотермы М.И.Темкина (253), (254) для равномерно неоднородной и Г. Фрейндлиха (261) для экспоненциально неоднородной поверхности. Часто для описания экспериментальных изотерм хемсорбции, особенно при высоких степенях заполнения поверхности, применяют *нормализованное уравнение Г. Фрейндлиха*:

$$q_i = \frac{b_i P_i^{1/n}}{1 + b_i P_i^{1/n}} \quad (263)$$

Во многих случаях при записи уравнений изотерм хемсорбции необходимо учитывать возможные изменения структуры молекул адсорбата, например, их диссоциацию. Так, хемсорбция адсорбата  $A_2$  на активных центрах твердой поверхности  $Z$  с диссоциацией на атомы  $A$  слое процесс может быть представлен стехиометрическим уравнением реакции (III):



Если свойства образующегося поверхностного слоя будут отвечать допущениям модели идеального адсорбционного слоя, то стехиометрическому уравнению (III) будет отвечать изотерма диссоциативной хемсорбции – (264).



$$q_i = \frac{\sqrt{b_i P_i}}{1 + \sqrt{b_i P_i}} \quad (264)$$

где  $b_i$  – константа адсорбционного равновесия.

Изотерма (264) при определенных значениях адсорбционных констант совпадает с нормализованным уравнением Г. Фрейндлиха.

Процессы хемсорбции имеют большое прикладное значение. Активированная адсорбция реагирующих веществ на активных центрах поверхности гетерогенных катализаторов является одной из основных стадией гетерогенно–каталитических реакций, а характеристики адсорбционных состояний определяют скорость и селективность каталитических процессов. Поэтому развитие современной теории гетерогенного катализа базируется на результатах исследований закономерностей хемсорбционных взаимодействий.

#### 4.6. Закономерности процессов полимолекулярной адсорбции

Мономолекулярные адсорбционные слои на поверхности твердых тел формируются в ходе адсорбции газов при температурах, существенно ниже критических, когда равновесные давления адсорбата значительно отличаются от давления насыщенных паров  $P_s$ . В таких условиях проведения процесса адсорбционный потенциал поверхности быстро падает с расстоянием, и протяженность поверхностного слоя становится сопоставимым с геометрическим размером молекул адсорбата. Однако, если адсорбирующееся вещество характеризуется достаточно низкими давлениями насыщенных паров, а поверхность – большим адсорбционным объемом, то существенное влияние на закономерности адсорбции начинает оказывать свойство *дальнодействия адсорбционных сил*, которое определяет возможность возникновения на поверхности твердого тела *полимолекулярных слоев адсорбата*.

Полимолекулярные адсорбционные слои возникают на межфазных поверхностях, на которых протяженность адсорбционного объема, т.е. область действия адсорбционных потенциалов, достигает нескольких, чаще всего не более десяти, молекулярных диаметров, и на закономерности их формирования существенное влияние оказывают взаимодействия адсорбат–адсорбат, которые подобны взаимодействиям в конденсированных фазах. Различные типы межчастичных взаимодействий в адсорбционных объемах поверхности твердых тел определяют разнообразную форму экспериментальных изотерм полимолекулярной адсорбции, основные типы которых иллюстрируют рис.25. В целом, изотермы типа I–III по классификации С. Брунауэра характеризуются преобладающим вкладом энергии межмолекулярного притяжения, а IV–V – отталкивания в свободную энергию процесса адсорбции. Наиболее часто на практике встречаются изотермы типа II по С. Брунауэру.

Разнообразие типов взаимодействий в поверхностных слоях и сложная форма изотерм существенно усложняет термодинамическое описание равнове-

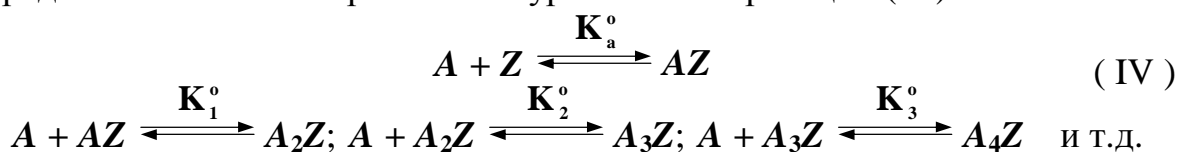
сий в полимолекулярных адсорбционных слоях. Если все теории мономолекулярной адсорбции термодинамически корректны, то соблюдение фундаментальных условий корректности является основной проблемой при построении моделей процессов полимолекулярной адсорбции.

Начиная с 1930÷1932 гг., наиболее широкое применение для описания закономерностей полимолекулярной адсорбции на поверхности твердых адсорбентов *теория БЭТ*, разработанная С. Брунауэром, П. Эмметом и Е. Теллером.

Теория БЭТ обобщает подходы классических теорий М. Поляни и И. Лэнгмюра при описании закономерностей процессов полимолекулярной адсорбции и базируется на следующих основных положениях:

- Адсорбционные взаимодействия в поверхностном слое действуют на больших расстояниях и не обладают свойством насыщаемости;
- Мономолекулярный адсорбционный слой формируется в результате межмолекулярных взаимодействия молекул адсорбата с активными центрами межфазной поверхности, которая является энергетически однородной;
- Энергия межмолекулярных взаимодействий адсорбат–адсорбент отвечает определенному значению теплоты адсорбции в монослое, которая не зависит от степени заполнения поверхности;
- Полимолекулярный адсорбционный слой образуется в результате конденсации молекул адсорбата в адсорбционном объеме межфазной поверхности, причем молекулы предыдущего слоя представляют собой возможные центры адсорбции последующего слоя адсорбата;
- Энергия адсорбционных взаимодействий в полимолекулярном слое численно равна теплоте конденсации паров адсорбата;
- Формирование последующих адсорбционных слоев возможно при незаконченном заполнении предыдущих, в том числе и первого мономолекулярного слоя адсорбата на межфазной поверхности.

В рамках допущений теории БЭТ, процесс адсорбции адсорбата  $A$  на активных центрах поверхности  $Z$  в полимолекулярном адсорбционном слое можно представить стехиометрическими уравнениями реакций (IV):



где  $K_a^0, K_1^0, K_2^0, K_3^0$  – константы равновесия стадий образования монослоя межфазной поверхности и полимолекулярных адсорбционных комплексов.

Константы равновесия  $K_a^0, K_1^0, K_2^0, K_3^0$  и т.д. в приближении идеального адсорбционного слоя и идеальной объемной фазы в рамках стехиометрической теории адсорбции могут быть рассчитаны из уравнений (265):

$$K_a^0 = \frac{c_{AZ}}{P_i c_Z}; \quad K_1^0 = \frac{c_{AZ_2}}{P_i c_{AZ}}; \quad K_2^0 = \frac{c_{AZ_3}}{P_i c_{AZ_2}}; \quad K_3^0 = \frac{c_{AZ_4}}{P_i c_{AZ_3}} \quad \text{и т.д.} \quad (265)$$

где  $c_Z$  и  $c_{AZ} \div c_{AZ_n}$  – поверхностные концентрации свободных активных центров и образовавшихся адсорбционных комплексов;  $P_i$  – равновесное давление адсорбата.

С учетом выражений (265), поверхностные концентрации адсорбционных комплексов  $AZ \div A_nZ$  могут быть найдены из соотношений (266);

$$\begin{aligned} c_{AZ} &= K_a^0 c_Z P_i \\ c_{AZ_2} &= K_1^0 c_{AZ} P_i = K_1^0 K_a^0 c_Z P_i^2 \\ c_{AZ_3} &= K_2^0 c_{AZ_2} P_i = K_1^0 K_2^0 K_a^0 c_Z P_i^3 \\ c_{AZ_4} &= K_3^0 c_{AZ_3} P_i = K_1^0 K_2^0 K_3^0 K_a^0 c_Z P_i^4 \quad \text{и т.д.} \end{aligned} \quad (266)$$

Если формирование полимолекулярного слоя протекает в результате процесса изотермической конденсации, то константы равновесия стадий образования адсорбционных комплексов  $c_{AZ} \div c_{AZ_n}$  имеют одинаковые значения, которые и в симметричной системе стандартных состояний определяются давлением насыщенного пара адсорбата  $P_s$  при заданной температуре:

$$K_1^0 = K_2^0 = K_3^0 = \dots = K_n^0 = K_L^0 = \frac{1}{P_s} \quad (267)$$

где  $K_L^0$  – константа равновесия процесса изотермической конденсации.

Тогда с использованием соотношений (266) поверхностную концентрацию адсорбционного комплекса  $c_{AZ_i}$  можно найти из выражения (268):

$$c_{AZ_i} = \frac{K_a^0}{K_L^0} c_Z \frac{P_i}{P_s} \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}} = C_i c_Z \frac{P_i}{P_s} \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}} \quad (268)$$

где  $C_i$  – константа адсорбционного равновесия.

Константа адсорбционного равновесия теории БЭТ, в отличие от адсорбционного коэффициента Лэнгмюра, определяется термодинамическими характеристиками как адсорбционных, так и конденсационных взаимодействий, протекающих в поверхностном слое при установлении равновесия:

$$C_i = \frac{K_a^0}{K_L^0} = \exp \left( \frac{\bar{v}_i}{RT} \left( \frac{D_a G^0}{\bar{v}} - \frac{D_v H^0 + D_v H^0(T)}{\bar{v}} \right) \right) = C_{oi} \exp \left( \frac{\bar{v}_i}{RT} \left( \frac{D_a H^0 + D_v H^0(T)}{\bar{v}} \right) \right) \quad (269)$$

где  $D_a G^0$  – стандартное изменение энергии Гиббса адсорбции;  $D_a H^0, D_v H^0(T)$  – теплоты адсорбции в монослое и испарения жидкого адсорбата;  $C_{oi}$  – предэкспоненциальный множитель, связанный со стандартными значениями энтропии адсорбции и конденсации.

Из выражения (269) следует, что константа  $C_i$  может принимать различные численные значения. При  $|D_a H^0| > D_v H^0(T)$  константы адсорбционного равновесия имеют значения больше единицы. При малой величине теплоты адсорбции в монослое  $|D_a H^0| < D_v H^0(T)$ , и константы  $C_i$  не превышают единицу. Очевидно, что разным значениям адсорбционных констант будут соответствовать различные формы изотерм полимолекулярной адсорбции.

Выражение (268) позволяет получить уравнения для расчета емкости монослоя межфазной поверхности  $a_m$  и величину адсорбции  $a_i$  при равновесном давлении адсорбата  $P_i$  и заданной температуре:

$$a_m = c_Z + \sum_{i=1}^n c_{AZ_i} = c_Z + \sum_{i=1}^n C_i c_Z \frac{P_i}{P_s} \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}} = c_Z \frac{\bar{v}}{\bar{v}_s} + \sum_{i=1}^n C_i \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}_s} \frac{P_i}{P_s} \frac{\bar{v}_i}{\bar{v}} \quad (270)$$

$$a_i = \dot{a}_i \times c_{AZ_i} = \dot{a}_i c_{iZ} \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} = c_{iZ} \dot{a}_i \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} \quad (271)$$

В выражениях (270), (271):  $i$  – номер адсорбционного слоя адсорбата в адсорбционном объеме при полимолекулярной адсорбции.

Из уравнений (270), (271) легко получить выражение (272):

$$\frac{a_i}{a_m} = \frac{C_i \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i}}{1 + C_i \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i}} \quad (272)$$

Знаменатель дроби правой части выражения (272) представляет собой сумму геометрической прогрессии, а числитель – сумму производных ряда знаменателя. Из теории рядов следует, что:

$$C_i \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} = \frac{C_i \frac{P_i}{P_s}}{1 - \frac{P_i}{P_s}}; \quad C_i \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} = \frac{C_i \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i}}{\frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} - 1} \quad (273)$$

Выражения (271), (272) позволяют получить *основное уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции теории БЭТ*:

$$a_i = a_m \frac{C_i \frac{P_i}{P_s}}{\frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i} - 1 + (C_i - 1) \frac{P_i}{P_s} \frac{\ddot{a}_i}{\ddot{a}_i}} \quad (274)$$

Проведем анализ изотермы БЭТ, записанной в виде (274).

В области низких давлений паров адсорбата при  $P_i/P_s \ll 1$  изотерма (274) преобразуется к виду (275):

$$a_i = a_m C_i \frac{P_i}{P_s} = H_i P_i \quad (275)$$

Уравнение (275) аналогично изотерме Генри, а константа  $H_i$  численно равна произведению константы адсорбционного равновесия и емкости монослоя. Таким образом, в области низких давлений основное уравнение БЭТ переходит в изотерму Генри, что соответствует первому фундаментальному условию термодинамической корректности моделей процессов адсорбции.

В области  $P_i/P_s \ll 0,05$  возможно соблюдение условия  $P_i/P_s \ll 1$ , в результате чего уравнением (274) переходит в выражение, вид которого совпадает с изотермой Лэнгмюра для процессов мономолекулярной адсорбции:

$$a_i = a_m \frac{C_i \frac{P_i}{P_s}}{1 + (C_i - 1) \frac{P_i}{P_s}} = a_m \frac{k_i P_i}{1 + k_i P_i} \quad (276)$$

Таким образом, теория БЭТ хорошо согласуется с известными теориями мономолекулярной адсорбции на твердых поверхностях.

Термодинамические параметры процессов адсорбции – предельная адсорбция  $a_m$  и константа адсорбционного равновесия  $C_i$  – в теории БЭТ могут быть найдены обработкой экспериментальных изотерм адсорбции в линейных координатах изотермы (274), которую можно представить:

$$\frac{P_i/P_s}{a_i C_i \left(1 - \frac{P_i}{P_s}\right)} a_i = \frac{1}{a_m C_i} + \frac{C_i - 1}{a_m C_i} \frac{P_i}{P_s} \quad (277)$$

Результаты практических расчетов показывают, что основное уравнение теории БЭТ может быть использовано для описания процессов полимолекулярной адсорбции в области  $P_i/P_s$  от 0.05 до 0.5. При значениях  $P_i/P_s$  ниже 0.05 описание осложняет влияние неоднородности твердых поверхностей на форму экспериментальных изотерм. При высоких  $P_i/P_s$  на закономерности адсорбции оказывают влияние процессы, обусловленные особенностями пористой структуры твердых тел. Если  $|D_a H^0| > D_v H^0(T)$  и  $C_i > 1$ , то уравнение БЭТ наиболее хорошо описывает экспериментальные изотермы, относящиеся к типам I–III по Брунауэру. Так, на изотермах типа II теория БЭТ адекватна эксперименту в области  $P_i/P_s$  от 0.1 до 0.5. При соблюдении условий  $|D_a H^0| < D_v H^0(T)$  и  $C_i < 1$  уравнение (273) можно использовать при обработке изотерм типа IV и V по Брунауэру, однако интервал  $P_i/P_s$ , в котором теория БЭТ адекватна эксперименту, становится значительно более узким.

Однако, несмотря на достаточно хорошее согласование с экспериментальными данными, теория БЭТ не соответствует второму фундаментальному условию термодинамической корректности моделей адсорбции: интеграл Гиббса для изотермы (273) является *расходящимся*. Это вызвано необоснованностью ряда принятых допущений [1]. В частности, теория БЭТ неточно описывает зависимости теплот и энтропий от величин адсорбции. Ошибочно допущение о локализованном характере связывания адсорбата в полимолекулярных слоях. Авторы модели БЭТ оправдывают указанные недостатки необходимостью введения упрощений, которые позволяют получить простое уравнение изотермы, удобное для практического использования. Предположение о постоянстве теплот адсорбции в монослое межфазной поверхности обосновывается возможностью компенсационных эффектов, энергетической неоднородностью, энергией ближних латеральных взаимодействий, а допущение о постоянстве теплот адсорбции в полимолекулярных слоях вместо ее понижения формально устраняет завышенные оценки энтропий адсорбции. Указанные причины обуславливают достаточно надежное описание результатов эксперимента в рамках модели БЭТ, но существенно снижают ее ценность при анализе физико-химических свойств полимолекулярных слоев. Поэтому теорию БЭТ нельзя считать термодинамически корректной моделью процессов полимолекулярной адсорбции. Однако, модель БЭТ была важным этапом в развитии теории полимолекулярной адсорбции и долгое время применялась для описания процессов ад-

сорбции газов и паров на твердых адсорбентах в решении разнообразных теоретических и прикладных задач.

В настоящее время Г.Л. Арановичем создана современная термодинамически корректная модель процессов полимолекулярной адсорбции.

В теории Арановича межфазная поверхность представляется как правильная плоская двумерная решетка, а поверхностный слой – трехмерная адсорбционная фаза, которая образуется за счет межмолекулярных взаимодействий адсорбат–адсорбент и различных видов латеральных взаимодействий адсорбат–адсорбат, в том числе взаимодействия адсорбата с вакансиями адсорбционного объема. Исключена возможность двумерных фазовых переходов, связанных с изменением состояния адсорбата в поверхностном слое. Межфазная поверхность обладает свойством энергетической однородности. Кроме того, в теории Арановича использован ряд допущений, принятых в других теориях адсорбции, в частности, теории БЭТ.

Вывод основного уравнения модели Арановича основан на решении решеточных моделей адсорбции методами статистической термодинамики и математически чрезвычайно сложен. В результате Г.Л. Арановичем было получено уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции:

$$a_i = a_m \frac{b_i \frac{P_i}{P_s}}{\sqrt{1 - \frac{P_i}{P_s}} \left( 1 + b_i \frac{P_i}{P_s} \right)^{\frac{\bar{v}}{\bar{v}_m}}} \quad (278)$$

где  $b_i$  – константа адсорбционного равновесия, или адсорбционный коэффициент.

Адсорбционный коэффициент изотермы Арановича связан с величиной энергии связи адсорбата с активными центрами межфазной поверхности  $E_{ads}$  и в процессах адсорбции паров может быть рассчитан из уравнения:

$$b_i = \frac{V_m^*}{V_m^{пар}} \exp \left( - \frac{E_{ads}}{kT} \right) \quad (279)$$

где  $V_m^{пар}$  и  $V_m^*$  – мольные объемы адсорбата в парообразном и жидком состоянии.

Анализ основного уравнения модели Арановича аналогичен проведенным выше преобразованиям изотермы БЭТ – выражения (275), (276). Легко показать, что в области низких давлений уравнение (278) переходит в изотерму Генри, а при соблюдении условия  $P_i/P_s \ll 1$  – в изотерму Лэнгмюра для процессов мономолекулярной адсорбции. Интеграл Гиббса для изотермы Арановича сходится при всех значениях равновесных давлений адсорбата. Таким образом, модель Арановича отвечает основным фундаментальным условиям термодинамической корректности адсорбционных моделей.

Уравнение (278) может быть легко преобразовано к линейному виду:

$$\frac{\frac{P_i}{P_s}}{a_i \sqrt{1 - \frac{P_i}{P_s}}} = \frac{1}{a_m b_i} + \frac{1}{a_m} \frac{P_i}{P_s} \quad (280)$$

Изотерма полимолекулярной адсорбции в линейных координатах уравнения (280) представлена на рис.40. Из рис.40 следует, что котангенс угла наклона экспериментальной изотермы равен емкости монослоя межфазной поверхности

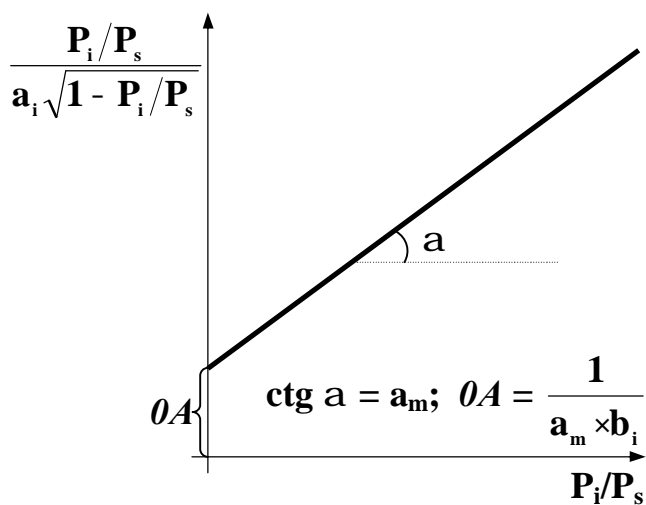


Рис.40 Изотерма полимолекулярной адсорбции в линейных координатах уравнения Арановича

$a_m$ , а величина, обратная отрезку, отсекаемому на оси  $y$  – произведению  $a_m b_i$ . Таким образом, обработка экспериментальных изотерм в линейных координатах уравнения (280) позволяет найти численные значения термодинамических характеристик адсорбционных равновесий в процессах полимолекулярной адсорбции в рамках модели Арановича.

Использование модели Арановича для обработки экспериментальных изотерм по сравнению с теорией БЭТ позволяет существенно расширить область  $P_i/P_s$ , в которой модель описывает закономерности полимолекулярной адсорбции.

Так, на изотермах типа II по Брунауэру уравнение (279) описывает адсорбционные равновесия в интервале  $P_i/P_s$  от 0.05 до 0.7, что существенно превышает интервал описания для изотермы теории БЭТ.

Таким образом, модель Арановича является наиболее последовательной термодинамически корректной теорией процессов полимолекулярной адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах. Данная модель позволяет интерпретировать различные типы изотерм полимолекулярной адсорбции с единых теоретических представлений, правильно отражает зависимость величин адсорбции от температуры и значительно точнее описывает адсорбционные равновесия, чем теория БЭТ. Поэтому изотерма Арановича в последнее время наиболее широко используется в теории и практике процессов полимолекулярной адсорбции на твердых поверхностях.

#### 4.7. Адсорбция на пористых адсорбентах. Теория объемного заполнения микропор

Основой всех теорий адсорбции, несмотря на различия в их подходах к описанию закономерностей процесса, служит положение о том, что гомогенные фазы гетерогенных систем разделены макроскопической межфазной поверхностью. В результате возмущающего влияния поверхности возникает переходная область пространства, в которой энергетические характеристики сопряженных фаз отличны от равновесных значений в их объеме. В процессах адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах такая переходная область распространяется как на газовую фазу, так и на твердое тело. Объемная фаза реальных твердых адсорбентов характеризуется разветвленной пористой структурой, и капил-

лярные эффекты, связанные с кривизной поверхности, несомненно, будет оказывать влияние на закономерности адсорбции.

Для *непористых адсорбентов* кривизна поверхности связана с размерами частиц твердых фаз, и радиусы кривизны в принципе стремятся к бесконечности. *Пористые адсорбенты* содержат различные виды пор, влияние кривизны которых на закономерности адсорбции может проявляться как на количественном, так и на качественном уровне.

В случае *макропористых адсорбентов* с радиусами пор от 20 до 100÷200 нм кривизна поверхности практически не оказывает влияния на закономерности адсорбции, а все различия носят, в основном, *количественный характер* и проявляются в различных значениях термодинамических характеристик процессов. Для непористых и макропористых адсорбентов понятия "поверхность" и "удельная поверхность" имеют четкий физический смысл, и адсорбция газов и паров протекает по механизму последовательного формирования адсорбционных слоев адсорбата, что представляет собой наглядную и физически обоснованную молекулярную модель протекания процесса [8].

Однако, с уменьшением радиуса пор кривизна поверхности начинает оказывать существенное влияние на закономерности процессов адсорбционных взаимодействий газов и паров с поверхностью твердых тел. Переход от макропористых к *мезопористым* адсорбентам с радиусами пор ниже 20 нм и далее к *микропористым*, у которых размеры пор соизмеримы с геометрическими разме-

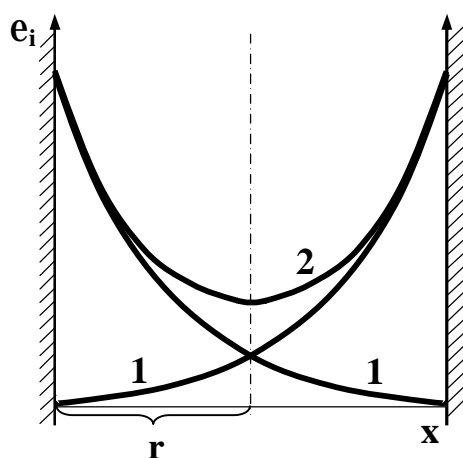


Рис.41. Зависимость адсорбционных потенциалов  $e_i$  стенок поры радиуса  $r$  от расстояния  $x$  — 1, 1' в объеме пористого пространства твердого адсорбента. 2 — результирующая кривая

рами молекул адсорбата, а радиусы не превышают 2 нм, вызывает качественное изменение свойств системы: рост величин межфазной поверхности неизбежно вызывает переход *двухфазной гетерогенной системы* в *однофазную*. Независимо от природы взаимодействий адсорбата с активными центрами твердой поверхности в объеме пористого пространства адсорбента существует неоднородное энергетическое поле, возникающее вследствие взаимного перекрывания адсорбционных потенциалов стенок пор. Если активные центры дискретны по энергии, то неоднородность поля возрастает, однако непрерывный характер энергетического

распределения в объеме пористого пространства не изменяется. Распределение адсорбционного потенциала в порах твердого тела иллюстрирует рис.41.

Ограниченный объем пористого пространства определяет особый механизм адсорбции: вместо правильного послойного заполнения поверхностного слоя жидким адсорбатом процесс протекает по *механизму объемного заполне-*



ния микропор. Представления об объемном заполнении пористого пространства с энергетически неоднородным непрерывным адсорбционным полем служат наиболее физически обоснованной моделью процессов адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах [8]. С термодинамических позиций можно провести аналогию между процессами адсорбции в микропорах и образованием гомогенного твердого раствора, в котором изменяются химические потенциалы как адсорбата, так и адсорбента. При таком механизме протекания процесса понятие "межфазная поверхность" для микропористых адсорбентов *теряет физический смысл*, а закономерности адсорбции определяются не только природой взаимодействий адсорбата и адсорбента, но и пористой структурой твердого тела.

Экспериментальные изотермы адсорбции паров на микропористых адсорбентах относятся, в основном, к типам I и II по классификации Брунауэра. В результате взаимного влияния стенок пор в микропорах повышаются энергии адсорбционной связи и возрастают величины адсорбции при малых значениях равновесных давлений адсорбата. Величины предельных адсорбций и адсорбционных объемов поверхности твердых адсорбентов определяются суммарным объемом пористого пространства микропор.

Термодинамические закономерности процессов адсорбции газов и паров на пористых адсорбентах описывает теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Данная теория была разработана М.М. Дубининым с сотрудниками и является дальнейшим развитием потенциальной теории М. Поляни.

В основу теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) положены следующие допущения:

- Процесс адсорбции паров протекает по механизму объемного заполнения пористого пространства твердого адсорбента, характеризующегося непрерывным энергетически неоднородным адсорбционным полем, обусловленным межмолекулярными взаимодействиями в адсорбционном объеме.
- Адсорбат в микропорах твердого тела находится в состоянии, аналогичном состоянию жидкости при высоких давлениях.
- Адсорбционный объем межфазной поверхности совпадает с объемом микропор твердого адсорбента. Все молекулы адсорбата, находящиеся в адсорбционном объеме, являются адсорбированными. Предельные величины адсорбции отвечают полному заполнению пористого пространства твердого адсорбента жидкими адсорбатами.
- Основной термодинамической характеристикой адсорбционных равновесий является адсорбционный потенциал, физический смысл которого не отличается от адсорбционного потенциала теории М. Поляни. Другие термодинамические характеристики процесса адсорбции могут быть рассчитаны из значений адсорбционного потенциала с использованием известных термодинамических соотношений.
- Характеристическая кривая твердого адсорбента обладает свойством температурной инвариантности.

- Характеристические кривые процессов адсорбции веществ различной химической природы на микропористом адсорбенте данного типа подобны.

Положение о подобии характеристических кривых микропористых адсорбентов иллюстрируют зависимости, приведенные на рис.42.

Положение о подобии имеет экспериментальное обоснование. Результаты исследований доказали, что в процессах адсорбции веществ различной природы на пористых телах значения адсорбционных потенциалов в широком интервале степеней заполнения пористого пространства удовлетворяют соотношению:

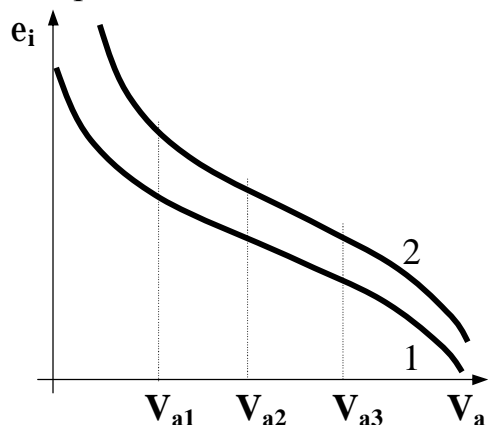


Рис.42. Подобие характеристических кривых процессов адсорбции на твердом пористом адсорбенте. 1, 2 – различные типы адсорбирующихся веществ.

$$\frac{e_1}{e_2} \frac{\partial}{\partial V_{a1}} = \frac{e_1}{e_2} \frac{\partial}{\partial V_{a2}} = \frac{e_1}{e_2} \frac{\partial}{\partial V_{a3}} = \text{const}$$

Величина  $(e_1/e_2)_{V_{ai}}$  называется *коэффициентом аффинности*  $b$ . Коэффициент аффинности служит количественной характеристикой подобия в процессах адсорбции и может быть найден как отношение молярных объемов веществ в жидком состоянии:

$$b = \frac{e_1 V_{m1}}{e_2 V_{m2}} \frac{\partial}{\partial V_{ai}} \quad (281)$$

Доказанная экспериментально справедливость соотношения (281) подтверждает корректность и достоверность основных положений, использованных при обосновании потенциальной теории Поляни.

С учетом принятых допущений, основное уравнение изотермы адсорбции ТОЗМ в безразмерных величинах следует записать в виде двухпараметрового уравнения (281):

$$q_i = \frac{a_i}{a_m} = f \left( \frac{e_i}{E_i}, n \right) \frac{\partial}{\partial V_{ai}} \quad (282)$$

В (282):  $q_i$  – степень заполнения пористого пространства микропор, которая связана с величиной адсорбции  $a_i$  и предельной адсорбцией в микропорах  $a_m$ ;  $e_i$  – изотермическая работа адсорбции, или адсорбционный потенциал;  $E_i$  – характеристическая энергия адсорбции;  $n$  – безразмерный параметр энергетического распределения.

Выражение (282) выражает распределение степени заполнения микропор  $q_i$ , или величин адсорбции  $a_i$  по изотермической работе адсорбции  $e_i$ , и, как принято при записи функций распределения в нормированном виде, содержит два независимых параметра:  $E_i$  и  $n$ .

Физический смысл характеристической энергии адсорбции можно раскрыть из уравнения характеристической кривой адсорбента:

$$e_i = E_a j(q_i, n) \quad (283)$$

где  $E_a$  – характеристическая энергия адсорбента.

Из уравнения (283) следует, что характеристическая энергия адсорбента

$E_a$  равна стандартной изотермической работе адсорбции  $e_i^0$  при условии:

$$j(q_i^0, n) = 1, \quad (284)$$

причем при постоянстве функции  $j$  стандартное значение степени заполнения микропор  $q_i^0$  не зависит от природы адсорбата. Тогда характеристическая энергия адсорбции адсорбата  $E_i$  будет связана с характеристической энергией адсорбента  $E_a$  через коэффициент аффинности:

$$E_i = bE_a \quad (285)$$

Значение параметра  $n$  определяется структурой пористого пространства твердого адсорбента. Установлено, что для мезопористых адсорбентов  $n$  численно равен 1, для микропористых – 2, а для цеолитов – 3. Возможны также и дробные значения параметра  $n$ , что чаще всего связано с бипористой структурой реальных адсорбентов, например, с одновременным наличием в твердом теле как микро-, так и мезопор.

Величину предельной адсорбции  $a_m$  можно выразить через объем пористого пространства адсорбента  $V_n$ :

$$a_m = \frac{V_n}{V_{mi}} \quad (286)$$

В качестве уравнения функции энергетического распределения в микропорах М.М.Дубининым было использовано распределение Вейбула:

$$F(e_i) = 1 - \exp\left\{-\frac{e_i^{\frac{n}{bE_a}}}{E_i^{\frac{n}{bE_a}}}\right\} \quad (287)$$

С учетом распределения Вейбула и выражений (285), (286), основное уравнение изотермы адсорбции ТОЗМ преобразуется к виду:

$$a_i = a_m \exp\left\{-\frac{e_i^{\frac{n}{bE_a}}}{E_i^{\frac{n}{bE_a}}}\right\} = \frac{V_n}{V_{mi}} \exp\left\{-\frac{e_i^{\frac{n}{bE_a}}}{E_i^{\frac{n}{bE_a}}}\right\} \quad (288)$$

Выразив величину адсорбционного потенциала из выражения (177), можно получить основное уравнение изотермы ТОЗМ:

$$a_i = \frac{V_n}{V_{mi}} \exp\left\{-\frac{RT}{bE_a} \ln^n \frac{P_s}{P_i}\right\} \quad (289)$$

Следует отметить, что уравнение (288) при  $n = 2$  называется *изотермой Дубинина-Радушкевича*.

Согласно уравнению (289), основными термодинамическими характеристиками адсорбционных равновесий в теории ТОЗМ являются объем микропор  $V_n$  и характеристическая энергия адсорбента  $E_a$ . Эти параметры можно найти обработкой экспериментальных изотерм адсорбции на пористых адсорбентах в линейных координатах изотермы ТОЗМ:

$$\ln a_i = \ln \frac{V_n}{V_{mi}} - \frac{RT}{bE_a} \ln^n \frac{P_s}{P_i} \quad (290)$$

Пример обработки экспериментальных изотерм адсорбции паров, линеаризованных в координатах уравнения (289), представлен на рис.43.

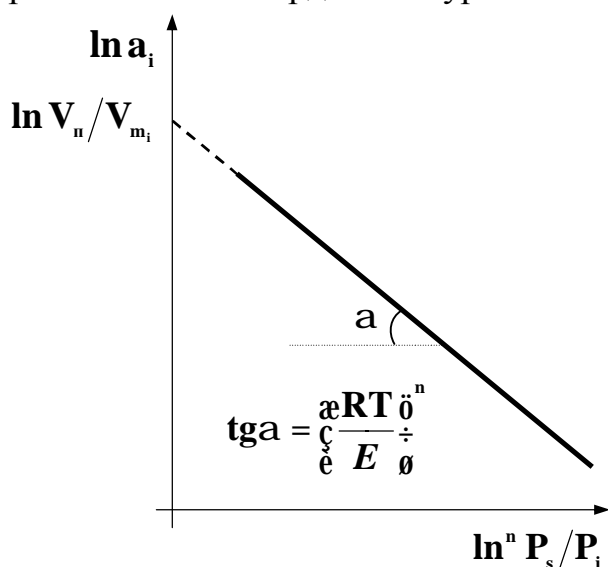


Рис.43. Изотерма адсорбции паров на твердом пористом адсорбенте в линейных координатах основного уравнения ТОЗМ.

Обработку проводят, подбирая такие значения параметра  $n$ , при которых зависимость величин адсорбции от давления адсорбата линеаризуется в координатах рис.43. Далее из коэффициентов уравнения линейной регрессии: тангенса угла наклона прямой к оси абсцисс и отрезка, отсекаемого на оси ординат, находят величины объема микропор и характеристическую энергию адсорбции.

Несмотря на то, что основное уравнение ТОЗМ не имеет точного аналитического обоснования, изотерма Дубинина-Радушкевича широко используется при описании процессов адсорбции паров на твердых микропористых

адсорбентах. Как показали данные численного моделирования, изотерма Арановича для межфазных поверхностей криволинейной формы может быть линеаризована в линейных координатах основного уравнения ТОЗМ. Это свидетельствует о тесной взаимосвязи различных теорий процессов полимолекулярной адсорбции в различных адсорбционных системах.

#### 4.8. Закономерности процессов капиллярной конденсации

*Капиллярной конденсацией* называются процессы капиллярных взаимодействий паров с искривленной поверхностью жидкости, диспергированной в твердом пористом теле, которые приводят к самопроизвольному заполнению пористого пространства адсорбента жидким адсорбатом.

Сущность капиллярной конденсации как поверхностного явления, характерного для пористых твердых тел, заключается в следующем.

Полимолекулярная адсорбция паров на твердых адсорбентах с разветвленной пористой структурой протекает равновесно до некоторых предельных размеров адсорбционного слоя. При определенном равновесном давлении пара адсорбированное вещество самопроизвольно превращается в *фазу жидкости*, диспергированную в пористом пространстве твердого тела. При соблюдении условия смачивания адсорбат распределяется на границе раздела фаз в виде жидкой пленки толщиной несколько молекулярных диаметров, полностью или частично экранируя поверхность адсорбента, а высокая кривизна мезо- и микропор вызывает образование в порах искривленных вогнутых жидких менисков. Поэтому дальнейшие взаимодействия адсорбата в адсорбционной системе бу-

дут протекать уже не с твердой, а с *искривленной поверхностью жидкости*. Тогда закономерности процесса будут определять физико-химическими свойствами жидкого адсорбата, особенности пористой структуры твердого адсорбента и описываться *законами капиллярности*.

Таким образом, капиллярную конденсацию нельзя отнести к чисто адсорбционным процессам. Однако, термин "изотермы" часто применяется для описания явления капиллярной конденсации по следующим причинам:

- капиллярная конденсация является завершающей стадией процессов полимолекулярной адсорбции на твердых пористых адсорбентах;
- характеристики капиллярной конденсации непосредственно связаны с пористой структурой твердых адсорбентов;
- условия адсорбционных измерений удобны для проведения экспериментальных исследований явлений капиллярной конденсации.

Согласно теории капиллярности, взаимосвязь давлений насыщенного пара над гладкой  $P_s$  и искривленной  $P_r$  поверхностью с радиусом кривизны  $r_i$  описывается уравнением Кельвина (Томсона) (81), которое для правильного вогнутого шарообразного мениска записывается в виде:

$$P_r = P_s \exp \left( -\frac{V_m S_{ж/г}}{RT} \times \frac{ds}{dv} \right) = P_s \exp \left( -\frac{2V_m S_{ж/г}}{RT} \times \frac{1}{r_i} \right) \quad (291)$$

Из уравнения (291) следует, что давление пара над искривленной вогнутой поверхностью диспергированной жидкости понижается с уменьшением кривизны, определяемой радиусами пор твердого тела. Поэтому в результате эффекта капиллярности давления конденсации адсорбата в порах будут ниже давления насыщенных паров при температуре измерений  $P_s$ . В ходе капиллярной конденсации избыточная энергия межфазной поверхности самопроизвольно снижается за счет изменения количества адсорбированного вещества, связанного в полимолекулярном слое и микропорах твердого тела, а адсорбционный потенциал поверхности  $e_i$  при капиллярной конденсации будет численно равен капиллярному потенциалу:

$$e_i = \frac{V_m S_{ж/г}}{RT} \times \frac{ds}{dv} = \frac{2V_m S_{ж/г}}{RT} \times \frac{1}{r_i} \quad (292)$$

Уравнение (292) согласуется с условием температурной инвариантности характеристических кривых (178) и свидетельствует о том, что адсорбционный потенциал межфазной поверхности при капиллярной конденсации не зависит от химической природы твердого адсорбента и определяется только особенностями его пористой структуры и свойствами адсорбата.

Следует отметить, что выражение (292) справедливо только при соблюдении условия полного смачивания адсорбатом поверхности твердого адсорбента. В общем случае для расчета капиллярных потенциалов в уравнение необходимо ввести краевой угол – основную характеристику способности жидкости к смачиванию межфазной поверхности. При несмачивании явление капиллярной конденсации не наблюдается, а процесс адсорбции протекает только на гладкой поверхности или в порах больших размеров и характеризуется низкими значе-

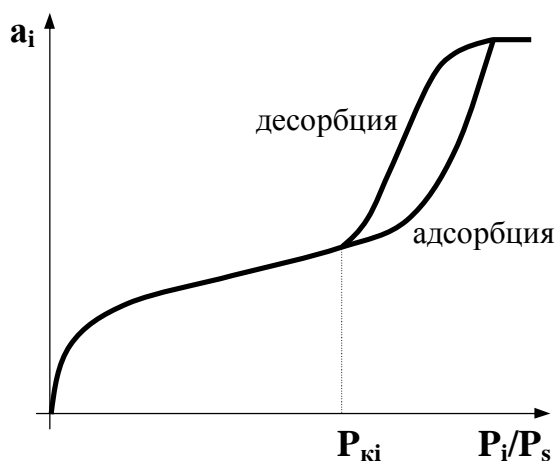


Рис.44. Изотерма адсорбции и капиллярной конденсации паров на твердом пористом адсорбенте

том адсорбенте.

Из рис.44 следует, что адсорбционная и десорбционная ветви изотермы при давлениях адсорбата ниже  $P_{ki}$  совпадают между собой, что свидетельствует об обратимости процесса. В области давлений выше  $P_{ki}$  начинается капиллярная конденсация, в ходе которой десорбция вещества из пор адсорбента протекает при более низких давлениях, чем адсорбция, и на изотермах возникают области *капиллярно-конденсационного гистерезиса*. Наличие гистерезиса на изотермах адсорбции свидетельствует о том, что переход адсорбата из объемной фазы в поверхностный слой протекает по механизму капиллярной конденсации.

Для выяснения основных закономерностей капиллярной конденсации рассмотрим конденсационные взаимодействия адсорбата с идеальным твердым адсорбентом, содержащим монодисперсные закрытые конические, закрытые и открытые цилиндрические поры. Структура пор идеального адсорбента и вид изотерм адсорбции и капиллярной конденсации в порах данного типа схематично изображены на рис.45.

На изотермах рис.45 при равновесных давлениях адсорбата ниже  $P_{ki}$  на поверхности адсорбентов формируются полимолекулярные слои адсорбата, и адсорбция протекает обратимо. При давлении, равном  $P_{ki}$ , полимолекулярный адсорбционный слой превращается в пленку жидкого адсорбата, и начинается процесс капиллярной конденсации. Из данных рис.45 следует, что закономерности капиллярной конденсации и вид изотерм адсорбции и десорбции определяется структурой пористого пространства адсорбента.

Особенности конденсации паров адсорбата в идеальной конической поре иллюстрирует рис.45 а). В ходе конденсации радиус кривизны поверхности  $r_i$  возрастает от минимального в конце до максимального в устье поры, и при заполнении поры давление паров адсорбата постоянно повышается. Десорбция вещества из объема пор происходит через те же равновесные состояния, т.е. процесс капиллярной конденсации протекает обратимо.

В закрытой цилиндрической поре полимолекулярный адсорбционный слой адсорбата при давлении  $P_{ki}$  превращается в пленку жидкости с шаровым

ниями величин адсорбции.

Капиллярная конденсация протекает на твердых адсорбентах с порами радиусами от  $1\div 3$  до 200 нм при давлениях адсорбата  $P_i/P_s > 0,5$  и начинает проявляться наиболее заметно при определенных значениях степени заполнения адсорбционного объема адсорбента и давлениях паров адсорбата, характерных для конкретной адсорбционной системы.

На рис.44 изображена изотерма низкотемпературной адсорбции и капиллярной конденсации на твердом пористом

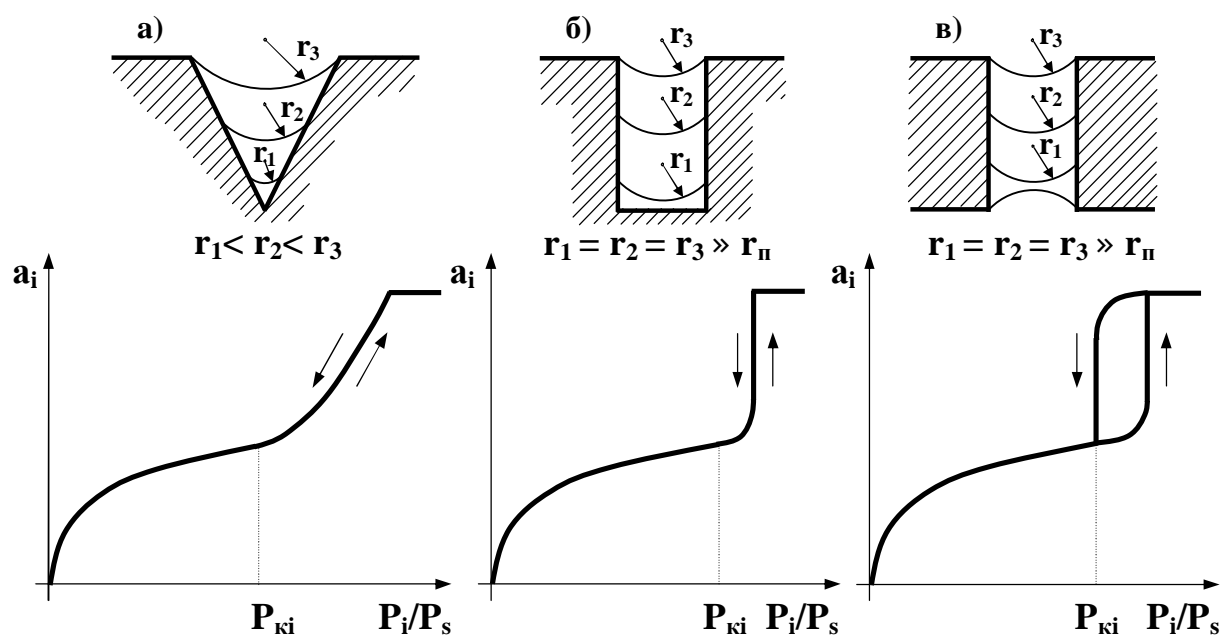


Рис.45. Изотерма адсорбции и капиллярной конденсации паров в идеальных порах твердого тела: конической закрытой – а), цилиндрической закрытой – б) и цилиндрической открытой – в)

мениском, радиус которого  $r_i$  близок к радиусу поры  $r_n$ . В ходе конденсации радиус кривизны поверхности жидкости не изменяется, и заполнение поры происходит при постоянном давлении паров. Десорбция вещества из поры происходит при том же давлении, т.е. капиллярная конденсация также протекает обратимо. Изотерму процесса конденсации адсорбата в идеальной закрытой цилиндрической поре иллюстрирует рис.45 б).

В сквозных цилиндрических порах в ходе формирования пленки жидкости из полимолекулярного слоя адсорбата, которое начинается при давлении конденсации  $P_{ki}$ , под влиянием краевых эффектов одно из устьев поры закрывается, и заполнение поры происходит на шаровом мениске с постоянным радиусом  $r_i$ , близким к радиусу поры  $r_n$ . Поэтому давление адсорбата в процессе заполнения пор не изменяется. Более высокие давления заполнения поры по сравнению с  $P_{ki}$  вызваны образованием шарового мениска жидкости. Однако, десорбция адсорбата из сквозной цилиндрической поры протекает по двум шаровым менискам с радиусами  $r_n$ , т.е. также при постоянном давлении адсорбата, более низком, чем давление заполнения поры. Различия в величинах давлений стадий адсорбции и десорбции зависят от поверхностного натяжения жидкости и повышаются с уменьшением радиуса кривизны. Таким образом, процесс капиллярной конденсации в сквозных порах протекает необратимо, а на изотермах возникает область *капиллярно-конденсационного гистерезиса*. Пример изотермы капиллярной конденсации адсорбата в идеальной открытой цилиндрической поре приведен на рис.45 в).

Реальные твердые адсорбенты имеют сложную структуру пористого пространства, состоящую из пор различных размеров и конфигураций. Поэтому на изотермах капиллярной конденсации возникают различные по ширине и углам наклона области гистерезиса. Примеры изотерм адсорбции и капиллярной кон-

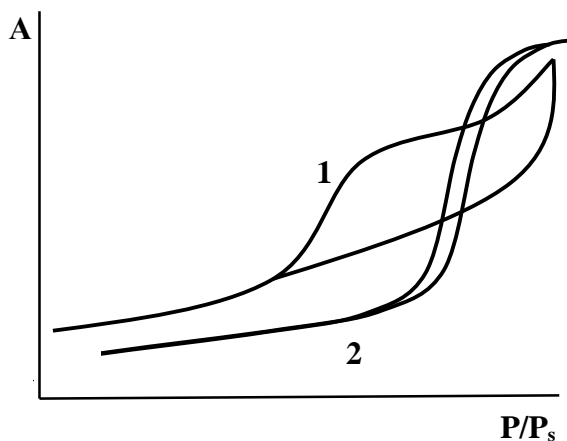


Рис.46. Изотермы адсорбции и капиллярной конденсации азота на катализаторе Оултона – 1 и аэросиле – 2 (по данным [6])

денсации в реальных системах представлены на рис.44 и рис. 46.

Кроме наличия в твердых телах сквозных пор, капиллярно-конденсационный гистерезис на изотермах конденсации паров может быть вызван сложной формой пор, неполным смачиванием твердой поверхности, нарушением формы конденсационных менисков и др., что существенно усложняет описание процессов конденсации в пористом пространстве твердых тел классическим уравнением Кельвина (Томсона). Поэтому при проведении практических расчетов

учет вклада подобных явлений проводится путем дополнительной модификации уравнения (290).

Изотермы капиллярной конденсации находят практическое применение при экспериментальном определении структурных параметров твердых тел, например, характеристик пористой структуры твердых адсорбентов.

#### 4.9. Методы исследования структуры твердых адсорбентов

В современных исследованиях структуры и химического состава твердых поверхностей используются разнообразные методы физического эксперимента, наиболее важными из которых являются прецизионные оптические, спектральные и дифракционные инструментальные методы. Результаты исследований с применением физических методов составляют экспериментальную основу моделирования структуры поверхности твердых тел.

К *оптическим методам* исследования поверхности относятся *оптическая, растровая, электронная, сканирующая электронная микроскопия и эллипсометрия*. С помощью оптических методов получают достоверную информацию о микрорельефе поверхности, размерах микрокристаллов, а также о природе и структуре поверхностных дефектов и дислокаций.

В группу *спектральных методов* исследования твердых поверхностей входят *абсорбционная ИК-, КР- и УФ-спектроскопия, оже-, фотоэлектронная (ФЭС) и рентгенофотоэлектронная (РФЭС) спектроскопия, электронная спектроскопия химического анализа (ЭСХА), масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ), ионно-нейтрализационная (ИНС) и автоионная (АИС) спектроскопия*. Спектральные методы позволяют получить полную информацию о химическом составе поверхностных слоев и состоянии локализованных на поверхности твердого тела атомов и молекул.

К *дифракционным методам* исследования поверхности относятся *автоэлектронная и автоионная эмиссия (ионный проектор), дифракция медленных (ДМЭ) и быстрых (ДБЭ) электронов, а также метод рассеяния ионов*. Дифрак-



ционные методы характеризуются высоким разрешением и дают достоверную информацию об особенностях структуры поверхности твердых тел, типе поверхностных решеток и положении в них отдельных атомов, наличии на поверхности граней различной кристаллографической ориентации, позволяют изучать различные поверхностные процессы.

Более подробно с физическими методами исследования поверхности можно ознакомиться в литературе [1, глава V].

Наиболее важными макроскопическими характеристиками структуры твердых адсорбентов являются удельная поверхность и пористость. Данные характеристики связаны с адсорбционной способностью твердых тел, являются основой аналитического контроля качества диспергированных материалов, необходимы при построении термодинамически корректных моделей адсорбции, подборе оптимальных адсорбентов для решения разнообразных прикладных проблем химии и экологии. Значения удельной поверхности и параметры пористой структуры твердых тел могут быть определены из результатов экспериментальных исследований процессов адсорбции.

#### 4.9.1. Определение удельной поверхности твердых адсорбентов

Удельная поверхность численно равна межфазной поверхности, отнесенной к единице объема или единице массы твердого тела. Для непористых материалов межфазная поверхность совпадает с внешней поверхностью частиц твердых фаз, а для пористых адсорбентов – определяются внутренней поверхностью частиц, связанной с пористой структурой твердых тел. Поэтому методы экспериментального определения удельной поверхности непористых и пористых материалов существенно различаются.

Так как поверхность непористых диспергированных твердых тел совпадает с внешней поверхностью, то величину удельной поверхности находят исходя из их дисперсности. Если радиус частиц монодисперсного порошка равен  $r_i$ , то его удельную поверхность  $s_{уд}$  рассчитывают по формулам:

$$s_{уд} = \frac{3}{r_{тв} r_i} \frac{M^2}{кг_{алс}}; \quad s'_{уд} = \frac{3}{r_i} \frac{M^2}{M_{алс}^3} \quad (293)$$

где  $r_{тв}$  – плотность твердого материала.

Удельную поверхность полидисперсных порошков находят из выражений:

$$s_{уд} = \dot{\bar{a}} \sum_{i=1}^n \frac{3x_i}{r_{тв} r_i} \frac{M^2}{кг_{алс}}; \quad s'_{уд} = \dot{\bar{a}} \sum_{i=1}^n \frac{3x'_i}{r_i} \frac{M^2}{M_{алс}^3} \quad (294)$$

где  $x_i$  и  $x'_i$  – массовая или объемная доля фракции радиуса  $r_i$  в функции распределения массы или числа частиц по радиусу для полидисперсного порошка.

Из уравнений (293), (294) следует, что основу для расчета удельной поверхности непористых материалов служат *результаты анализа гранулометрического состава диспергированных порошков*: функции распределения числа или массы частиц по радиусам. Анализ гранулометрического состава проводится экспериментально ситовым, седиментационным, кондуктометрическим,

рентгенографическим, дифракционным методами и т.д. Более подробно техника гранулометрического анализа описана в работах [1, 2, 6].

Точность определения удельной поверхности непористых твердых тел составляет 3÷10 % и зависит от методики гранулометрического анализа.

Для определения удельной поверхности твердых пористых тел наиболее широко используют *адсорбционные методы*, которые основаны на расчете величин удельной поверхности из изотерм хемсорбции и физической адсорбции.

Действительно, согласно данному определению, удельная поверхность пропорциональна *емкости плотноупакованного монослоя межфазной поверхности  $a_m$* . Если известна *посадочная площадка адсорбата* в плотноупакованном монослое  $s_o$ , т.е. площадь, которую молекула адсорбата занимает в поверхностном слое, то удельную поверхность твердого тела можно рассчитать из данных адсорбционного эксперимента по уравнению:

$$s_{уд} = a_m s_o N_a \quad (295)$$

где  $N_a$  – число Авогадро.

Размерность удельной поверхности, рассчитанной по уравнению (295), определяется размерностью емкости монослоя  $a_m$ .

Таким образом, экспериментальная задача в расчете удельной поверхности из данных адсорбционного эксперимента сводится к надежному определению емкости плотноупакованного монослоя межфазной поверхности.

Наиболее широко в адсорбционных измерениях удельной поверхности твердых тел применяется *метод низкотемпературной адсорбции*.

В данном методе емкость монослоя поверхности твердого тела находят обработкой обратимого участка изотерм полимолекулярной адсорбции стандартных адсорбатов в линейных координатах уравнений БЭТ (277) или Арановича (280), как это показано на рис.40. Использование в расчетах изотермы Арановича позволяет проводить обработку экспериментальных данных более надежно. Посадочные площадки стандартных адсорбатов или находят экспериментально из изотерм адсорбции на адсорбентах с известной удельной поверхностью, или рассчитывают исходя из геометрических размеров молекул. В качестве стандартных адсорбатов в методе низкотемпературной адсорбции используют азот и инертные газы, посадочные площадки которых точно известны, не зависят от природы адсорбента и близки к геометрическим размерам молекул. Так, для азота, аргона и криптона значения  $s_o$  равны соответственно 0.162; 0.138 и 0.95 нм<sup>2</sup> [1]. Для повышения точности измерений за счет расширения экспериментальных интервалов  $P_i/P_s$  эксперимент проводят при температурах жидкого азота или воздуха. Пример изотерм низкотемпературной адсорбции азота приведен на рис.46.

С помощью метода низкотемпературной адсорбции определяют суммарное значение внешней и внутренней поверхности твердых материалов и адсорбентов с точностью, достигающей 5 % от измеряемых величин.

Другим методом измерения удельной поверхности твердых адсорбентов и катализаторов является метод, основанный на экспериментальном получении

*изотерм хемсорбции реакционноспособных газов.* Метод основан на специфической природе хемсорбционных взаимодействий. Так, в ходе хемсорбции водорода и кислорода на переходных металлах каждый поверхностный атом металла избирательно связывает один атомом адсорбата. Поэтому из величин предельной хемсорбции можно точно найти емкость монослоя и рассчитать поверхность металла в адсорбенте или катализаторе.

Получение изотерм хемсорбции реакционноспособных газов проводят при комнатных температурах для исключения возможности протекания процесса полимолекулярной адсорбции. Емкость монослоя определяют с использованием уравнений изотерм Лэнгмюровского типа. Точность измерения удельной поверхности с помощью изотерм хемсорбции составляет 5÷8 %, что соизмеримо с погрешностями метода низкотемпературной адсорбции.

Несомненным достоинством метода определения удельной поверхности из изотерм хемсорбции является возможность измерения поверхностной концентрации активных центров, избирательно взаимодействующих с реакционноспособными газами, что чрезвычайно важно для исследования гетерогенных катализаторов и гетерогенно–каталитических реакций.

Разработан также метод определения удельной поверхности *из изотерм капиллярной конденсации* химически инертных адсорбатов. А.В.Киселевым получено уравнение (296), которое связывает между собой количество жидкого адсорбата в порах твердого адсорбента  $n_k$  с уменьшением межфазной поверхности  $s_k$  в процессе капиллярной конденсации:

$$Dm_{ads} dn_k = S ds_k \quad (296)$$

где  $Dm_{ads}$  и  $S$  – изменение химического потенциала адсорбата в ходе конденсации и поверхностное натяжение жидкого адсорбата.

Интегрируя выражение (296) в области капиллярной конденсации до предельного значения количества адсорбата в порах адсорбента  $n_{\text{ж}}$ , можно получить уравнение для расчета удельной поверхности адсорбента  $s_{уд}^k$ :

$$s_{уд}^k = \frac{RT}{S} \int_{n_k}^{n_{\text{ж}}} \ln \frac{P_s}{P_i} dn_k \quad (297)$$

Значения интеграла правой части выражения (297) находят численным интегрированием области конденсации экспериментальных изотерм.

Проведенные расчеты показали, что удельные поверхности, найденные из изотерм капиллярной конденсации, близки к значениям  $s_{уд}$ , определенным методом низкотемпературной адсорбции.

#### 4.9.2. Определение параметров пористой структуры твердых адсорбентов

Параметры пористой структуры твердых тел рассчитывают из *экспериментальных изотерм капиллярной конденсации*. Действительно, в области ка-

пиллярной конденсации количество адсорбированного вещества пропорционально объему пор твердого тела, а равновесные давления связаны с радиусами кривизны поверхности жидкого адсорбата, т.е. с размером пор, уравнением Кельвина (Томсона). Поэтому обработка изотерм адсорбции в области давлений адсорбата выше начала капиллярной конденсации позволяет получить зависимости объема пор от радиуса – основную макроскопическую характеристику пористости твердого тела.

Для расчета параметров пористой структуры твердых тел используют изотермы адсорбции и капиллярной конденсации инертных адсорбатов, полученных в широком интервале  $P_i/P_s$  в тех же условиях, что и при измерении удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции. Примеры экспериментальных изотерм адсорбции и капиллярной конденсации азота в реальных адсорбционных системах, которые могут быть использованы для расчетов параметров пористой структуры, представлены на рис.46. Основные этапы обработки экспериментальных изотерм иллюстрирует рис.47.

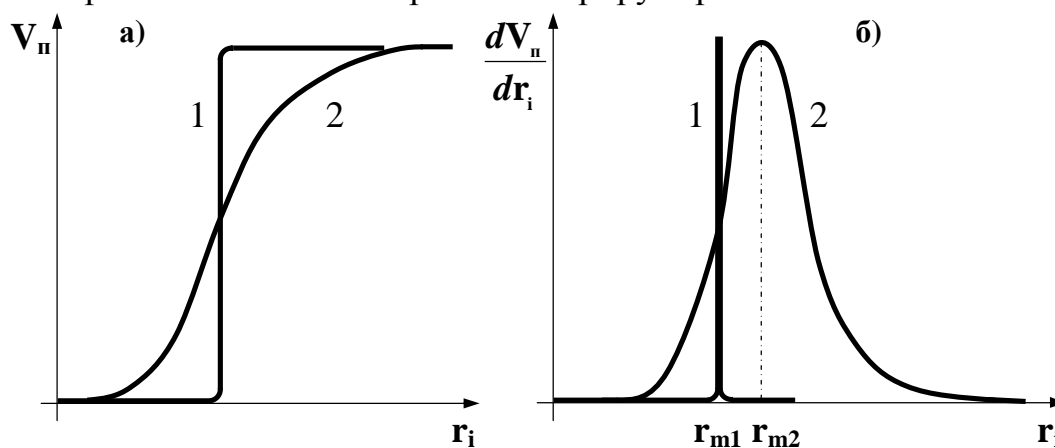


Рис.47. Интегральная – а) и дифференциальная – б) функции распределения объема пор  $V_n$  по радиусу  $r_i$  для идеального монопористого – 1 и реального полипористого – 2 твердых адсорбентов

Из экспериментальных изотерм находят величины адсорбции и равновесные давления паров адсорбата, отвечающие десорбционной ветви области капиллярной конденсации, которая более точно соответствует состоянию равновесия. По значениям давления  $P_i$  с использованием уравнения Кельвина (Томсона) в виде (291) рассчитывают эффективные радиусы пор  $r_i^{эф}$ , а из величин адсорбции по выражению, подобному (176) – объемы пор  $V_n$ , соответствующие найденным эффективным радиусам.

Эффективный  $r_i^{эф}$  и истинный  $r_i$  радиусы пор отличаются на величину толщины адсорбционного слоя  $t_a$ , которую можно рассчитать с использованием данных о закономерностях обратимой адсорбции паров. Если величина адсорбции адсорбата на непористом адсорбенте при давлении  $P_i$  равна  $a_i(P_i)$ , то значения  $t_a$  легко найти из очевидного соотношения (298):

$$t_a = a_i(P_i) \frac{V_{mi}}{s_{уд}} \quad (298)$$

Величины  $a_i(P_i)$  рассчитывают из параметров изотермы полимолекуляр-

ной адсорбции при давлениях пара, соответствующих области конденсации.

Результаты расчетов позволяют получить *интегральную кривую распределения*, а обработка интегральной кривой – *дифференциальную функцию распределения объема пор  $V_n$  по радиусу  $r_i$*  – основную характеристику пористой структуры твердых тел. Примеры интегральных и дифференциальных кривых распределения для твердых адсорбентов приведены на рис.46.

Другой метод обработки изотерм капиллярной конденсации был предложен А.В.Киселевым. В данном методе проводится численное интегрирование уравнения (297) при малых изменениях количества адсорбата в порах  $n_k$  и находятся изменения свободной поверхности адсорбента в области капиллярной конденсации. На основании результатов подобных расчетов можно определить радиусы пор твердого тела и далее построить дифференциальные функции распределения объема пор по радиусу.

Анализ функций распределения объемов пор по радиусу для различных пористых материалов свидетельствует о том, что доля пор с низким радиусом в общем объеме пористого пространства твердого тела относительно невелика, но поверхность, отвечающая этим порам, может быть весьма значительной. Поэтому с увеличением радиуса объем пор растет быстрее, чем удельная поверхность, и максимум дифференциальной кривой распределения поверхности по радиусу чаще всего соответствует области микропор.

Таким образом, результаты адсорбционного эксперимента с использованием стандартных адсорбатов составляют основу для определения практически важных макроскопических характеристик твердых тел – удельной поверхности и параметров пористой структуры.

#### **4.10. Динамическая активность адсорбентов. Теоретические основы хроматографии**

Термодинамические характеристики процессов адсорбции газов и паров определяют сродство адсорбата и адсорбента и служат количественными параметрами *статической активности* поверхности твердых тел. Однако, на большинство реальных процессов в химии и химической технологии проводится в реакторах проточного типа, т.е. *в неравновесных условиях*.

Рассмотрим особенности процесса адсорбции вещества в проточном реакторе, блок–схема которого приведена на рис.48 а). Пусть длина реактора равна  $L$ , а объемная концентрация адсорбента в реакторе –  $q_0$ . Поток массы в реакторе с постоянной линейной скоростью  $r_i$  создается инертным газом с малой адсорбционной способностью. Процессы в потоке протекают изотермически при температуре  $T$ .

Если в момент времени  $t$ , условно принятый за нуль, в потоке мгновенно создать конечную концентрацию адсорбата  $c_i^0$  с высокой статической активностью, то концентрация вещества на выходе из реактора  $c_i$  будет изменяться по сложной зависимости, которую иллюстрирует рис.48 б).

Из данных рис.48 следует, что в области I до момента времени  $t_{уд}$  концентрация вещества в выходном потоке равна нулю, что связано с адсорбцией вещества на поверхности адсорбента в реакторе. Время  $t_{уд}$  называется *временем проскока* или *временем удерживания*. Время удерживания зависит от адсорбционной способности адсорбата, скорости потока, толщины слоя адсорбента и в целом характеризует адсорбционные свойства динамических систем. Далее в области II концентрация вещества  $c_i$  возрастает во времени по сложной зависимости, и после достижения некоторого времени  $t_{ст}$  становится равной концентрации  $c_i^0$  на входе в реактор. Качественный вид зависимости выходной концентрации вещества от времени, т.е. *кинетические кривые динамических процессов адсорбции*, не зависит от природы как адсорбатов, так и адсорбентов.

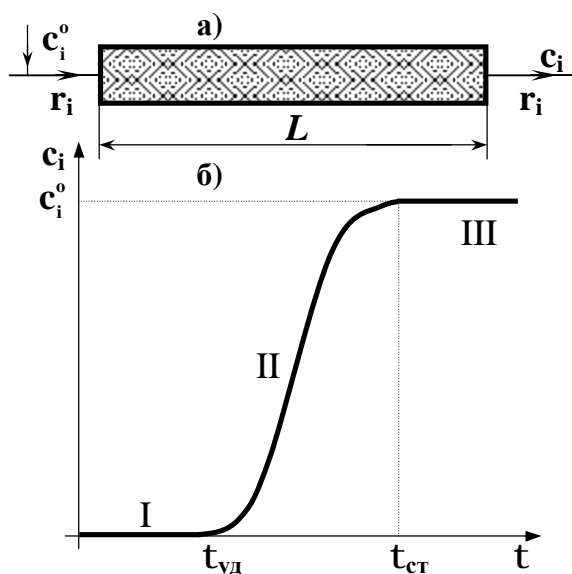


Рис.48. Блок–схема проточного реактора – а) и зависимость концентрации вещества в потоке  $c_i$  от времени  $t$  – б)

Таким образом, закономерности адсорбции веществ в неравновесных процессах нельзя характеризовать только параметрами статической активности. Поэтому для описания поведения адсорбата в неравновесных условиях вводится понятие "*динамическая активность адсорбента*", основной характеристикой которой служит *время удерживания*, определяемое скоростями адсорбции веществ. Параметры статической и динамической активности адсорбентов тесно связаны между собой. Так, форма кинетической кривой в области II рис.48 определяется видом равновесной изотермы адсорбции адсорбата, т.е. характеристиками статической активности адсорбента.

На различиях в динамической активности и адсорбционной способности основаны методы *хроматографического анализа* и *разделения смесей веществ* и соединений. Хроматография была открыта в 1903 г. М.С. Цветом, и в настоящее время находит широкое применение при проведении научных исследований и в современных химических производствах.

Для получения основных уравнений хроматографии рассмотрим изотермический реактор с твердым адсорбентом, через который пропускается поток инертного носителя – газа или жидкости – с объемной скоростью  $r_i$ . В потоке содержится адсорбат с высокой статической активностью. Скорость потока такова, что в элементе реактора размером  $dx_i$  достигается равновесное распределение адсорбата между объемом фазы и адсорбентом, и концентрация вещества в потоке снижается на  $dc_i$ . Тогда убыль количества молей адсорбата из потока носителя  $dn_i$  можно определить из равенства (299):

$$dn_i = r_i dc_i dt \quad (299)$$

где  $dt$  – время, за которое адсорбат проходит элемент  $dx_i$  проточного реактора.

С другой стороны, если объемная концентрация адсорбента в реакторе равна  $q_0$ , а изменение величины адсорбции адсорбата на поверхности адсорбента –  $da_i(c_i)$ , то величину  $dn_i$  можно найти из выражения:

$$dn_i = q_0 da_i(c_i) dx_i \quad (300)$$

Выражения (299), (300) позволяют рассчитать линейную скорость перемещения адсорбата вдоль реактора  $u_i$ :

$$u_i = \frac{dx_i}{dt} = \frac{r_i}{q_0 \frac{da_i(c_i)}{dc_i}} = \frac{r_i}{q_0 H_i} \quad (301)$$

где  $H_i$  – константа Генри, характеризующая адсорбционную способность веществ в области низких концентраций.

Выражения (300), (301) представляют собой *основные уравнения идеальной равновесной хроматографии*.

Из уравнения (301) следует, что линейная скорость перемещения вещества по слою адсорбента в проточном реакторе определяет значение производной  $da_i(c_i)/dc_i$ , то есть вид равновесной изотермы адсорбции. Повышение статической активности адсорбата, связанное с ростом константы Генри  $H_i$ , способствует уменьшению линейной скорости перемещения вещества по реактору. Поэтому компоненты смесей, обладающие различной адсорбционной способностью, за счет разной линейной скорости перемещения по слою адсорбента на выходе из проточного реактора будут разделяться во времени. В этом и заключается принцип хроматографического разделения смесей.

Обобщенная блок–схема хроматографического анализатора представлена на рис.49.

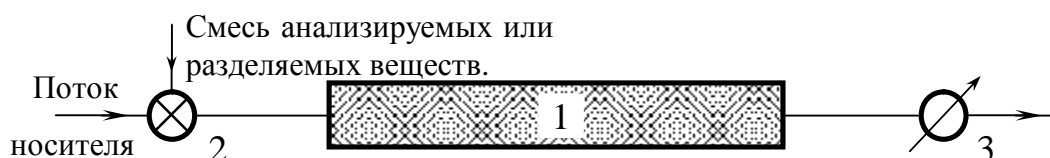


Рис.49. Принципиальная схема хроматографического анализатора. 1 – колонка с адсорбентом; 2 – смеситель; 3 – регистрирующий прибор

Основа анализатора – хроматографическая колонка с адсорбентом 1, которая находится в потоке инертного газового или жидкого носителя. В начале анализа в поток через смеситель 2 подают анализируемую смесь, компоненты которой адсорбируются на поверхности адсорбента в начале колонки. Затем начинаются процессы десорбции, скорости которой зависят от динамической активности веществ. Последовательные циклы адсорбции и десорбции, которые условно называют *элементарными тарелками*, повторяются в процессе прохождения смеси через слой адсорбента, и на выходе из колонки вещества, составляющие смесь, *разделяются в пространстве*. Концентрации компонентов смеси измеряют регистрирующим прибором, фиксирующим теплопроводность потока, температуру пламени специальных горелок, диэлектрическую постоянную, светопропускание, масс-спектр и т.д.

На описанном выше принципе основаны все методы хроматографического анализа и разделения многокомпонентных смесей.

Методы хроматографии подразделяют по *типу хроматографического элемента, методу разделения, природе подвижной фазы* или *носителя*.

Если хроматографический элемент выполнен в виде колонки с адсорбентом, то хроматографию называют *колоночной*. В случае, если слой адсорбента нанесен на плоскую основу, хроматографию называют *плоскостной*. Важной разновидностью плоскостной хроматографии является *бумажная*, в которой разделение компонентов смесей проводят на специальной хроматографической бумаге, которая обладает равномерной плотностью, толщиной и высокой изотропностью по всем направлениям.

В качестве подвижных фаз в хроматографических анализаторах используют инертные газы: гелий, азот, аргон, а также инертные растворители. Поэтому различают *газовую, газожидкостную и жидкостную хроматографию*. Отличие газовой и газожидкостной хроматографии заключается в том, что в первом случае в поток подвижной фазы подается газовая смесь, а во втором – жидкая проба, предварительно испаренная в смесителе.

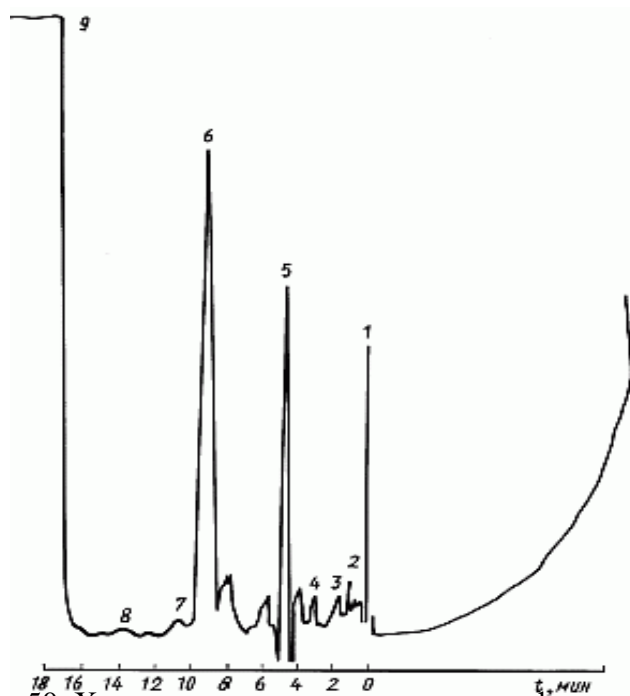


Рис.50. Хроматограмма технического фенола: 1 – ацетон; 2 – оксид мезитила; 3 – изопропилбензол; 4 – метилстирол; 5 – додекан; 6 – 2-метилбензофуран; 7 – ацетофенон; 8 – диметилфенилкарбинол; 9 – фенол

В хроматографии применяют два метода разделения смесей: *элюционный*, который основан на непосредственном разделении веществ в инертной подвижной фазе – *элюэнте*, обладающей низкой адсорбционной способностью, и *вытеснительный*, заключающийся в вытеснении компонентов смеси стандартным жидким носителем с высокой адсорбционной способностью.

Наиболее широкое применение хроматография находит как метод качественного и количественного анализа сложных смесей органических соединений. В качестве примера на рис.50 приведена хроматограмма технического фенола, полученная методом газожидкостной хроматографии.

Как следует из рис.50, в техническом феноле, кроме основного вещества, содержится значительное число различных примесей, концентрации большинства из которых не могут быть измерены другими методами. Приведенный пример наглядно иллюстрирует возможности хроматографии как одного из наиболее продуктивных методов физико-химического анализа и разделения.



## Глава 5.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТЕЙ

### 5.1. Основные особенности адсорбции на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ

Явление адсорбции на поверхности раздела жидких многокомпонентных растворов с газовой фазой или другой жидкостью, заключается в самопроизвольном изменении концентраций растворенных веществ в поверхностном слое под влиянием избыточной энергии межфазной поверхности, связанной с поверхностным натяжением жидкости. Из фундаментального уравнения Гиббса (127) следует, что характер зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворенных веществ определяется их *поверхностной активностью*: по данным рис.17, независимо от природы объемной фазы для ПАВ поверхностное натяжение снижается, а для ПИАВ – возрастает с ростом концентрации адсорбата. Состояние растворенных веществ определяются *энергетическими характеристиками сольватации*, которые складываются из *энергий неспецифических межмолекулярных взаимодействий*, связанных с изотропными свойствами растворов, и *специфической сольватации*, вызванной образованием водородных связей. Те же типы взаимодействий принимают участие в формировании поверхностных слоев и определяют значения термодинамических характеристик адсорбционных равновесий. Однако в результате одинаковой природы взаимодействий в поверхностных слоях качественные закономерности адсорбции на поверхности жидкостей и жидких растворов *остаются однотипными*.

Основные особенности процессов адсорбции на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ заключаются в следующем.

- В результате высокой подвижности и лабильности жидкие *межфазные поверхности* всегда равны *внешней поверхности границы раздела фаз*.
- Постоянство изотропных свойств жидкостей и жидких растворов определяет их структурную и энергетическую однородность. Поэтому межфазные поверхности жидкостей обладают свойствами *энергетической и геометрической однородности*.
- Состояние адсорбционных слоев на поверхности жидкостей определяет, в основном, энергия *межмолекулярных взаимодействий*. Химические взаимодействия с высокой энергией адсорбционной связи в поверхностных слоях полностью отсутствуют. Поэтому энергии адсорбционной связи адсорбата невелики и быстро убывают с расстоянием.
- Интенсивные сольватационные взаимодействия в растворах ограничивают область действия адсорбционных потенциалов межфазных поверхностей. Поэтому *адсорбционные объемы жидких поверхностей невелики*, их протяженность сравнима с размерами молекул адсорбата, и процессы адсорбции протекают в *мономолекулярных адсорбционных слоях*.

- Поверхности жидкостей на молекулярном уровне находятся в сильно возмущенном состоянии. Молекулы адсорбата способны перемещаться по границе раздела фаз в результате поверхностной диффузии и переходить в соприкасающиеся гомогенные фазы. Поэтому адсорбат на поверхности жидкостей всегда находится в *делокализованном состоянии*.
- Поверхностное натяжение жидкостей может быть точно измерено экспериментально. Поэтому энергетические характеристики жидких поверхностей могут быть определены из поверхностного натяжения жидкостей.

В связи с малыми значениями межфазных поверхностей и величин адсорбции классические объемный и весовой методы адсорбционных измерений нельзя применять в исследованиях процессов адсорбции на жидких поверхностях, и для получения изотерм адсорбции на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ используют особые методы и подходы.

Так как энергетическое состояние поверхности жидкостей непосредственно связано с поверхностным натяжением, то в исследованиях адсорбционных равновесий на жидких поверхностях наиболее часто используют методы, основанные на *фундаментальном уравнении Гиббса*. Методики экспериментального измерения поверхностного натяжения жидкостей подробно описаны в главе I. Формы записи уравнения Гиббса для бинарных жидких адсорбционных систем различной природы представлены в табл.6.

Таблица 6

Запись фундаментального уравнения Гиббса для процессов адсорбции на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ

Тип раствора	Вид фундаментального уравнения Гиббса для растворов:	
	Неэлектролитов	Электролитов
Реальные растворы	$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_i} \quad (302)$	$\Gamma_i = -\frac{a_{\pm i}}{(v_+ + v_-)RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_{\pm i}} \quad (303)$
Идеальные и разбавленные растворы.	$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_i} \quad (304)$	$\Gamma_i = -\frac{c_{\pm i}}{(v_+ + v_-)RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_{\pm i}} \quad (305)$

Из уравнений (302)÷(305) следует, что изотермы избыточной адсорбции на жидких поверхностях могут быть получены из *экспериментальных изотерм поверхностного натяжения*, или изотермических зависимостей поверхностного натяжения от концентрации растворенных веществ. Пример обработки изотерм поверхностного натяжения для растворов ПАВ с целью построения изотерм избыточной адсорбции представлен на рис.51.

Существуют графический и аналитический методы обработки экспериментальных изотерм поверхностного натяжения.

В *графическом методе* проводят касательную к изотерме поверхностного натяжения в точке с концентрацией адсорбата  $c_{ai}$  и находят величину  $Z$ , равную разности отрезка, который касательная отсекает на оси ординат и поверхностного натяжения  $\sigma_a$  при  $c_{ai}$ . Тогда уравнение Гиббса, например, (304), можно за-

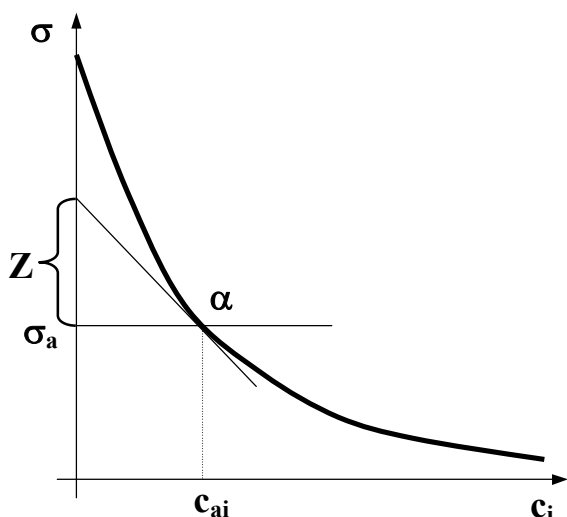


Рис.51. К расчету величин избыточной адсорбции растворенных веществ из изотерм поверхностного натяжения растворов

писать в виде:

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \frac{d\sigma}{dc_i} = -\frac{c_{ai}}{RT} \operatorname{tg} \alpha = \frac{Z}{RT} \quad (306)$$

Из выражения (306) следует, что значения  $Z$  пропорционально избыточной адсорбции  $\Gamma_i$ . Измеряя величины  $Z$  при разных концентрациях растворенных веществ  $c_i$ , получают изотермы адсорбции.

В другой разновидности графического метода находят тангенсы углов наклонов касательных к оси абсцисс при различных  $c_{ai}$ , и по уравнению (306) проводят расчет изотерм избыточной адсорбции.

В аналитических методах обработки изотермы поверхностного натяжения описывают математическим уравнением, например, степенным или логарифмическим полиномом, коэффициенты которых определяют из экспериментальных данных численными методами. Дифференцированием полученных полиномов находят выражения для расчета производной  $d\sigma/dc_i$  в зависимости от концентрации растворенного вещества  $c_i$  и с использованием уравнения, например, (306), строят изотерму избыточной адсорбции.

Кроме методов, основанных на измерении поверхностного натяжения, в исследованиях закономерностей адсорбции на поверхности жидкостей используют специальные инструментальные методы.

В методе меченых атомов адсорбирующиеся вещества метят радиоизотопами со слабой  $\beta$ -активностью, например,  $^{14}\text{C}$  или  $^{35}\text{S}$ . Далее детектором  $\beta$ -излучений, который устанавливают вблизи поверхности раствора, измеряют уровень радиоактивности. Области радиоизлучения таких изотопов малы, и значения измеренной радиоактивности отвечает тонкому слою раствора, который для  $^{14}\text{C}$  составляет около 60 мкм. Данные по радиоактивности поверхностного слоя позволяют найти величины избыточной адсорбции растворенных веществ. Как следует из рис.52, метод меченых атомов позволяет экспериментально получать изотермы избыточной адсорбции с точностью, близкой к точности методов, основанных на измерении поверхностного натяжения жидкостей.

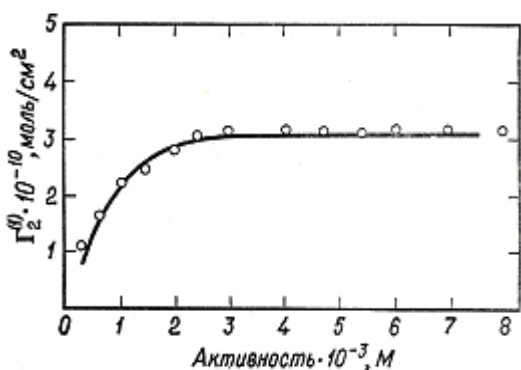


Рис.52. Изотерма адсорбции додецилсульфата натрия из воды. Измерения методом меченых атомов — точки; расчет по уравнению Гиббса — линии (по данным [6])

В *микротомном методе Мак-Бэна* с межфазной поверхности с помощью специального ножа – микротомы – отбирается слой жидкости толщиной не более 0.1 мм. Далее с применением аналитических методов определяют концентрации растворенных веществ в отобранных пробах жидкости и рассчитывают величины избыточной адсорбции. Данный метод относится к прямым методам измерения поверхностных избытков и позволяет определять величины адсорбции растворенных веществ, которые с точностью до 10% согласуются с результатами расчетов избыточных адсорбций из изотерм поверхностного натяжения по уравнению Гиббса.

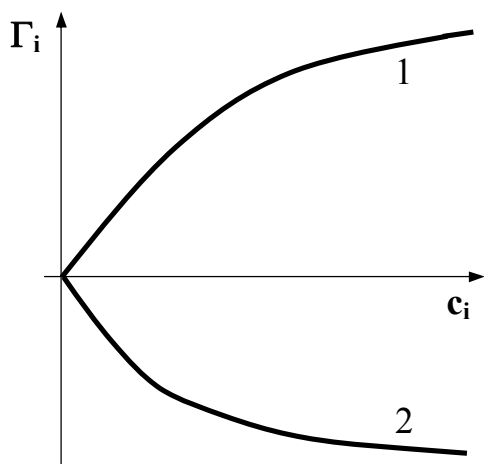


Рис.53. Изотермы избыточной адсорбции ПАВ – 1 и ПИАВ – 2 на жидких поверхностях

Примеры изотерм адсорбции на жидких поверхностях приведены на рис.53.

Сравнение зависимостей рис.52, 53 и рис.29 и результаты расчета параметров адсорбционных равновесий позволяет сделать важное обобщение: вид изотерм адсорбции на границах раздела жидкость– жидкость и жидкость–газ соответствует *теоретической изотерме процессов мономолекулярной адсорбции*, а предельные адсорбции в растворах ПАВ близки к *емкости монослоя*. Данное

положение подтверждает вывод об малых адсорбционных объемах поверхности жидкостей, величина которых сопоставимы с геометрическими размерами молекул растворенных веществ. Поэтому в процессах адсорбции на межфазных границах жидкость–жидкость и жидкость–газ полные  $a_i$  и избыточные  $\Gamma_i$  адсорбции имеют близкие значения, и для описания адсорбционных равновесий можно использовать модели адсорбции в идеальном и реальных мономолекулярных адсорбционных слоях и изотермы Лэнгмюровского типа.

## 5.2. Взаимосвязь поверхностного натяжения и концентраций веществ в растворах. Термодинамика адсорбции на поверхности жидкостей

Термодинамическое описание закономерностей адсорбции на жидких поверхностях базируется на представлениях термодинамики избыточных величин по Гиббсу и теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра. Одной из основных теоретических задач является раскрытие зависимости поверхностного натяжения от концентрации растворенных веществ.

Уравнения Гиббса, записанные в преобразованном виде (302)÷(305), описывают взаимосвязь избыточной адсорбции  $\Gamma_i$  и поверхностного натяжения  $\sigma$  для идеальных и неидеальных растворов. Из данных уравнений следует, что поверхностная активность вещества определяет знак производной  $d\sigma/dc_i$ . Если поверхностное натяжение снижается с ростом концентрации и  $d\sigma/dc_i < 0$ , то веще-

ство поверхностно активно и относится к классу ПАВ. При  $d\sigma/dc_i > 0$  вещество является поверхностно инактивным. Примеры изотерм адсорбции ПАВ и ПИАВ приведены на рис.17 и 52.

Адсорбционные равновесия на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ описываются изотермами мономолекулярной адсорбции в идеальном и реальных адсорбционных слоях. В частности, уравнение Лэнгмюра для процессов конкурентной и неконкурентной адсорбции растворенных веществ на поверхности жидкостей записывается в виде:

$$a_i = a_m \frac{b_i c_i}{1 + b_i c_i} \quad (307)$$

$$a_i = a_m \frac{b_i c_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i c_i} \quad (308)$$

Обработка экспериментальных изотерм в линейных координатах уравнения Лэнгмюра позволяет найти термодинамические характеристики адсорбционных равновесий: адсорбционный коэффициент  $b_i$  и предельную адсорбцию адсорбата  $a_m$ . Расчеты показывают, что уравнения (307), (308) хорошо описывают закономерности адсорбции на жидких поверхностях. В некоторых адсорбционных системах адсорбционные коэффициенты  $b_i$  изменяются с ростом степени заполнения поверхности, что связано с межмолекулярным взаимодействием адсорбат–адсорбат в реальных адсорбционных слоях. Однако в большинстве случаев изотермы типа Лэнгмюра наиболее точно описывают адсорбцию на поверхности жидкостей.

Систематические экспериментальные исследования влияния природы и состава растворов электролитов и неэлектролитов на их физико-химические свойства были проведены Б.Шишковским. Им было установлено, что зависимости поверхностного натяжения водных растворов от концентрации растворенных веществ описываются уравнением:

$$\sigma_0 - \sigma = A \ln(1 + B c_i) \quad (309)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение растворителя;  $A$  и  $B$  – эмпирические константы.

Выражение (309) получило название *уравнения Шишковского*. Результаты расчетов с использованием уравнения Шишковского показали, что константы  $A$  зависят от *температуры* и в пределах *гомологического ряда* ПАВ остаются *практически постоянными*, а константы  $B$  зависят как от *температуры*, так и *природы растворенного вещества*.

Уравнение (309) не имело четкого теоретического обоснования и является чисто эмпирическим. Однако работы Б.Шишковского стали важным этапом в развитии теории процессов адсорбции на жидких поверхностях.

Зависимость поверхностного натяжения двухкомпонентного раствора от концентрации растворенного вещества можно описать с позиций совместного использования метода избытков Гиббса и теории Лэнгмюра.

Тогда для процессов молекулярной адсорбции из идеальных или разбав-

ленных растворов сочетание уравнений (304) и (307) позволяет получить равенство (310):

$$-\frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_i} = a_m \frac{b_i c_i}{1 + b_i c_i} \quad (310)$$

При разделении переменных выражение (310) преобразуется к виду (311):

$$-d\sigma = a_m RT \frac{b_i}{1 + b_i c_i} dc_i \quad (311)$$

Интегрирование выражения (311) в пределах от чистого растворителя с  $\sigma = \sigma_0$  и  $c_i = 0$  до раствора с конечными значениями поверхностного натяжения  $\sigma$  и концентрации  $c_i$  позволяет получить уравнение (312):

$$\sigma_0 - \sigma = a_m RT \ln(1 + b_i c_i) \quad (312)$$

Уравнение (312) описывает зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенных веществ и тождественно уравнению Шишковского. Сопоставление выражений (309) и (312) показывает, что эмпирические константы  $A$  и  $B$  уравнения Шишковского имеют четкий физический смысл: константа  $A$  связана с предельной адсорбцией растворенного вещества  $a_m$ , а  $B$  численно равна адсорбционному коэффициенту  $b_i$ , т.е. концентрационной константе адсорбционного равновесия:

$$A = a_m RT; \quad B = b_i \quad (313)$$

В области низких концентраций растворенных веществ вид уравнения (312) изменяется. При низких концентрациях адсорбата адсорбционные равновесия описывает изотерма Генри, и равенство (310) записывается в виде:

$$-\frac{c_i}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_i} = a_m b_i c_i = H_i c_i \quad (314)$$

После интегрирования в пределах от чистого растворителя с  $\sigma = \sigma_0$  и  $c_i = 0$  до раствора с конечными  $\sigma$  и  $c_i$  равенство (314) преобразуется к виду (315):

$$\sigma_0 - \sigma = H_i RT \cdot c_i \quad (315)$$

Как следует из уравнения (315), в области Генри поверхностное натяжение растворов ПАВ линейно уменьшается, а ПИАВ – увеличивается с ростом как величин адсорбции, так и концентраций растворенных веществ, что хорошо согласуется с основными результатами исследований адсорбции электролитов и неэлектролитов на жидких поверхностях.

Таким образом, теоретический подход, использующий положения метода избыточных величин и модели мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, дает возможность описать термодинамические закономерности процессов адсорбции на границах раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ в широком интервале концентраций растворенных веществ. Очевидно, сочетание представлений метода избытков Гиббса и теории Лэнгмюра по физическому смыслу наиболее полно отражает всю совокупность явлений, которые определяют закономерности формирования адсорбционных слоев растворенных веществ на поверхности жидкостей.

### 5.3. Структура поверхностных слоев на границе раздела фаз жидкость–жидкость и жидкость–газ

Структура адсорбционных слоев на поверхности жидкостей формируется в результате адсорбционных взаимодействий и определяет параметры поверхностной активности. Установлено, что поверхностно–активные свойства растворенных веществ непосредственно связаны с особенностями сольватационных взаимодействий, протекающих в объеме раствора.

В растворах ПАВ взаимодействия молекул растворенного вещества с растворителем характеризуются более низкой интенсивностью, чем взаимодействия между молекулами растворителя, и молекулы ПАВ самопроизвольно вытесняются из структурных элементов объемной фазы и концентрируются в поверхностном слое. Напротив, интенсивная сольватация способствует локализации молекул или ионов ПАВ в растворе, в результате чего концентрация вещества в поверхностном слое снижается, и адсорбция становится отрицательной. Особенно сильное влияние процессы сольватации оказывают на поверхностную активность электролитов в водных растворах. Поэтому сольватационные взаимодействия в растворах определяют особенности структуры и свойства межфазных поверхностных слоев.

На основании анализа комплекса экспериментальных данных о закономерностях адсорбции и структуре поверхностных пленок Лэнгмюром были сформулированы основные подходы к описанию структуры адсорбционных слоев жидких поверхностей, согласно которым молекулы адсорбата изменяют свою ориентацию относительно межфазной поверхности в различных областях концентраций растворенных веществ. Возможность изменения ориентации молекул адсорбата в адсорбционном слое хорошо согласуется с представлениями о делокализованном характере процессов адсорбции растворенных веществ на поверхности жидкостей, которые в настоящее время имеют надежное экспериментальное и теоретическое обоснование.

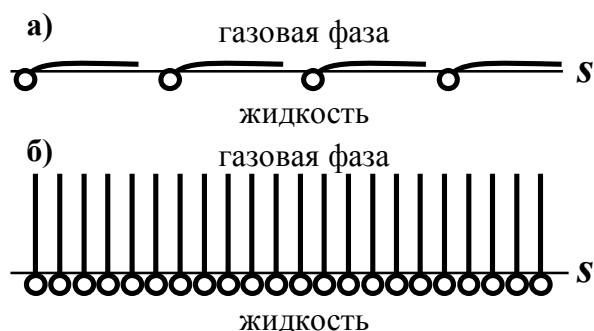


Рис.54. Структура поверхностных слоев на границе раздела фаз жидкость–газ при низких – а) и высоких – б) концентрациях ПАВ

Структуру мономолекулярных адсорбционных слоев ПАВ на межфазной границе жидкость–газ схематично иллюстрирует рис.54.

При адсорбции из полярных растворителей, например, воды, в области низких концентраций углеводородные радикалы молекул ПАВ ориентируются вдоль межфазной поверхности, а полярные группы погружаются в объем раствора. Положение молекул ПАВ относительно межфазной поверхности жидкости

и иллюстрирует схема рис.54 а). При адсорбции на границе раздела фаз жидкость–жидкость неполярные углеводородные радикалы переходят в менее полярную жидкость, но ориентация молекул ПАВ в поверхностном слое отвечает

схеме рис.54 а). Из сравнения рис. 54 и 12 следует, что структура поверхностных слоев жидкостей при низких концентрациях аналогична структуре газовых поверхностных пленок нерастворимых веществ.

Рост концентрации ПАВ в растворе изменяет структуру поверхностного слоя. Углеводородные радикалы молекул постепенно приобретают вертикальное положение, и в плотноупакованном монослое на поверхности жидкости образуется концентрированная пленка растворенного вещества. Те же процессы протекают и в поверхностных слоях границы раздела фаз жидкость–жидкость. Возникающая структура плотноупакованного монослоя на жидкой поверхности, которая отвечает схеме рис.54 б), идентична структуре конденсированных поверхностных пленок нерастворимых веществ, изображенной на рис.12.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований доказали идентичность структуры адсорбционных слоев ПАВ на поверхности жидкостей и поверхностных пленок нерастворимых веществ.

Особенности структуры плотноупакованных монослоев ПАВ на границе раздела фаз жидкость–газ позволили разработать методики определения геометрических размеров молекул растворенных веществ: посадочную площадку  $s_0$  и длину молекулы  $l_a$ – из данных адсорбционного эксперимента.

Действительно, если предельная адсорбция ПАВ на поверхности жидкости равна  $a_m$ , то в плотноупакованном монослое будет находиться  $a_m N_a$  молекул жидкого адсорбата массой  $a_m M_a$ . Тогда посадочную площадку  $s_0$  и длину молекулы ПАВ  $l_a$  можно легко найти из очевидных соотношений:

$$s_0 = \frac{1}{a_m N_a} \left[ \text{м}^2 \right] \quad l_a = a_m V_m = a_m \frac{M_a}{\rho_a} \left[ \text{м} \right] \quad (316)$$

где  $M_a$  и  $\rho_a$  – молекулярная масса и плотность жидкого ПАВ;  $N_a$  – число Авогадро.

Расчет геометрических размеров молекул ПАВ по экспериментальным изотермам адсорбции веществ из водных растворов показал следующее. Посадочные площадки полярных групп в гомологических рядах алифатических спиртов и жирных кислот равняются  $0.2 \div 0.25 \text{ нм}^2$ , что совпадает с результатами расчетов с использованием межатомных расстояний молекул ПАВ. Переход от предыдущего члена гомологического ряда к последующему сопровождается увеличением длины молекулы ПАВ на  $0,13 \text{ нм}$ , что близко к геометрическому размеру группы  $-\text{CH}_2-$  в органических соединениях.

Хорошее согласование результатов расчетов геометрических размеров молекул ПАВ, проведенных с использованием экспериментальных изотерм адсорбции на поверхности жидкостей и данных по межатомным расстояниям, доказывают корректность структур поверхностных слоев растворенных веществ. Кроме того, эти данные подтверждают высокую надежность использования уравнения Гиббса в расчетах величин избыточных адсорбций ПАВ и ПИАВ, а также обоснованность применения изотермы Лэнгмюра для описания закономерностей процессов адсорбции на жидких поверхностях.

Остановимся на взаимосвязи структуры поверхностных слоев с термодинамическими характеристиками адсорбционных равновесий.



Из выражений (313) следует, что константа  $A$  уравнения Шишковского связана с емкостью плотноупакованного монослоя  $a_m$ . Так как в гомологических рядах ПАВ величину  $a_m$  определяют посадочные площадки полярной группы, постоянные для всего ряда, то величина  $A$  не будет зависеть от природы растворенного вещества. Напротив, константа  $B$ , численно равная адсорбционному коэффициенту  $b_i$ , т.е. концентрационной константе адсорбционного равновесия, будет зависеть от природы молекул ПАВ.

Таким образом, использование представлений метода избытков Гиббса и теории мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра с учетом структуры образующихся поверхностных веществ позволило дать однозначное термодинамическое обоснование уравнения Шишковского.

Необходимо отметить, что вид уравнения Шишковского тождественен двумерному уравнению состояния поверхностного слоя, отвечающему изотерме Лэнгмюра. Данный факт, в сочетании с аналогией структуры адсорбционных слоев ПАВ и поверхностных пленок нерастворимых веществ, является прямым доказательством справедливости интерпретации поверхностного натяжения межфазной поверхности как *двухмерного поверхностного давления* и дает возможность использовать уравнения состояния поверхностных слоев при выводе и обосновании уравнений изотерм адсорбции.

#### 5.4. Поверхностная активность в гомологических рядах органических соединений. Правило Дюкло-Траубе

Большое внимание в теории адсорбции уделяется экспериментальным исследованиям и теоретическому описанию изменений адсорбционной способности в гомологических рядах органических соединений. Органические соединения в водных растворах обладают высокой поверхностной активностью, биосовместимостью и находят широкое применение на практике в качестве ПАВ и синтетических моющих средств. Поэтому результаты исследований закономерностей адсорбции в гомологических рядах составляют основу научно-обоснованных методов подбора оптимальных ПАВ, создания новых композиций с заданными поверхностно-активными свойствами.

В теории адсорбции количественной характеристикой адсорбционной способности веществ на поверхности жидкостей служит поверхностная активность. По Гиббсу *поверхностная активность*  $G_i$  численно равна производной поверхностного натяжения раствора  $\sigma$  по концентрации растворенного вещества  $c_i$  при значениях концентраций, стремящихся к нулю:

$$G_i = - \left( \frac{d\sigma}{dc_i} \right)_{c_i \rightarrow 0} \quad (317)$$

Графический смысл поверхностной активности иллюстрирует рис.17.

На рис.55 приведены изотермы поверхностного натяжения водных растворов карбоновых кислот. Аналогичные зависимости получены для гомологических рядов спиртов, аминов, сульфокислот и др. соединений.

Данные рис.55 свидетельствуют о том, что поверхностная активность карбоновых кислот возрастает с ростом числа атомов углерода в молекуле гомолога. Такие же закономерности наблюдаются и для других гомологических рядов. Количественные изменения поверхностной активности водных растворов ПАВ подчиняются правилу Дюкло-Траубе: *в гомологических рядах органических соединений при увеличении длины углеводородного радикала на группу  $-\text{CH}_2-$  поверхностная активность ПАВ возрастает в  $3 \div 3.5$  раза*. Математически правило Дюкло-Траубе записывают в виде:

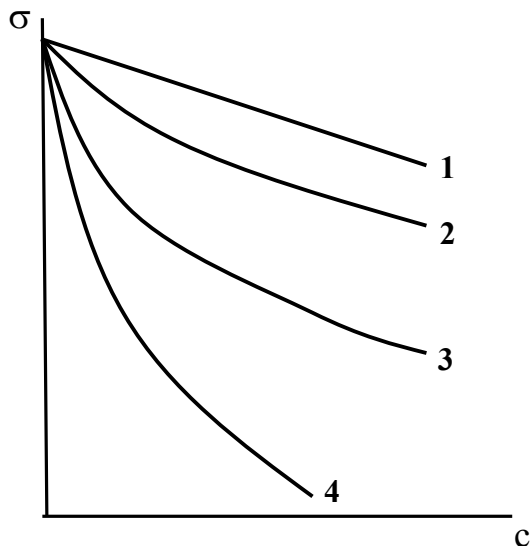


Рис.55. Изотермы поверхностного натяжения в гомологическом ряду карбоновых кислот. 1 – муравьиная, 2 – уксусная, 3 – пропионовая, 4 – масляная кислоты (по данным [2])

где  $i$  – порядковый номер гомолога.

$$\frac{G_{i+1}}{G_i} = 3 \div 3.5 \quad (318)$$

где  $i$  – порядковый номер гомолога.

Правило Дюкло-Траубе обобщает результаты исследований закономерностей адсорбции ПАВ на поверхности воды и позволяет прогнозировать изменение адсорбционной способности и поверхностной активности в гомологических рядах органических соединений исходя из поверхностно-активных свойств отдельных гомологов.

Для количественного обоснования равенства (318) рассмотрим закономерности изменений поверхностных активностей органических соединений при переходе от  $i$ -того члена гомологического ряда к последующему с позиций термодинамики процессов адсорбции на поверхности жидкостей. Правило Дюкло-Траубе определяет отношение поверхностной активности  $G_i$  гомологов ПАВ в области Генри. Величину  $G_i$  для  $i$ -того гомолога можно рассчитать сочетанием уравнений (315), (317):

$$G_i = - \left( \frac{d\sigma}{dc_i} \right)_{c_i \rightarrow 0} = a_m b_i RT = H_i RT \quad (319)$$

Выражение (319) позволяет установить взаимосвязь адсорбционных свойств соседних гомологов. Если учесть, что емкость плотноупакованного монослоя жидкой поверхности  $a_m$  в гомологическом ряду постоянна и определяется посадочной площадкой полярной группы, то отношение поверхностных активностей  $i$ -того и  $(i+1)$ -ого гомологов  $G_i$  и  $G_{i+1}$  будет численно равно отношению их адсорбционных коэффициентов  $b_i$  и  $b_{i+1}$ :

$$\frac{G_{i+1}}{G_i} = \frac{a_m b_{i+1} RT}{a_m b_i RT} = \frac{b_{i+1}}{b_i} \quad (320)$$

Согласно уравнению (200), величина адсорбционного коэффициента связана со стандартным изменением энергии Гиббса  $\Delta_a G_i^\circ$  или с изотермической работой

адсорбции  $W_i$ . Тогда уравнение (320) можно записать в виде:

$$\frac{G_{i+1}}{G_i} = \exp\left(-\frac{\Delta_a G_{i+1}^0 - \Delta_a G_i^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{W_{i+1} - W_i}{RT}\right) \quad (321)$$

Из соотношений (321) следует, что в области Генри изменения поверхностной активности ПАВ в гомологическом ряду определяется разностью *изотермических работ процессов адсорбции* отдельных гомологов.

Изотермическую работу адсорбции можно определить как работу по изменению концентрации вещества от  $c_i$  в объеме раствора до  $a_i$  в поверхностном слое. Поэтому по физическому смыслу величина изотермической работы адсорбции совпадает с энергией адсорбционной связи.

Если углеводородные радикалы молекул ПАВ в области Генри ориентированы параллельно границе раздела фаз, то при отсутствии стерических затруднений энергия адсорбционной связи  $i$ -того гомолога в поверхностном слое  $E_{адс}$  с учетом свойства аддитивности может быть найдена из уравнения:

$$E_{адс} = E_{пол} + (i-1)E_{-CH_2-} + E_{-CH_3} \quad (322)$$

где  $E_{-CH_2-}$ ,  $E_{-CH_3}$  и  $E_{пол}$  – энергии адсорбции групп  $-CH_2-$ ,  $-CH_3$  и полярной группы.

Согласно выражению (321), при переходе от  $i$ -того к  $(i+1)$ -му гомологу энергия адсорбционной связи возрастает на величину энергии взаимодействия группы  $-CH_2-$  с межфазной поверхностью  $E_{-CH_2-}$ . Тогда:

$$W_{i+1} - W_i = E_{-CH_2-} \cdot N_a \quad (323)$$

Сочетание выражений (321), (323) позволяет получить итоговое уравнение, которое описывает изменение поверхностной активности в гомологическом ряду при переходе от  $i$ -того и  $(i+1)$ -му гомологу:

$$\frac{G_{i+1}}{G_i} = \exp\left(\frac{E_{-CH_2-} \cdot N_a}{RT}\right) = \text{const} \quad (324)$$

Из уравнения (324) следует, что увеличение поверхностной активности ПАВ при переходе от предыдущего к последующему гомологу в гомологическом ряду органических соединений связано с ростом изотермической работы адсорбции, которая увеличивается на величину энергии адсорбционных взаимодействий группы  $-CH_2-$  с межфазной поверхностью. Поэтому отношение поверхностных активностей соседних гомологов – величина постоянная и не зависит от положения соединения в гомологическом ряду. Для водных растворов увеличение работы адсорбции равно  $3.0 \pm 0.2$  кДж/моль и не зависит от природы гомологического ряда ПАВ.

Уравнение (324) служит количественным обоснованием правила Дюкло-Траубе с позиций термодинамики адсорбции. Однотипный характер изменения поверхностной активности ПАВ в гомологических рядах различной химической природы являются экспериментальным доказательством одинаковых закономерностей процессов адсорбции на жидких поверхностях.

## 5.5. Классификация, физико-химические свойства и применение поверхностно-активных веществ

Основным практически важным физико-химическим свойством ПАВ является их поверхностная активность по отношению к воде. Для воды высокой поверхностной активностью обладают хорошо растворимые органические соединения: карбоновые кислоты, длина алифатической цепи которых превышает 12 атомов углерода, алифатические спирты, эфиры, амины и т.д. Поверхностно-инактивные свойства проявляют большинство неорганических соединений – минеральные кислоты, основания, соли.

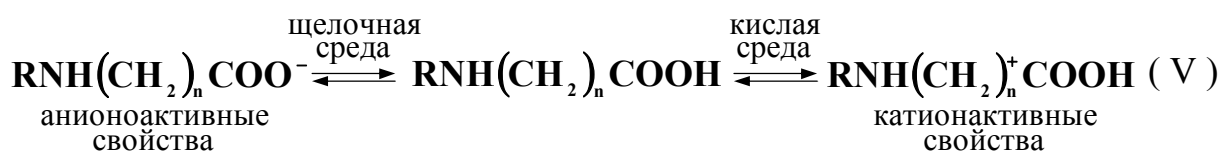
Свойства ПАВ определяет *дифильная структура* их молекул. Молекулы ПАВ содержат *гидрофильную полярную* и *гидрофобную олеофильную* части, которые, взаимодействуя с межфазной поверхностью, формируют определенную структуру поверхностных слоев, обуславливающую поверхностную активность. С прикладной точки зрения особое значение имеют поверхностно-активные вещества, молекулы которых содержат длинноцепочечные алифатические радикалы длиной до нескольких десятков атомов углерода, с оптимальным балансом гидрофильной и гидрофобной способности. Такие ПАВ обладают целым рядом особых физико-химических свойств, в частности, способны образовывать *коллоидно-мицеллярные растворы*.

Основой классификации ПАВ является способность их молекул к диссоциации в водных растворах. *Ионогенные ПАВ* в растворах диссоциируют с образованием поверхностно-активных ионов. *Неионогенные ПАВ* не способны к диссоциации и находятся в растворах в молекулярном виде.

К *неионогенным ПАВ* относятся оксиэтилированные соединения на основе карбоновых кислот, алифатических спиртов, аминов, алкилфенолов и пр. Углеводородные радикалы молекул неионогенных ПАВ чаще всего содержат 6÷18 углеродных атомов, а число оксиэтильных групп изменяется в широких пределах – от нескольких единиц до ста. Полиоксиэтиленовые группы определяют гидрофильные свойства ионогенных ПАВ, поэтому, изменяя их число, можно легко регулировать их поверхностно-активные свойства.

Ионогенные ПАВ также подразделяется на несколько классов:

- *анионные ПАВ*, при диссоциации которых образуются поверхностно-активные анионы. К данному классу относятся карбоновые кислоты и их соли  **$\text{RCOOH}$**  и  **$\text{RCOOMe}$** , алкилсульфаты  **$\text{ROSO}_2\text{OMe}$** , алкиларилсульфонаты  **$\text{RArSO}_2\text{OMe}$**  и ряд других соединений.
- *катионные ПАВ*, при диссоциации которых образуются поверхностно-активные катионы. К данному классу относятся первичные, вторичные и третичные амины и соли алкилзамещенных аммониевых оснований.
- *амфолитные ПАВ*, содержащие две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, а другая – основной характер. Равновесия в растворах данного класса ПАВ иллюстрирует схема (V):



В зависимости от pH водных растворов, амфолитные ПАВ проявляют как анион-, так и катионактивные свойства.

К *неионогенным ПАВ* относятся оксиэтилированные соединения на основе карбоновых кислот, алифатических спиртов, аминов, алкилфенолов и пр. Углеводородные радикалы молекул неионогенных ПАВ чаще всего содержат 6÷18 углеродных атомов, а число оксиэтильных групп изменяется в широких пределах – от нескольких единиц до ста. Полиоксиэтиленовая цепь определяет гидрофильные свойства данного класса ПАВ, поэтому, изменяя длину цепи, можно регулировать их поверхностно-активные свойства.

Физико-химические свойства и активность ПАВ в значительной степени зависят от природы растворителя. Некоторые вещества в водных растворах относятся к ионогенным, а в неводных – к неионогенным ПАВ. Так, иодид тетрапентиламмония  $[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]\text{I}$  в воде и ацетоне диссоциирует с образованием поверхностно-активного катиона, в хлороформе склонен к ассоциации, а в тетра-хлориде углерода образует коллоидный раствор. Поэтому при подборе оптимальных ПАВ для неводных сред необходима экспериментальная проверка поверхностной активности используемых веществ.

Различают *истинно растворимые* и *коллоидные ПАВ*.

*Истинно растворимые ПАВ* образуют гомогенные растворы вплоть до концентраций, отвечающих их растворимости. К данной группе ПАВ относятся значительное число растворимых в воде дифильных органических соединений с небольшими углеводородными радикалами: фенолы, амины, низшие алифатические спирты, карбоновые кислоты и их соли. Однако, особое практическое значение имеют *коллоидные ПАВ*, которые чаще всего и отождествляют с поверхностно-активными веществами. При некоторых концентрациях коллоидных ПАВ в растворах интенсивно протекают процессы ассоциации, вызывающие образование *коллоидно-мицеллярных растворов*. Мицеллы возникают в результате гидрофобных взаимодействий и представляют собой ассоциаты дифильных молекул, полярные группы которых ориентируются по направлению к воде, а лиофобные углеводородные радикалы сливаются друг с другом, составляя *ядро мицеллы*. Такая ориентация молекул ПАВ обеспечивает минимальную энергию поверхности мицелл. Пример структуры мицелл коллоидных ПАВ в водных и неводных средах представлен на рис. 56. Мицеллообразование протекает обратимо: при разбавлении мицеллы распадаются, и система самопроизвольно превращается в истинный раствор ПАВ.

Концентрации начала возникновения мицелл ПАВ называются *критическими концентрациями мицеллообразования (ККМ)*. Значения ККМ зависят от природы полярной группы и длины углеводородного радикала молекул. При ККМ происходит резкое изменение физико-химических свойств системы, в ча-

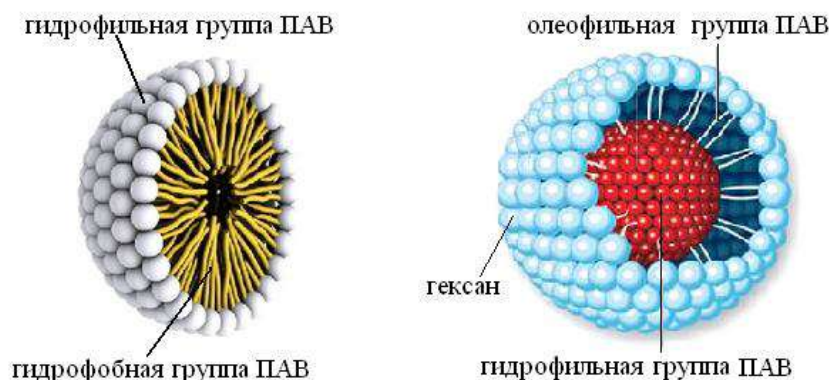


Рис.56. Строение мицелл ПАВ в воде и неполярном углеводороде (гептан, гексан, четыреххлористый углерод и т.п.)

стности, рост растворимости других веществ и примесей.

Явление увеличения растворимости веществ в коллоидно-мицеллярных растворах ПАВ называется *солубилизацией*. При солубилизации в результате специфических взаимодействий растворенные вещества или концентрируются в ядре мицеллы, или взаимодействуют с поверхностными полярными группами, что в конечном итоге вызывает рост растворимости веществ, включая примеси твердых частиц. В частности, на явлении солубилизации основано моющее действие *всех синтетических моющих средств*. Подробнее с явлением мицеллообразования в растворах ПАВ можно познакомиться в монографии [11].

Дифильность молекул является основой физико-химических свойств ПАВ, определяющих области их практического применения в качестве диспергаторов и стабилизаторов жидкофазных дисперсных систем.

ПАВ с молекулярной массой ниже 200 имеют высокую поверхностную активность, но не образуют поверхностных пленок с высокой механической прочностью, поэтому используются, в основном, в качестве пеногасителей в технологических процессах, в которых образование пен не желательно. ПАВ с молекулярной массой от 200 до 1000 используют в качестве диспергаторов и модификаторов поверхности жидкостей. Поверхностные слои, образующиеся при адсорбции ПАВ, облегчают диспергирование в результате стабилизации дисперсности жидкофазных систем. Введение ПАВ изменяет гидрофильность или гидрофобность границы раздела фаз, облегчая или затрудняя ее смачивание. Поэтому действием ПАВ можно обеспечить как получение сверхтонких поверхностных пленок, так и затруднить процессы растекания нефти и нефтепродуктов по поверхности воды. Одной из наиболее широких областей применения ПАВ со средней и высокой – более 1000 – молекулярной массой является стабилизация эмульсий и пен, которые применяются в различных технологиях.

Области прикладного применения ПАВ постоянно расширяются. Не случайно рассмотрение физико-химических свойств, методов экспериментальных исследований ПАВ, закономерностей мицеллообразования и описания структуры растворов коллоидных ПАВ, их влияния на свойства дисперсных систем являются одной из основных задач коллоидной химии.

## Глава 6.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

### 6.1. Основные особенности процессов адсорбции из растворов на поверхности твердых тел

Закономерности адсорбции на поверхности твердых тел зависят как от природы межфазной поверхности и пористой структуры адсорбентов, так и физико-химических свойств гомогенных фаз. Если в процессах адсорбции газов и паров межмолекулярные взаимодействия в объемных фазах оказывают слабое влияние на состояние адсорбата, так как эффекты взаимодействий заметны лишь при высоких давлениях, то состояние растворенных веществ определяет *сольватация компонентов* в растворах. Сольватационные взаимодействия, связанные с *неспецифической* и *специфической сольватацией*, присутствуют даже в идеальных растворах, и могут быть весьма значительными. Так, теплоты сольватации электролитов в водных растворах достигают значений в несколько сотен кДж/моль. Поэтому состояние адсорбата в жидких объемных фазах оказывают существенное влияние на закономерности процессов адсорбции *на границах раздела фаз твердое–жидкость*, или процессов *адсорбции из растворов на поверхности твердых тел*.

Роль природы твердой поверхности в процессах адсорбции из растворов весьма значительна. Физико-химические свойства поверхности твердых тел определяют особенности адсорбционных взаимодействий и состояние адсорбированных веществ, моно– или полимолекулярный характер формирования поверхностных слоев, и в конечном итоге – *количественные* характеристики адсорбционных равновесий. Однако свойства растворов обуславливают *качественные различия* закономерностей адсорбции из растворов на твердых поверхностях по сравнению с процессами адсорбции газов и паров.

Отличительные особенности процессов адсорбции из растворов на поверхности твердых тел заключаются в следующем.

- Величина поверхности раздела фаз равна *поверхности твердого тела*.
- Адсорбция компонентов раствора происходит как за счет *межмолекулярных взаимодействий*, так и образования *специфических водородной, донорно–акцепторной* или *химической связи*. В адсорбционных взаимодействиях принимают участие как *адсорбат*, так и *растворитель*.
- Поверхностный слой *всегда заполнен* растворенными веществами и растворителем. Свободные активные центры на межфазной поверхности *отсутствуют*. Поэтому процессы адсорбции из растворов протекают только по *вытеснительному* или *конкурентному механизму*.
- *Структуру* и *энергетические свойства поверхностного слоя* определяет природа и физико-химические свойства поверхности твердого тела.
- Изотропные и специфические сольватационные свойства жидкости вызывают *увеличение адсорбционных объемов* твердых поверхностей по сравнению

нию с газофазными процессами. В поверхностном слое возможно формирование моно- и полимолекулярных слоев, которые состоят как из молекул адсорбата, так и растворителя. Для пористых адсорбентов *адсорбционный объем поверхности совпадает с объемом микропор*.

- В зависимости от природы адсорбционной связи и свойств растворителя, адсорбат в поверхностном слое может находиться как в *локализованном*, так и в *делокализованном* состоянии. Характер процесса адсорбции может изменяться с ростом концентрации адсорбата в растворе.
- Адсорбционные взаимодействия всегда сопровождаются *десольватацией молекул адсорбата и активных центров межфазной поверхности*. Поэтому термодинамические характеристики процессов адсорбции сложным образом зависят от природы и состава раствора.
- В процессах адсорбции из растворов электролитов существенный вклад в энергию адсорбционной связи вносят *кулоновские взаимодействия*. Избыточный заряд, связанный со специфической адсорбцией ионов, определяет особые *электрические свойства твердых поверхностей*.

В теории адсорбции существуют специальные подходы к классификации процессов адсорбции из растворов. В зависимости от природы адсорбата, различают *адсорбцию неэлектролитов*, или *молекулярную адсорбцию из растворов*, *адсорбцию электролитов* и *адсорбцию макромолекул* или *коллоидных частиц*. Но, несмотря на существенные различия физико-химических свойств растворенных веществ, механизмы адсорбции из растворов могут быть представлены единой термодинамической схемой.

Если в ходе адсорбции из растворов адсорбционные объемы границы раздела фаз заполнены молекулами растворенных веществ и растворителя, то адсорбционные взаимодействия раствора молекул адсорбата  $A$  в растворителе  $L$  с поверхностью твердого адсорбента в рамках стехиометрической теории адсорбции можно представить уравнением реакции (VI):



где  $A_{\text{sol}}$ ,  $L_{\text{sol}}$ ,  $A_{\text{адс}}$  и  $L_{\text{адс}}$  – молекулы адсорбата и растворителя в объемной фазе и адсорбционном объеме межфазной поверхности соответственно.

При адсорбции электролитов вместо молекул  $A$  в процессе принимают участие ионы, образующиеся при диссоциации молекул электролита.

При *вытеснительном механизме* адсорбционная способность адсорбата  $A$  и растворителя  $L$  по отношению к твердому адсорбенту резко различаются, а при *конкурентном* – имеют сопоставимые значения. Представления о вытеснительном и конкурентном механизмах адсорбции из растворов являются общими и не зависят от природы растворенных веществ.

Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел является одним из наиболее сложных адсорбционных процессов. Об этом свидетельствует разнообразная форма изотерм адсорбции из растворов, основные типы которых приведены в монографии [6] и изображены на рис. 57.

Согласно классификации [6], изотермы типа  $L$  соответствуют процессам



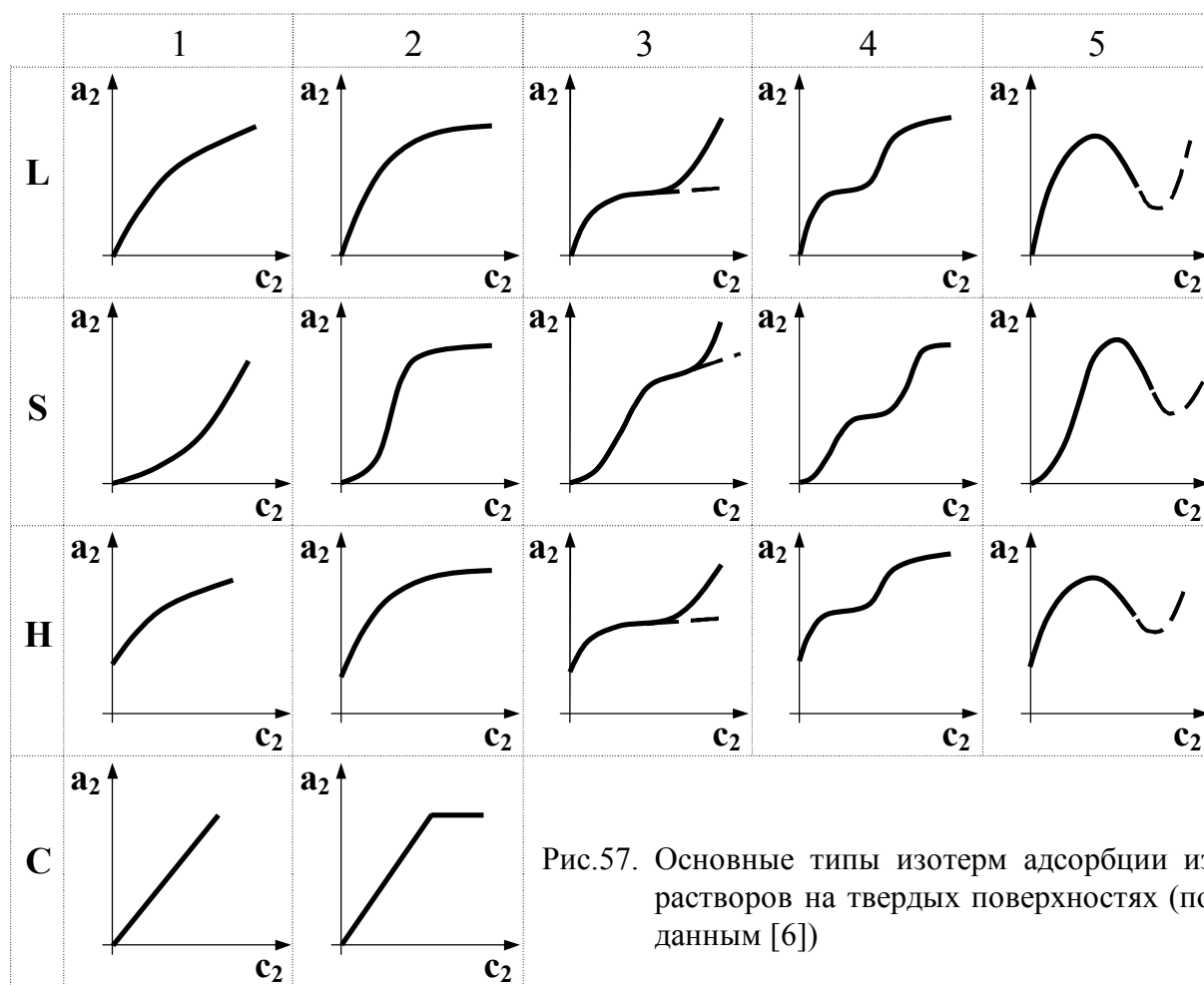


Рис.57. Основные типы изотерм адсорбции из растворов на твердых поверхностях (по данным [6])

адсорбции в поверхностных слоях с постоянной энергией адсорбционной связи и малым взаимодействием между адсорбированными молекулами. Если адсорбат связывается на межфазной поверхности в виде кластеров или цепей, в которых энергии связи адсорбата с поверхностью падают с ростом степени заполнения, интенсивность взаимодействий адсорбат–адсорбат высока, а адсорбционные способности растворителя и адсорбата имеют сравнимые значения, то изотермы адсорбции отвечают типу **S**. При взаимодействии адсорбата с активными центрами твердой поверхности за счет специфических хемсорбционных или донорно-акцепторных взаимодействий, процесс адсорбции протекает по изотермам типа **H**. Изотермы типа **C** характерны для процессов адсорбции на микропористых адсорбентах в условиях, когда число адсорбционных центров остается постоянным в широкой области концентраций адсорбата, а величина межфазной поверхности, доступной для адсорбции, возрастает пропорционально количеству адсорбированного вещества. Перегибы и вторые плато на изотермах подгрупп 3 и 4 связаны с изменением ориентации молекул адсорбата в поверхностных слоях, или с полимолекулярным характером процессов адсорбции.

Тип изотермы адсорбции адсорбата на твердом адсорбенте зависит от природы растворителя. Так, изотерма адсорбции *n*-нитрофенола на кремнеземе из безводного бензола отвечает типу **L**, а в присутствии воды, которая конкурентно связывается активными центрами поверхности, адсорбция протекает по изотерме типа **S**. Такие эффекты не наблюдаются в газофазных системах и су-

щественно усложняют термодинамическое описание закономерностей процессов адсорбции из растворов на твердых поверхностях.

Известно, что современные физико-химические методы анализа дают возможность с высокой точностью измерять концентрации веществ. Поэтому для получения изотерм избыточной адсорбции растворенных веществ наиболее широко используется *объемный метод адсорбционных измерений*.

Для обоснования вида изотерм избыточной адсорбции из растворов можно использовать уравнения, полученные из материального баланса гетерогенной системы, содержащей инертный твердый адсорбент и раствор адсорбата  $A$  в растворителе  $L$ . В рамках стехиометрической теории процесс адсорбции можно представить уравнением реакции (VI).

Пусть в рассматриваемой гетерогенной системе содержится  $n^0$  молей компонентов, включая адсорбат  $A$  в растворителе  $L$ , а величину межфазной поверхности определяет поверхность твердого тела, равная  $s$ . Тогда для закрытой двухфазной системы с инертным адсорбентом уравнение материального баланса по компонентам можно записать в виде (325):

$$n^0 = n_1 + n_2 + (a_1 + a_2) \cdot s \quad (325)$$

где  $n_i$  – число молей компонентов в растворе;  $a_i$  – величины полной адсорбции адсорбата и растворителя в поверхностном слое твердого адсорбента.

Мольные доли адсорбата в гетерогенной системе  $x_2^0$  и бинарном растворе  $x_2$  могут быть рассчитаны по числу молей компонентов  $n_i$  и величинам полной адсорбции  $a_i$  с использованием соотношений (326):

$$x_2^0 = \frac{n_2 + a_2 s}{n^0}; \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (326)$$

Величины избыточной адсорбции  $\Gamma_2$  по разности мольных долей адсорбата в адсорбционной системе и в растворе с использованием равенства (327):

$$\Gamma_2 = \frac{n^0(x_2^0 - x_2)}{s} \quad (327)$$

Преобразуем выражение (327) с учетом соотношений (325), (326):

$$\Gamma_2 = \frac{(n_2 + a_2 s)(n_1 + n_2) - n_2[n_1 + n_2 + (a_1 + a_2)s]}{s(n_1 + n_2)} = a_2 x_1 - a_1 x_2 \quad (328)$$

Для анализа зависимости величин избыточной адсорбции адсорбата от состава раствора выражение (328) следует записать в виде (329):

$$\Gamma_2 = x_1 x_2 \left( \frac{a_2}{x_2} - \frac{a_1}{x_1} \right) \quad (329)$$

Как следует из полученного уравнения, изотермы избыточной адсорбции адсорбата из бинарных растворов имеют экстремальный характер, что связано с наличием сомножителя  $x_1 x_2$  в выражении (329). Форму зависимости величин адсорбции от концентрации растворенных веществ определяют *коэффициенты распределения*, численно равные отношениям  $a_2/x_2$  и  $a_1/x_1$ , которые характеризуют соотношение концентраций адсорбата и растворителя в поверхностном

слое и объемной фазе. Изотермы адсорбции из бинарных растворов с разными коэффициентами распределения представлены на рис.58.

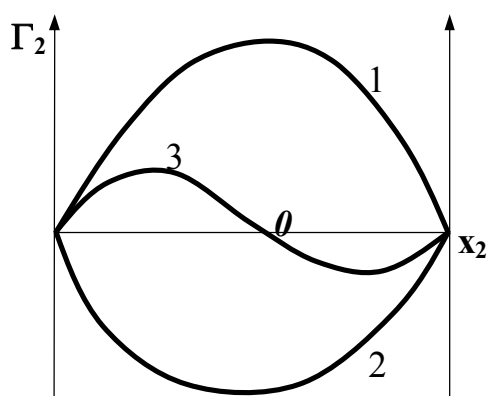


Рис.58. Изотермы избыточной адсорбции из бинарных растворов при вытеснительном – 1, 2 и конкурентном – 3 механизмах процесса адсорбции

В случае, если коэффициент распределения  $a_2/x_2$  выше коэффициента распределения растворителя  $a_1/x_1$  во всем интервале концентраций адсорбата, то избыточная адсорбция  $\Gamma_2$  положительна, и адсорбат *вытесняет* растворитель с межфазной поверхности. Если величина  $a_2/x_2$  меньше  $a_1/x_1$  при всех  $x_2$ , то величина  $\Gamma_2$  отрицательна, и адсорбат *вытесняется* растворителем с межфазной поверхности. Изотермы процессов адсорбции из растворов, протекающих по *вытеснительным механизмам*, иллюстрируют зависимости 1 и 2 рис.58.

При определенных значениях коэффициентов распределения  $a_2/x_2$  и  $a_1/x_1$  знак избыточной адсорбции может изменяться. При концентрациях адсорбата, соответствующих равенству коэффициентов распределения уравнения (329), избыточная адсорбция равна нулю, а изотерма пересекает ось составов в точке  $\theta$ , которая называется *точкой адсорбционной азеотропии*. При таких значениях коэффициентов распределения адсорбция протекает по конкурентному *механизму*, а изотермы имеют вид, который отвечает зависимости 3 рис.58.

Таким образом, величины избыточной адсорбции из растворов принимают как положительные, так и отрицательные значения. В результате вытеснительных или конкурентных механизмов адсорбционных взаимодействий изотермы адсорбции из растворов имеют сложную экстремальную форму, которая практически не зависит от природы адсорбата и растворителя. Данные выводы сделаны без привлечения модельных представлений и отвечают основам объемного метода исследований адсорбционных равновесий.

Количественно вклады вытеснительного и конкурентного механизмов в термодинамические характеристики адсорбционных равновесий учитываются с помощью параметров избирательности процесса. *Избирательность*, или *селективность* адсорбции определяется долей адсорбированного  $i$ -того компонента от общего числа молей компонентов равновесной объемной фазы, содержащихся в поверхностном слое.

Для процессов адсорбции из растворов значения селективности определяются разностью стандартных изменений энергий Гиббса растворенного вещества и растворителя и численно равны отношению констант адсорбционного равновесия. Из уравнения (329) следует, что селективность адсорбции из растворов связана с величиной коэффициентов распределения адсорбата и растворителя  $D_i$ , которые можно найти через величины адсорбции  $a_i$  и равновесные концентрации  $c_i$  компонентов раствора, выраженные в относительных единицах

в выбранной системе стандартных состояний:

$$D_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (330)$$

Из соотношения (330) можно получить уравнение для расчета степени извлечения  $i$ -того компонента  $\alpha_i$ , численно равной селективности адсорбции:

$$\alpha_i = \frac{a_i s}{c_i V + a_i s} = \frac{D_i s/V}{1 + D_i s/V} \quad (331)$$

где  $s$  и  $V$  – величина межфазной поверхности и объем раствора.

Согласно уравнению (331), селективность адсорбции по  $i$ -тому компоненту повышается с ростом коэффициентов распределения, т.е. с увеличением адсорбционной способности компонентов, входящих в состав раствора, на поверхности твердого тела. Поэтому селективность адсорбции из растворов определяют как физико-химические свойства адсорбата и активных центров поверхности адсорбента, так и природа растворителя.

Избирательный характер процессов адсорбции из растворов определяет особенности термодинамического описания адсорбционных равновесий. С этой целью в теории адсорбции используют избирательные и парциальные изотермы адсорбции. *Избирательные* изотермы характеризуют закономерности адсорбции всех компонентов, а *парциальные* – описывают адсорбцию только одного из компонентов многокомпонентной системы.

Закономерности адсорбционных взаимодействий на границах раздела фаз твердое–жидкость непосредственно связаны с особенностями сольватации адсорбата и твердых поверхностей. Так как *сольватация* является основной характеристикой совокупности структурных и энергетических изменений, которые сопровождают процессы перехода веществ из газовой фазы в раствор конечной концентрации, то в гомогенных растворах закономерности сольватации определяют состояние растворенных веществ. Известно, что энергии сольватационных взаимодействий зависят от природы и состава раствора. Так как адсорбция из растворов всегда сопровождается полным или частичным разрушением сольватных оболочек, то термодинамические характеристики адсорбции сложным образом будут зависеть от природы и состава объемных фаз.

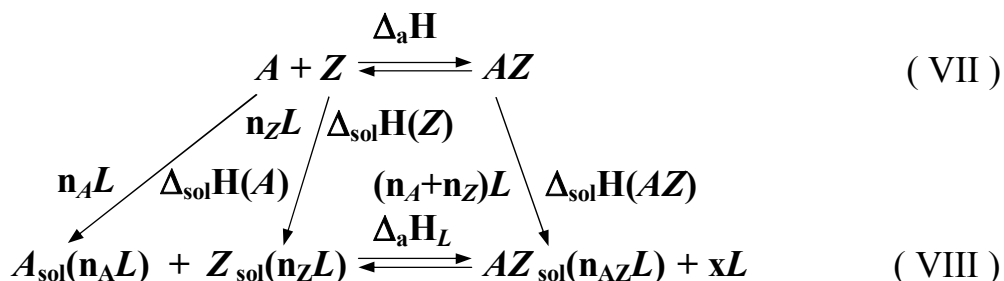


Рис.59. Взаимосвязь теплот адсорбции адсорбата  $A$  из газовой фазы  $\Delta_a H$  из растворов  $\Delta_a H_L$  и. В схеме:  $Z$  – активные центры межфазной поверхности;  $AZ$  – адсорбат в поверхностном слое;  $\Delta_{sol} H(A)$ ,  $\Delta_{sol} H(Z)$ ,  $\Delta_{sol} H(AZ)$  – теплоты сольватации  $A$ ,  $Z$  и  $AZ$ ;  $n_A$ ,  $n_Z$ ,  $n_{AZ}$  и  $x$  – число молей растворителя  $L$  в сольватных оболочках  $A$ ,  $Z$ ,  $AZ$  и освободившегося в ходе адсорбции, отнесенное к молю адсорбата

Для выяснения влияния сольватации на закономерности адсорбционных взаимодействий рассмотрим процессы адсорбции адсорбата  $A$  на активных центрах  $Z$  поверхности твердого адсорбента из газовой фазы и растворителя  $L$ , которые согласно стехиометрической теории адсорбции могут быть записаны в виде уравнений (VII) и (VIII), приведенных на схеме рис.59.

Стехиометрические уравнения (VI) и (VIII) с точки зрения термодинамики идентичны: адсорбированный растворитель  $L_{адс}$  уравнения (VI) в (VIII) записан в виде сольватной оболочки  $n_Z L$  активных центров  $Z$ . Материальный баланс системы по растворителю позволяет получить соотношение (332):

$$n_A + n_Z = n_{AZ} + x \quad (332)$$

Из цикла Гесса, приведенного на рис.59, следует, что теплоты адсорбции из раствора  $\Delta_a H_L$  могут быть рассчитаны из выражения (333):

$$\Delta_a H_L = \Delta_a H + \Delta_{sol} H(AZ) - (\Delta_{sol} H(A) + \Delta_{sol} H(Z)) \quad (333)$$

где  $\Delta_a H$  – теплоты адсорбции из газовой фазы или несольватирующего адсорбат растворителя;  $\Delta_{sol} H(A)$ ,  $\Delta_{sol} H(Z)$  и  $\Delta_{sol} H(AZ)$  – тепловые эффекты сольватации адсорбата, активных центров поверхности и адсорбированного вещества растворителем  $L$ .

Выражение (333) описывает взаимосвязь теплот адсорбции из растворов и теплот сольватации компонентов адсорбционных систем. Подобные уравнения могут быть получены и для других термодинамических характеристик адсорбционных равновесий: энергий Гиббса и энтропий адсорбции.

Как следует из уравнения (333), экзотермичность процессов сольватации вызывает снижение теплот адсорбции из растворов по сравнению с газовой фазой. При высоких значениях теплот сольватации адсорбата и межфазной поверхности адсорбция из растворов может стать даже *эндотермичной*. Самопроизвольный характер процесса в данном случае определяет рост *энтропии адсорбции*, связанный с разрушением сольватационных оболочек компонентов адсорбционной системы и ростом ее разупорядоченности. Поэтому в практике исследований процессов адсорбции из растворов достаточно часто величины адсорбции повышаются с ростом температуры, что термодинамически невозможно в случае адсорбции газов и паров.

Влияние изотропных и специфических сольватационных свойств растворителя на величины адсорбционных объемов твердых поверхностей доказано экспериментально. Поэтому в процессах адсорбции из растворов величины избыточных и полных адсорбций растворенных веществ совпадают чрезвычайно редко. Поэтому при проведении практических расчетов делаются разнообразные приближения. Так, принимается, что адсорбционные объемы микропористых адсорбентов численно равны объемам пор.

Особыми закономерностями отличаются процессы *адсорбции электролитов*. Адсорбция ионов, образующихся при диссоциации молекул электролитов, протекает за счет специфических межмолекулярных и кулоновских взаимодействий и сопровождается изменением электрического заряда границы раздела фаз. Поэтому термодинамические закономерности адсорбции электролитов оп-

ределяют механизмы формирования и строение двойного электрического слоя. Не случайно электрические явления на поверхности твердых тел, закономерности образования двойного электрического слоя являются одним из наиболее важных разделов теории адсорбции из растворов.

Таким образом, анализ основных особенностей адсорбции на границах раздела фаз твердое–жидкость свидетельствует о том, что закономерности адсорбции из растворов сложны и многообразны. Даже в простых случаях при термодинамическом описании процессов адсорбции следует учитывать не только физико-химические свойства твердой поверхности, но и конкурентный или вытеснительный механизм адсорбции, состояние адсорбата в растворе, особенности сольватации растворенных веществ и поверхностного слоя. Поэтому для описания процессов адсорбции из растворов используются разнообразные термодинамические и модельные подходы.

## 6.2. Термодинамика адсорбции из растворов на твердых поверхностях

Результаты анализа особенностей процессов адсорбции из растворов на поверхности твердых тел свидетельствуют о том, что, несмотря на существенные отличия физико-химических свойств растворителей и растворенных веществ, изотермы избыточной адсорбции из растворов для различных классов адсорбатов имеют однотипную форму, которая определяется вытеснительным или конкурентным характером адсорбции компонентов адсорбционной системы. Поэтому для описания закономерностей адсорбции из растворов могут быть использованы *классические представления термодинамической теории адсорбции*, основанные на *положениях метода избыточных величин* и *фундаментальном уравнении Гиббса*. Общие подходы к подобному описанию сформулированы ранее в виде уравнений (136) и (137).

Пусть процесс адсорбции адсорбата на твердом адсорбенте из бинарного раствора протекает по механизму, соответствующему стехиометрическому уравнению (VI). Используя метод избыточных величин, выберем положение разделяющей поверхности так, чтобы величина избыточной адсорбции инертного твердого адсорбента была равна нулю. Тогда фундаментальное уравнение Гиббса для процесса адсорбции можно записать в виде:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (334)$$

где  $\Gamma_i$  и  $\mu_i$  – избыточная адсорбция и химический потенциал компонентов раствора.

Химические потенциалы адсорбата  $\mu_2$  и растворителя  $\mu_1$  в растворе связаны вторым уравнением Гиббса-Дюгема [9]:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (335)$$

где  $x_i$  – мольная доля компонентов в растворе.

Сочетание выражений (334), (335) позволяет получить уравнение (336):

$$-d\sigma = \left( \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{x_2}{x_1} \right) d\mu_2 \quad (336)$$

Если общее число молей адсорбата и растворителя в поверхностном слое твердого адсорбента постоянно, то величины адсорбции компонентов и их концентрации в растворе будут связаны соотношениями (337):

$$\Gamma_2 = -\Gamma_1; \quad x_1 + x_2 = 1 \quad (337)$$

Тогда, используя подход Гиббса, из выражения (336) можно получить уравнение (338), описывающее взаимосвязь избыточной адсорбции адсорбата  $\Gamma_2$  из бинарного раствора с поверхностным натяжением твердого адсорбента  $\sigma$ :

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2} \quad (338)$$

где  $a_2$  – активность адсорбата в симметричной системе стандартных состояний.

Для процессов адсорбции из бинарных растворов электролитов уравнение (338) следует записать через среднеионную активность  $a_{\pm 2}$ , рассчитанную в не-симметричной системе стандартных состояний:

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{a_{\pm 2}}{(v_+ + v_-)RT} \frac{d\sigma}{da_{\pm 2}} \quad (339)$$

Уравнения (338) и (339) тождественны выражениям (136) и (137), которые используются для описания адсорбции на твердых поверхностях в области низких концентраций адсорбатов в бинарных растворах, но справедливы во всем интервале концентраций растворенных веществ и более точно отражают общие закономерности адсорбционных процессов.

Таким образом, проведенный анализ доказывают возможность описания закономерностей адсорбции на поверхности твердых тел из растворов в рамках общего термодинамического подхода, основанного на методе избыточных величин и фундаментальном уравнении Гиббса. Однако в связи с отсутствием надежных методов экспериментального измерения поверхностного натяжения твердых тел в теоретическое описание адсорбционных равновесий чаще всего проводится с использованием разнообразных модельных подходов, которые базируются на физически обоснованных представлениях о структуре твердых поверхностей и свойствах растворов.

### 6.3. Термодинамические модели процессов молекулярной адсорбции из растворов на твердых поверхностях

В данном разделе рассмотрены основные подходы к описанию термодинамических закономерностей процессов адсорбции из растворов, которые имеют наибольшее теоретическое и прикладное значение.

#### 6.3.1. Изотерма молекулярной адсорбции из растворов в идеальном адсорбционном слое

Рассмотрим процесс молекулярной адсорбции из бинарного раствора, состоящего из адсорбата  $A$ , растворенного в растворителе  $L$ , на поверхности твердого инертного адсорбента. Пусть в адсорбционной системе межфазная поверх-

ность энергетически однородна, а в ходе адсорбции образуется плотно-упакованный монослой, состояние которого определяет только тип и энергия адсорбционной связи. В равновесном растворе энергии взаимодействий растворенного вещества и растворителя равны энергиям взаимодействий в чистых компонентах, а равновесия жидкость–пар во всем интервале составов подчиняются закону Рауля. Таким образом, поверхностный слой и объемная фаза обладают свойствами *идеальных термодинамических систем*.

Если адсорбционные взаимодействия адсорбата и растворителя в поверхностном слое протекают по вытеснительному или конкурентному механизмам, то в стехиометрической теории процесс адсорбции представляют в виде реакции (VI). Тогда по закону действующих масс термодинамическую константу адсорбционного равновесия  $K_a^o$  можно найти из выражения:

$$K_a^o = \frac{a_2^s a_1}{a_2 a_1^s} = \frac{x_2^s x_1}{x_2 x_1^s} \cdot \frac{\gamma_2^s \gamma_1}{\gamma_2 \gamma_1^s} \quad (340)$$

В уравнении (340):  $a_i$  и  $x_i$  – активность и мольная доля растворенного вещества и растворителя в поверхностном слое – верхний индекс "s" и объемной фазе;  $\gamma_i$  – коэффициенты активности адсорбата и растворителя в симметричной системе стандартных состояний.

В идеальном адсорбционном и гомогенном растворах  $\gamma_1^s = \gamma_2^s = 1$  и  $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$ , и термодинамическая константа  $K_a^o$  численно равна концентрационной константе адсорбционного равновесия  $K_x$ :

$$K_a^o = K_x = \frac{x_2^s x_1}{x_2 x_1^s} \quad (341)$$

В идеальной адсорбционной системе термодинамическая и концентрационная константы равновесия  $K_a^o$  и  $K_x$  не зависят от количества адсорбированного вещества. В теории адсорбции константы равновесия  $K_a^o$  и  $K_x$  достаточно часто обозначают через адсорбционный коэффициент  $k$ .

Для двухкомпонентной адсорбционной системы мольные доли растворенного вещества и растворителя связаны очевидными соотношениями:

$$x_1^s + x_2^s = 1 \quad x_1 + x_2 = 1 \quad (342)$$

С учетом (342), уравнение (341) можно записать в виде:

$$k = \frac{x_2^s(1 - x_2)}{x_2(1 - x_2^s)} \quad (343)$$

Преобразование выражения (343) позволяет получить уравнение *изотермы молекулярной адсорбции из растворов в идеальном адсорбционном слое*:

$$x_2^s = \frac{kx_2}{1 + (k - 1)x_2} \quad (344)$$

По физическому смыслу уравнение (344) связано с изотермой полной адсорбции неэлектролитов в идеальных адсорбционных системах: легко показать, что мольные доли компонентов в поверхностном слое  $x_i^s$  связаны с величинами



полной адсорбции  $a_i$  соотношением (345).

$$a_i = x_i^s \frac{n_1^s + n_2^s}{s} = x_i^s n^s \quad (345)$$

где  $n^s$  – относительное общее число молей компонентов в поверхностном слое.

Для выяснения вида зависимости состава поверхностного слоя от концентрации растворенного вещества в процессах молекулярной адсорбции из растворов проведем анализ уравнения (344).

В области низких концентраций изотерма (344) преобразуется к виду:

$$x_2^s = kx_2 \quad (346)$$

Выражение (346) тождественно *изотерме Генри* – основному уравнению теории адсорбции, описывающему адсорбционные равновесия в области низких концентраций адсорбата. Интеграл Гиббса от уравнения (344) конечен при всех значениях  $x_2$ . Таким образом, изотерма (344) отвечает термодинамическим условиям корректности уравнений изотерм адсорбции.

Из уравнения (344) следует, что, если  $k = 1$ , то  $x_2^s = x_2$ , то составы поверхностного слоя и раствора одинаковы, и  $\Gamma_2 = 0$  при всех  $x_2$ . При  $k > 1$ , то  $x_2^s > x_2$ , и  $\Gamma_2 > 0$ , т.е. протекает *положительная адсорбция адсорбата*. Если  $k < 1$ , то  $x_2^s < x_2$ , и  $\Gamma_2 < 0$ , что соответствует *отрицательной адсорбции*. Рассмотренные возможные изменения величин адсорбции с ростом  $x_2$  иллюстрируют прямые **0a**, **0б** и **0в**, изображенные на рис.60. При  $x_2 = 1$  составы поверхностного слоя и раствора одинаковы, и выражение (344) переходит в равенство  $x_2^s = 1$ , а избыточная адсорбция становится равной нулю.

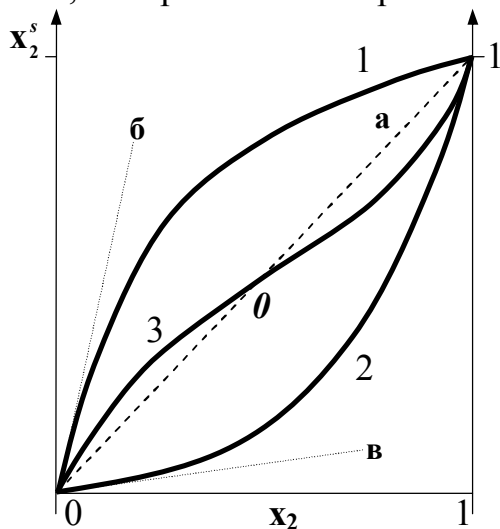


Рис.60 Изотермы молекулярной адсорбции из растворов в идеальном адсорбционном слое. 1 –  $k \gg 1$ ; 2 –  $k \ll 1$ ; 3 –  $k \approx 1$

Рассмотрим зависимость состава адсорбционного объема твердой поверхности в широком интервале концентраций растворенного вещества.

Кривые 1 и 2 рис.60 отвечают изотермам *вытеснительной адсорбции* растворенных веществ на поверхности твердых тел.

Пусть  $k \gg 1$ , и изотерму (344) можно преобразовать к виду:

$$x_2^s = \frac{kx_2}{1 + k'x_2} \quad (347)$$

Согласно (347), если  $k \gg 1$ , то  $x_2^s > x_2$  и  $\Gamma_2 > 0$ , и величина адсорбции положительна во всем интервале концентраций растворенных веществ.

Изотерма положительной адсорбции изображена кривой 1 рис.60. Форма изотермы 1 качественно совпадает с изотермами избыточной адсорбции при положительной разности коэффициентов распределения рис.58 и изотермами класса **L**, приведенными на рис.57.

Если  $k \ll 1$ , то уравнение (344) преобразуется в выражение (348):

$$x_2^s = \frac{kx_2}{1 - k''x_2} \quad (348)$$

Согласно (348), при  $k \ll 1$  при всех концентрациях растворенного вещества  $x_2^s < x_2$  и  $\Gamma_2 < 0$ . Изотерма отрицательной адсорбции, которую иллюстрирует кривая 2 рис.60, аналогична изотермам адсорбции с отрицательной разностью коэффициентов распределения рис.58, и изотермам класса S рис.57.

В случае, если значения адсорбционных коэффициентов близки к единице, но  $k \neq 1$ , то процесс протекает по *конкурентным механизмам*, а изотермы адсорбции имеют характерную s-образную форму. Пример изотермы конкурентной адсорбции при  $k > 1$  приведен на рис.60, кривая 3. В точке 0, аналогичной точке *адсорбционной азеотропии* изотермы избыточной адсорбции рис.58,  $x_2^s = x_2$  и  $\Gamma_2 = 0$ . Зависимости состава поверхностного слоя твердого адсорбента от концентрации адсорбата в объемной фазе при  $k > 1$  качественно совпадают с формой изотерм типа L3÷L5, а при  $k < 1$  – изотерм типа S2÷S5 рис.57.

Проведенный анализ свидетельствует о том, что изотерма молекулярной адсорбции в идеальном адсорбционном слое качественно описывает основные типы изотерм адсорбции из растворов на поверхности твердых тел.

Изотерма (342) позволяет получить аналитические уравнения для построения парциальных изотерм адсорбции растворенного вещества и растворителя на поверхности твердых тел из экспериментальных изотерм избирательной адсорбции, полученных объемным методом исследования адсорбционных равновесий процессов адсорбции из растворов.

Согласно уравнениям (344), (345), величины полной адсорбции адсорбата и растворителя могут быть рассчитаны из выражений:

$$a_2 = n^s x_2^s = n^s \frac{kx_2}{1 + (k-1)x_2}; \quad a_1 = n^s (1 - x_2^s) = n^s \frac{x_1}{1 + (k-1)x_2} \quad (349)$$

Равенства (349) представляют собой *парциальные изотермы адсорбции из бинарного раствора* и позволяют найти величины адсорбции адсорбата и растворителя из экспериментально измеренных равновесных концентраций растворенных веществ в объемной фазе. Основой для проведения подобных расчетов служат численные значения общего числа молей компонентов в поверхностном слое  $n^s$  и адсорбционного коэффициента адсорбата  $k$ , которые можно получить непосредственно из данных эксперимента.

Если положение разделяющей поверхности совпадает с поверхностью твердого тела, то избыточную адсорбцию адсорбата  $\Gamma_2$  в методе избыточных величин можно рассчитать из уравнения (350):

$$\Gamma_2 = n^s (x_2^s - x_2) \quad (350)$$

С учетом изотермы (344), выражение (350) преобразуется к виду:

$$\Gamma_2 = n^s \frac{(k-1)x_1x_2}{1 + (k-1)x_2} \quad (351)$$

С другой стороны, величину избыточной адсорбции в объемном методе адсорбционных измерений находят по значениям мольных долей адсорбата в начале опыта  $x_2^0$  и в момент достижения равновесия  $x_2$ :

$$\Gamma_2 = \frac{n^0(x_2^0 - x_2)}{s} = n'^0(x_2^0 - x_2) = n'^0 \Delta x_2 \quad (351)$$

где  $n'^0$  – удельное число молей компонентов в закрытой системе.

Равенство (327), аналогичное (352), уже использовалось при получении выражения для расчета величин адсорбции по коэффициентам распределения. Из выражений (351), (352) легко получить уравнение (353), в которое входят только равновесные концентрации компонентов раствора:

$$n'^0 \Delta x_2 = n^s \frac{(k-1)x_1 x_2}{1 + (k-1)x_2} \quad (353)$$

Уравнение (353) легко преобразовать к линейному виду:

$$\frac{x_1 x_2}{n'^0 \Delta x_2} = \frac{1}{n^s(k-1)} + \frac{1}{n^s} x_2 \quad (354)$$

На рис. 61 приведены экспериментальные изотермы адсорбции из растворов в координатах уравнения (354).

Обработка данных эксперимента с использованием уравнения (353) дает возможность найти адсорбционный коэффициент адсорбата  $k$  и  $n^s$ . Эти вели-

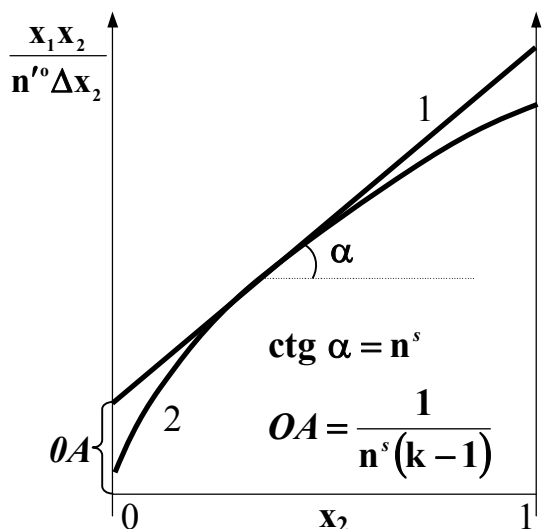


Рис.61 Изотермы избыточной адсорбции из растворов в линейных координатах уравнения для идеальных адсорбционных слоев для идеальной – 1 и реальной – 2 адсорбционных систем

ны служат основой для построения парциальных изотерм адсорбции растворенного вещества и растворителя.

Однако для реальных растворов описанный выше метод расчета параметров адсорбционных равновесий построения парциальных изотерм и на основе выражений (349), (353) использовать крайне сложно: как следует из рис. 60, зависимости составов объемных фаз от мольной доли растворенных веществ в реальных адсорбционных системах становятся нелинейными.

Таким образом, уравнение (344) описывает различные виды экспериментальных изотерм полной и избыточной адсорбции из растворов на твердых поверхностях и является одним из основных

аналитических уравнений изотерм теории адсорбции, описывающих адсорбционные равновесия в процессах адсорбции из растворов на твердых поверхностях.

### 6.3.2. Модели, основанные на представлениях об образовании в ходе адсорбции фаз адсорбционных растворов

Поверхностные слои, возникающие в процессах адсорбции на твердых адсорбентах из многокомпонентных растворов, имеют сложные составы. Если поверхностный слой условно ограничить *математическими*, т.е. бесконечно тонкими поверхностями, то состояние такой области пространства будет зависеть как от природы адсорбционной системы, так и поверхностной концентрации компонентов раствора. Поэтому с точки зрения термодинамики физически обоснованной моделью поверхностного слоя может служить особая двухмерная фаза – *адсорбционный раствор*, свойства которого определяют закономерности адсорбции. Представления об образовании на межфазной поверхности двухмерных адсорбционных растворов положены в основу *метода полного содержания* – одного из двух основных методов описания адсорбционных равновесий термодинамической теории адсорбции.

Если на поверхности твердых тел образуются адсорбционные растворы сложных составов, то существует аналогия *закономерностей установления адсорбционного равновесия* в процессах адсорбции из растворов и *равновесного распределения компонентов между несмешивающимися жидкостями*, например, в ходе экстракции. Теория подходов, основанных на представлениях об образовании на поверхности твердых тел адсорбционных растворов, была разработана Э. Гуттенгеймом, А.В. Киселевым и А.И. Русановым.

Адсорбционные модели, использующие приближение об образовании адсорбционных растворов, построены на следующих допущениях.

Адсорбционный раствор, образующийся в ходе адсорбции из растворов, представляет собой равновесную фазу с ограниченным объемом, состояние которой описывается концентрацией компонентов, а также термодинамическими функциями  $H$ ,  $G$ ,  $U$ ,  $S$  и др. При  $T$  и  $V = \text{const}$  изменение избыточной энергии и величины межфазной поверхности при установлении равновесия определяют термодинамические функции закрытой системы и характеристики адсорбционных равновесий. Данные приближения позволяют провести термодинамический анализ адсорбционной системы в целом и получить аналитическое уравнение изотермы молекулярной адсорбции из реальных растворов на поверхности твердых тел.

Если молекулярная адсорбция из бинарного раствора протекает по вытеснительному или конкурентному механизму, то в рамках стехиометрической теории процесс можно представить уравнением реакции (VI). Тогда термодинамическую константу адсорбционного равновесия  $K_a^o$ , или адсорбционный коэффициент адсорбата  $k$ , можно рассчитать из выражения:

$$K_a^o \equiv k = \frac{a_2^s a_1}{a_2 a_1^s} = \frac{x_2^s x_1}{x_2 x_1^s} \cdot \frac{\gamma_2^s \gamma_1}{\gamma_2 \gamma_1^s} \quad (355)$$

Уравнение (355) аналогично выражению (340), использованному при выводе уравнения изотермы адсорбции в идеальном адсорбционном слое.

В уравнение (355) можно ввести константы  $k_a$  и  $k_s$ , численно равные отношению коэффициентов активности растворенного вещества  $\gamma_2$  и растворителя  $\gamma_1$  в объемной фазе и адсорбционном растворе:

$$k_a = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}; \quad k_s = \frac{\gamma_2^s}{\gamma_1^s} \quad (356)$$

Константы  $k_a$  и  $k_s$  называются *константами обмена* и служат характеристикой термодинамических свойств объемной фазы и адсорбционного раствора в реальной системе. Их численные значения зависят от концентрации растворенного вещества и определяются выбором системы стандартных состояний, использованной при расчете коэффициентов активности.

С учетом (356), уравнение (355) можно записать в виде:

$$\frac{x_2^s x_1}{x_2 x_1^s} = k \frac{\gamma_2^s \gamma_1}{\gamma_2 \gamma_1^s} = k \frac{k_a}{k_s} \quad (357)$$

Использование соотношений (342) позволяет получить выражение (358):

$$\frac{x_2^s(1-x_2)}{x_2(1-x_2^s)} = k \frac{k_a}{k_s} \quad (358)$$

Преобразованием выражение (358) можно получить уравнение *избирательной изотермы молекулярной адсорбции из растворов в реальных поверхностных слоях*, или *изотермы адсорбции с константами обмена*:

$$x_2^s = \frac{k \frac{k_a}{k_s} x_2}{1 + \left( k \frac{k_a}{k_s} - 1 \right) x_2} \quad (359)$$

Если объемный и адсорбционный растворы обладают свойствами идеальных, то  $k_a = k_s = 1$ , и выражение (359) переходит в уравнение изотермы молекулярной адсорбции из растворов в идеальном адсорбционном слое.

Уравнение (359) выведено строгим термодинамическим путем и справедливо для различных адсорбционных систем. Аналогичное уравнение было получено А.В.Киселевым на основании общего анализа термодинамики адсорбции из многокомпонентных систем с учетом равенства химических потенциалов растворенного вещества и растворителя в адсорбционном растворе межфазной поверхности и равновесной объемной фазе.

Известно, что наибольшее прикладное значение имеют пористые адсорбенты. Рассмотрим описание адсорбционных равновесий компонентов бинарного раствора с адсорбционным объемом твердых пористых тел.

Объем адсорбционного раствора, который может быть связан твердыми пористыми адсорбентами, ограничен объемом микропор. Если объем пористого пространства твердого тела равен  $V_n$ , а мольные объемы адсорбата  $V_{mi}$  и растворителя  $V_{mL}$  в адсорбционном и объемном растворах одинаковы, то объем адсорбционного раствора  $V_a$  будет складываться из объемов индивидуальных

компонентов. Тогда величины полной адсорбции растворенного вещества  $a_i$  и растворителя  $a_L$  связывает соотношение (360).

$$V_a = a_L V_{mL} + a_i V_{mi} \quad (360)$$

Из свойств пористых адсорбентов следует, что величина объема адсорбционного раствора  $V_a$  совпадает с объемом микропор  $V_n$ .

Равенство (360) позволяет получить выражения для расчета величины адсорбции  $a_L$  и предельной адсорбции растворителя  $a_{mL}$ :

$$a_L = \frac{V_n - V_{mi} a_i}{V_{mL}}; \quad a_{mL} = \frac{V_n - V_{mi} a_{mi}}{V_{mL}} \quad (361)$$

Максимальное количество адсорбированных веществ, или *предельную адсорбцию в микропорах* твердого тела  $a_m$  определяет объем микропор  $V_n$ . В общем случае  $a_m$  складывается из величин предельных адсорбций растворенного вещества  $a_{mi}$  и растворителя  $a_{mL}$ :

$$a_m = a_{mi} + a_{mL} \quad (362)$$

Если растворенное вещество неограниченно смешивается с растворителем, то в предельном случае адсорбционный раствор в микропорах твердого тела будет состоять из чистого адсорбата. В этом случае:

$$a_{mL} = 0 \quad \text{и} \quad V_n = a_m V_{mi} \quad (363)$$

Так как основной структурной характеристикой пористых тел является объем пористого пространства, то в рамках стехиометрической теории процесс молекулярной адсорбции адсорбата  $A$  из бинарного раствора на пористом адсорбенте можно представить уравнением реакции (VIII):



где  $A_{sol}$  и  $A_{адс}$  – адсорбат в объемной фазе и адсорбционном растворе в микропорах.

Парциальную термодинамическую константу адсорбционного равновесия адсорбата с пористым адсорбентом  $K_{ai}^o$  можно выразить через активности  $a_i$  или мольные доли адсорбата  $x_i$  в равновесных фазах системы:

$$K_{ai}^o = \frac{a_2^s}{a_2} = \frac{x_2^s}{x_2} \cdot \frac{\gamma_2^s}{\gamma_2} \quad (364)$$

где  $\gamma_i$  – коэффициенты активности адсорбата в объемном и адсорбционном растворах.

Активности и мольные доли адсорбата в объемном и адсорбционном растворах можно выразить через величины адсорбции  $a_i$  и равновесные молярные концентрации  $c_i$  компонентов бинарных растворов:

$$K_{ai}^o = \frac{a_i \sum c_i}{c_i \sum a_i} \cdot \frac{\gamma_2^s}{\gamma_2} = \frac{a_i (c_i + c_L)}{(a_i + a_L) c_i} k_a \quad (365)$$

где  $k_a$  – константа обмена адсорбата.

С учетом (361), выражение (365) следует записать в виде (366).

$$K_{ai}^o = \frac{a_i(c_i + c_L)}{\left(a_i + \frac{V_n - a_i V_{mi}}{V_{mL}}\right)c_i} k_a \quad (366)$$

В разбавленных растворах адсорбата соблюдается условие  $c_i \ll c_L$ , и выражение (366) может быть преобразовано в аналитическое уравнение *парциальной изотермы молекулярной адсорбции растворенных веществ* из бинарных растворов на твердом пористом адсорбенте – (367).

$$a_i = a_m \frac{\frac{K_{ai}^o}{k_a} \frac{V_{mi}}{V_{mL}} \frac{c_i}{c_L}}{1 + \frac{K_{ai}^o}{k_a} \left(\frac{V_{mi}}{V_{mL}} - 1\right) \frac{c_i}{c_L}} \quad (367)$$

Аналогично получают и парциальную изотерму адсорбции растворителя.

Сравнительную адсорбционную способность растворенных веществ и растворителя в процессах адсорбции из растворов характеризуют *избирательные изотермы адсорбции*, аналитические уравнения которых могут быть получены из выражений для *расчета констант равновесия*  $K_i$ , которые численно равны отношению парциальных констант адсорбционных равновесий адсорбата  $K_{ai}^o$  и растворителя  $K_{aL}^o$ .

Согласно стехиометрической теории адсорбции, взаимосвязь значений  $K_i$  с величинами адсорбции и равновесными концентрациями адсорбата и растворителя в объемном растворе описывает уравнение (368):

$$K_i = \frac{K_{ai}^o}{K_{aL}^o} = \frac{a_i c_L}{c_i a_L} \cdot \frac{\gamma_2^s \gamma_1}{\gamma_2 \gamma_2^s} = \frac{a_i c_L}{c_i a_L} \cdot \frac{k_a}{k_L} \quad (368)$$

С учетом равенств (361), (363), выражение (368) можно записать в виде:

$$K_i = \frac{a_i c_L}{c_i \frac{V_{mi}}{V_{mL}} (a_m - a_i)} \cdot \frac{k_a}{k_L} \quad (369)$$

Преобразованием выражения (369) можно получить уравнение *избирательной изотермы адсорбции растворенного вещества*:

$$a_i = a_m \frac{K_i \frac{k_L}{k_a} \frac{V_{mi}}{V_{mL}} \frac{c_i}{c_L}}{1 + K_i \frac{k_L}{k_a} \frac{V_{mi}}{V_{mL}} \frac{c_i}{c_L}} \quad (370)$$

Для проведения анализа уравнения (370) введем обозначение (371):

$$b'_i = K_i \frac{k_L}{k_a} \frac{V_{mi}}{V_{mL}} \quad (371)$$

Тогда изотерму (371) можно записать в виде (372).

$$a_i = a_m \frac{b'_i c_i / c_L}{1 + b'_i c_i / c_L} \quad (372)$$

где  $b'_i$  – эффективная константа адсорбционного равновесия.

Вид уравнения (372) совпадает с изотермой Лэнгмюра, используемой для описания процессов адсорбции на твердых адсорбентах. Константа  $b'_i$  выражения (372) зависит от природы адсорбционной системы, температуры и концентрации растворенных веществ, т.к. связана с константами обмена  $k_a$  и  $k_L$ , которые численно равны отношению коэффициентов активности компонентов объемного и адсорбционного растворов. По физическому смыслу эффективная константа равновесия (371) тождественна адсорбционным коэффициентам изотерм (203)÷(205) в реальных поверхностных слоях, которые зависят от количества адсорбированного вещества.

Проведенное сопоставление свидетельствует о том, что наблюдается определенная аналогия между термодинамическими закономерностями процессов адсорбции газов и паров и молекулярной адсорбции из растворов на твердых поверхностях. В теории адсорбции данное положение часто используется при описании равновесий в различных системах.

В заключении следует отметить, что подход, основанный на представлениях об образовании в реальных поверхностных слоях в ходе адсорбции фаз адсорбционных растворов сложных составов, позволяет получать термодинамически обоснованные уравнения изотерм молекулярной адсорбции из растворов на поверхности твердых тел с различной пористой структурой.

### 6.3.3. Модели, основанные на решении уравнений состояния поверхностных слоев

В разделах 4.5.1 и 4.5.2 изложены подходы к получению уравнений изотерм адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах, которые основаны на использовании интеграла Гиббса и уравнений состояния поверхностных слоев, непосредственно связанных с адсорбционными свойствами реальных систем. Возможность применения двухмерных аналогов уравнений состояния, аналогичных известным уравнениям состояния для поверхностных пленок, для описания изотерм молекулярной адсорбции из растворов на поверхности твердых тел обоснована в монографии [10]

Установлено, что при вытеснительных механизмах процессов адсорбции из растворов энергетическая неоднородность поверхностных слоев оказывает незначительное влияние на закономерности адсорбции. Поэтому при выводе аналитических уравнений изотерм адсорбции из растворов принимается, что процессы адсорбции растворенных веществ протекают на энергетически однородных поверхностях, а состояние адсорбата в межфазных поверхностных слоях описывается двухмерными аналогами известных уравнений, которые описывают состояние объемных гомогенных систем.

Достаточно часто для вывода изотерм адсорбции в реальных адсорбцион-



ных слоях используется известное уравнение Ван-дер-Ваальса в виде:

$$\left( \pi + \frac{a_{mv}}{s_m^2} \right) (s_m - s_m^0) = RT \quad (373)$$

где  $a_{mv}$  – константа, учитывающая интенсивность межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое;  $s_m^0$  и  $s_m$  – константа, связанная с конечным размером молекул адсорбирующихся веществ и мольная площадь, занимаемая адсорбатом.

Уравнение (226), аналогичное (373), уже использовалось ранее при получении изотерм адсорбции газов и паров на твердых поверхностях.

Преобразованием интеграла Гиббса с использованием производной, полученной из выражения (373), методом, который иллюстрируют уравнения (226)÷(232), с учетом сделанных допущений можно получить избирательную изотерму Хилла–де Бура, описывающую адсорбционные равновесия в процессах молекулярной адсорбции из растворов на твердых поверхностях:

$$k_a \frac{c_i}{c_s} = \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} \exp\left(\frac{\theta_i}{1 - \theta_i}\right) \exp(-k_{tc} \theta_i) \quad (374)$$

В уравнении (374):  $c_s$  – растворимость адсорбата в гомогенном растворе.

Уравнение (374) аналогично полученной ранее изотерме (232), которая описывает процессы адсорбции газов и паров на поверхности твердых тел. Изотерма (374) содержит три адсорбционные константы: емкость монослоя поверхности твердого адсорбента  $a_m$ , константу адсорбционного равновесия  $k_a$  и константу тангенциальной когезии  $k_{tr}$ , характеризующую интенсивность межмолекулярных взаимодействий в поверхностном слое. Величина  $k_{tr}$  связана с константой  $a_{mv}$  двухмерного аналога уравнения Ван-дер-Ваальса.

Изотерма (374) может быть приведена к линейному виду:

$$\ln \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} + \frac{\theta_i}{1 - \theta_i} - \ln \frac{c_i}{c_s} = k_{tc} \theta_i + \ln k_a \quad (375)$$

Если известна емкость монослоя межфазной поверхности, то обработка экспериментальных изотерм адсорбции в координатах уравнения (373) позволяет определить численные значения адсорбционных констант  $k_a$  и  $k_{tr}$ .

В монографии [10] доказана возможность описания экспериментальных изотерм адсорбции органических соединений на углеродистых адсорбентах из водных растворов уравнением (374). Поэтому термодинамические модели процессов адсорбции, основанные на решении двухмерных уравнений состояния поверхностных слоев, могут быть корректно и термодинамически обоснованно использованы при выводе аналитических уравнений избирательных изотерм молекулярной адсорбции из растворов.

#### 6.3.4. Модели, основанные на решении интегрального уравнения изотермы адсорбции

Основные положения теории адсорбции на неоднородных поверхностях, изложенные в разделе 4.5.3, свидетельствуют о том, что один из наиболее об-

ших подходов к описанию адсорбционных равновесий на твердых адсорбентах заключается в решении интегральных уравнений изотерм адсорбции, например, выражений (248) и (249). Подходы, основанные на интегральных уравнениях изотерм, достаточно часто применяются в теории молекулярной адсорбции из растворов на твердых поверхностях.

Оригинальный метод решения интегрального уравнения изотермы для процессов адсорбции из растворов предложен М.Яронице и А.Домбровским. Теория данного метода изложена в работе [12]. Основная особенность метода [12] состоит в том, что для описания состояния поверхностных слоев используется *характеристическая энергия адсорбции*, связанная с изменением энергии Гиббса процесса адсорбции из растворов, а активность адсорбата представляется в виде *относительных величин*. Так, относительная активность  $a$ , коэффициент активности  $\gamma$  и мольная доля  $x$  растворенного вещества в бинарном растворе могут быть найдены из соотношений (376):

$$a = \frac{a_2}{a_1} = \gamma \cdot x = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{x_2}{x_1} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cdot \frac{x_2}{1 - x_2} \quad (376)$$

где  $a_i$ ,  $\gamma_i$  и  $x_i$  – активность, коэффициент активности и мольная доля компонентов растворенного вещества и растворителя.

По методу [12], интегральное уравнение изотермы адсорбции из растворов может быть записано в виде (377):

$$a_i(a) = \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} \theta_i(a, \varepsilon) \cdot \rho(\varepsilon) d\varepsilon \quad (377)$$

В уравнении (377):  $a_i(a)$  – интегральная изотерма относительной адсорбции растворенного вещества в реальном поверхностном слое;  $\varepsilon$  – относительная характеристическая энергия адсорбции, равная разности адсорбционных потенциалов растворителя  $\varepsilon_1$  и адсорбата  $\varepsilon_2$ ;  $\theta_i(a, \varepsilon)$  – локальная изотерма адсорбции растворенного вещества;  $\rho(\varepsilon)$  – дифференциальная функция распределения, численно равная первой производной степени заполнения поверхностного слоя по характеристической энергии адсорбции;  $\varepsilon_{\min}$  и  $\varepsilon_{\max}$  – максимальное и минимальное значение характеристической энергии.

Качественно вид уравнения (377) совпадает с интегральной изотермой (248) для процессов адсорбции газов и паров на твердых поверхностях.

Величина относительной адсорбции  $a_i(a)$  связана с количеством молей растворенного вещества в поверхностном слое  $n_i^v$ :

$$n_i^v = a_i(a) \cdot n^0 \quad (378)$$

где  $n^0$  – общее количество молей компонентов в адсорбционном слое.

Равенство (378) позволяет перейти от относительной к *избирательным изотермам* полной и избыточной адсорбции растворенных веществ.

Описание закономерностей процессов адсорбции из растворов в методе [12] проводилось с применением двух термодинамических моделей:

- IAP–модели, в которой использовалось приближение *идеальных свойств объемного и адсорбционного растворов* растворенных веществ;
- IBP–модели, который основан на приближении *идеального адсорбционного*

раствора и неидеальной регулярной объемной фазы.

С теоретической точки зрения наиболее важной являются подходы к описанию адсорбционных равновесий процессов в растворах в рамках *IBP*–модели, которая учитывает неидеальные свойства объемной фазы.

В теории растворов *регулярным* называется гомогенный раствор, в котором изменение энтропии образования  $\Delta_{\text{mix}}S(T)$  численно равно энтропии смешения компонентов в идеальном растворе:

$$\Delta_{\text{mix}}S(T) = -R \sum_{i=1}^n x_i S_{f_i}^{\circ}(T) \quad (379)$$

В отличие от реальных растворов, термодинамические характеристики регулярных растворов могут быть найдены с использованием теоретически обоснованных уравнений. Так, коэффициенты активности веществ в регулярном растворе  $\gamma_i$  можно рассчитать из выражения (380):

$$\ln \gamma_i = q(1 - x_i)^2 \quad (380)$$

где  $q$  – константа межмолекулярных взаимодействий в растворе при данной температуре, при неограниченной растворимости компонентов изменяется в пределах от 2 до  $\infty$ .

Приближение регулярного раствора позволяет описать состояние растворенных веществ в объемных фазах гетерогенных систем. Так, с использованием выражения (380) можно получить уравнение для расчета относительного коэффициента активности компонентов  $\gamma$ , который входит в выражение (376):

$$\gamma = \exp[q(1 - 2x_i)] \quad (381)$$

Локальной изотермой  $\theta_i(a, \epsilon)$ , которая применяется при решении интегрального уравнения изотермы адсорбции из растворов (376) методом [11] в приближении *IBP*–модели, служит выражение (382):

$$\theta_i(a, \epsilon) = \frac{a}{a + \exp\left(-\frac{\epsilon}{RT}\right)} \quad (382)$$

Решение интегрального уравнения (377) с использованием локальной изотермы (382) и различных функций распределения  $\rho(\epsilon)$  можно получить ряд уравнений изотерм молекулярной адсорбции из регулярных растворов, наиболее важные из которых записываются в виде:

$$a_i(a, \epsilon) = \left( \frac{\gamma \cdot x}{\alpha_F} \right)^C \quad \text{при } \gamma \cdot x \leq \alpha_F \quad (383)$$

$$a_i(a, \epsilon) = \exp \left[ -B \left( \ln \frac{\gamma \cdot x}{\alpha_{DR}} \right)^2 \right] \quad \text{при } \gamma \cdot x \leq \alpha_{DR} \quad (384)$$

В выражениях (383), (384):  $\alpha_F$  и  $\alpha_{DR}$  – коэффициенты, которые зависят от максимальных значений характеристической энергии адсорбции;  $C$  и  $B$  – параметры гетерогенности реальной адсорбционной системы.

Индексы **F** и **DR** при коэффициентах уравнений (383) и (384) соответст-

вуют изотермам Фрейндлиха (261) и ТОЗМ для микропористых адсорбентов (289), описывающих адсорбционные равновесия газов и паров на твердых поверхностях. Параметры гетерогенности  $C$  и  $B$  связаны с адсорбционными константами  $n$  и  $\beta E_a$  уравнений (261) и (289) соотношениями (385):

$$C = \frac{RT}{n}; \quad B = \frac{(RT)^2}{\beta E_a} \quad (385)$$

Известно, что константы  $n$  и  $\beta E_a$  не зависят от температуры.

Избыточное число молей адсорбата в поверхностном слое твердого адсорбента  $n_i^s$  можно рассчитать из величин относительной избирательной адсорбции растворенного вещества  $a_i(a)$  из равенства (386):

$$n_i^s = n^0(a_i(a) - x_i) \quad (386)$$

Выражения (383), (384) и (386) позволяют вывести уравнения, описывающие зависимости избыточного числа молей от концентрации растворенного вещества  $x_i$  в регулярном растворе в рамках *IBP*-модели:

$$n_i^s = n^0 \left[ \left( \frac{\gamma \cdot x}{\alpha_F} \right)^C - x_i \right] \quad \text{при } \gamma \cdot x \leq \alpha_F \quad (387)$$

$$n_i^s = n^0 \left[ \exp \left[ -B \left( \ln \frac{\gamma \cdot x}{\alpha_{DR}} \right)^2 \right] - x_i \right] \quad \text{при } \gamma \cdot x \leq \alpha_{DR} \quad (388)$$

Если выразить относительный коэффициент активности  $\gamma$  из (379), то выражения (386) и (387) позволяют получить аналитические уравнения *избирательных изотерм избыточной адсорбции*, которые описывают закономерности процессов молекулярной адсорбции на твердых поверхностях из регулярных растворов в приближении *IBP*-модели:

$$\Gamma_i = \left( \frac{x}{\alpha_F} \right)^C \exp[C \cdot q(1 - 2x_i)] \quad \text{при } \gamma \cdot x \leq \alpha_F \quad (389)$$

$$\Gamma_i = \exp \left[ -B \left( \ln \frac{x}{\alpha_{DR}} + q(1 - 2x_i) \right)^2 \right] \quad \text{при } \gamma \cdot x \leq \alpha_{DR} \quad (390)$$

Вид изотерм молекулярной адсорбции из растворов (389) и (390) аналогичен уравнениям изотерм адсорбции Фрейндлиха (261) и Дубинина-Радушкевича (289), которые используются для описания равновесий в процессах адсорбции газов и паров на поверхности твердых адсорбентов с различной пористой структурой. Авторы [12] показали, что уравнение (390) адекватно описывает экспериментальные изотермы адсорбции из растворов различной природы на поверхности реальных твердых адсорбентов.

В заключении необходимо отметить следующее.

Анализ модельных подходов, которые применяются при описании адсорбционных равновесий процессов в растворах, свидетельствует о том, что вид уравнений изотерм молекулярной адсорбции из растворов и адсорбции газов и

паров являются идентичными на качественном уровне. Данный факт подтверждает общность термодинамических закономерностей процессов адсорбции на поверхности твердых адсорбентов и обосновывает возможность использования фундаментальных изотерм Лэнгмюра, БЭТ, ТОЗМ.

Общность подходов к описанию адсорбционных равновесий в растворах и газовой фазе дала возможность разработать систему численных расчетов изотерм адсорбции из растворов с ограниченной растворимостью компонентов, которая хорошо согласуется с экспериментом в широких интервалах концентраций растворенных веществ. Основные методы описания процессов адсорбции органических соединений на твердых адсорбентах из водных растворов подробно изложены в монографии [10].

#### **6.4. Влияние природы адсорбента, адсорбата и растворителя на закономерности адсорбции из растворов**

Теоретические подходы к прогнозированию влияния природы компонентов жидкофазных систем на адсорбционную способность твердых поверхностей составляют один из наиболее важных разделов теории адсорбции из растворов. Такие методы находят применение при решении прикладных проблем химии и химической технологии, связанных с научно-обоснованным подбором твердых адсорбентов с высокими параметрами избирательности для проведения разнообразных адсорбционных процессов.

Согласно общим теоретическим положениям, основной характеристикой влияния природы адсорбционных систем на закономерности адсорбции служит *статическая активность адсорбентов*. При конкурентном механизме адсорбции параметры статической активности связаны главным образом со значениями констант равновесия поверхностных процессов, которые зависят от природы и интенсивности взаимодействий в межфазных поверхностных слоях. Многообразие специфических взаимодействий, которые определяют, в частности, закономерности хемсорбции, не позволяет описать их особенности с позиций достаточно простых теоретических схем. Однако, изменения адсорбционных свойств поверхности твердых тел, вызванные влиянием физико-химической природы адсорбционных систем, в процессах физической адсорбции проявляются четко и однозначно.

Из теории межмолекулярных взаимодействий в гомогенных системах, основы которой рассмотрены в разделе 3.2, следует, что значения энергий ориентационных, индукционных и дисперсионных взаимодействий зависят от дипольного момента  $\mu_i$  и поляризуемости  $\alpha_i$  взаимодействующих молекул, т.е. от *полярных свойств веществ*. Поэтому именно *полярность адсорбента, адсорбата и растворителя* оказывают определяющее влияние на закономерности процессов физической адсорбции из растворов.

Молекулы веществ и растворителей в большинстве случаев также полярны, что обусловлено как дипольным моментом молекул в изолированном состоянии, так и индуцированным дипольным моментом, возникающим при соль-

ватации молекул адсорбата в растворе.

По полярности различают два класса адсорбентов:

- *гетерополярные*, к которым относятся твердые тела с ионной кристаллической решеткой;
- *гомополярные*, или твердые тела с атомной или молекулярной кристаллической решеткой.

Гетерополярные адсорбенты всегда полярны, а гомополярные – в большинстве случаев проявляют неполярные свойства. Поэтому полярность компонентов адсорбционных систем будет главным образом определять энергии взаимодействий и адсорбционную способность веществ, и, следовательно, избирательность процессов адсорбции из растворов.

На основании результатов экспериментальных исследований было установлено, что при взаимодействии полярных молекул в гетерогенных системах процесс идет в сторону выравнивания полярностей фаз, причем интенсивность взаимодействия возрастает с увеличением первоначальной разности полярностей. Данное положение называется *правилом полярности* П.А. Ребиндера. Согласно *правилу полярности*, на гетерополярных адсорбентах преимущественно адсорбируются полярные вещества из неполярных растворителей, а на гомополярных адсорбентах – неполярные адсорбаты из полярных растворителей.

Правило полярности получило надежное экспериментальное обоснование и широко применяется для объяснения закономерностей адсорбционных взаимодействий в растворах, при подборе оптимальных адсорбентов в решении разнообразных прикладных задач.

Для количественной интерпретации правила полярности проведем расчеты энергии взаимодействий молекул адсорбата и растворителя с активными центрами поверхности адсорбента с позиций теории межмолекулярных взаимодействий.

Из уравнений (87)÷(89) следует, что суммарная энергия взаимодействия двух молекул складывается из энергий дисперсионного, ориентационного и индукционного взаимодействий:

$$E = - \left[ \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{I_1 + I_2} + \frac{2(\mu_1 \mu_2)^2}{3kT} + 2\alpha_2 \mu_1^2 \right] \frac{1}{r^6}, \quad (391)$$

где:  $\mu_1, \mu_2, \alpha_1, \alpha_2, I_1, I_2$  – дипольные моменты, поляризуемости и потенциалы ионизации взаимодействующих молекул;  $r$  – расстояние между молекулами.

С учетом увеличения интенсивности взаимодействий в процессах адсорбции - выражение (95) - энергию адсорбционных взаимодействий адсорбата с поверхностью можно рассчитать из выражения (392):

$$E_{\text{ads}} = - \left[ c_d \frac{\alpha_1 \alpha_2 I_1 I_2}{I_1 + I_2} + c_i (\mu_1 \mu_2)^2 + c_{\text{or}} \alpha_2 \mu_1^2 \right] \cdot \frac{1}{r_0^3} \quad (392)$$

где  $c_d, c_i, c_{\text{or}}$  – константы дисперсионного, индукционного и ориентационного взаимодействия адсорбата с межфазной поверхностью.

При адсорбции полярных адсорбатов на гетерополярном адсорбенте энергия взаимодействия  $E_{g-a}$  равна полной сумме слагаемых выражения (392), а при адсорбции неполярных веществ энергия взаимодействия  $E_{g-na}$  будет ниже  $E_{g-pa}$  на величину  $c_i(\mu_1\mu_2)^2$ , так как для неполярного соединения  $\mu_2=0$ . Аналогично, энергии взаимодействий полярных  $E_{g-ps}$  и неполярных  $E_{g-ns}$  растворителей на гетерополярном адсорбенте будут различаться на величину  $c_i(\mu_1\mu_s)^2$ , где  $\mu_s$  - дипольный момент молекул полярного растворителя.

Сопоставление значений  $E_{g-pa}$ ,  $E_{g-na}$ ,  $E_{g-ps}$  и  $E_{g-ns}$  показывает, что энергия адсорбционного взаимодействия полярных адсорбатов из неполярных растворителей с поверхностью будет максимальной. Поэтому избирательность адсорбции полярных адсорбатов из неполярных растворителей на гетерополярном адсорбенте повышается.

При адсорбции на гомополярных адсорбентах энергия адсорбционных взаимодействий адсорбатов и растворителя с активными центрами поверхности определяется только дисперсионными силами, так как дипольный момент адсорбента  $\mu_1=0$ , в результате чего индукционное и ориентационное взаимодействия отсутствуют. Поэтому общие энергии адсорбционных взаимодействий будут определять значения потенциалов ионизации молекул адсорбатов и растворителей. Из теории строения вещества следует, что потенциалы ионизации неполярных молекул имеют более высокие значения, чем у полярных. Поэтому энергии взаимодействий гомополярных адсорбентов с неполярными веществами адсорбатами будут выше, чем с полярными, и избирательность процесса адсорбции неполярных адсорбатов на гомополярных адсорбентах будет значительно выше.

Правило полярности позволяет производить теоретический подбор оптимальных адсорбентов для избирательного извлечения растворенных веществ из различных растворителей. Однако правило полярности справедливо при условии отсутствия других типов адсорбционных взаимодействий между молекулами адсорбата и поверхностью адсорбента.

Если адсорбция веществ на межфазной поверхности протекает за счет специфических взаимодействий, например, донорно-акцепторных взаимодействий, образования водородной связи и т.д., то это может существенно изменить закономерности процесса, в частности, характеристики избирательности.

В качестве примера, иллюстрирующего роль специфических взаимодействий в процессах адсорбции из растворов, на рис.62 приведены изотермы избыточной адсорбции бензола из *n*-гексана на силикагеле и графитированной саже.

При адсорбции бензола на графитированной саже взаимодействие в адсорбционном слое обусловлено дисперсионными силами, и изотерма адсорбции имеет вид изотермы с адсорбционной азеотропией. Адсорбция бензола на силикагеле сопровождается специфическими взаимодействиями адсорбата с по-

верхностью адсорбента. В ходе адсорбции гидроксильные группы поверхности силикагеля интенсивно взаимодействуют с  $\pi$ -электронами бензола с образованием связи, подобной водородной, что вызывает резкое увеличение величин адсорбции - кривая 1 рис.62. Снижение поверхностной концентрации гидро-

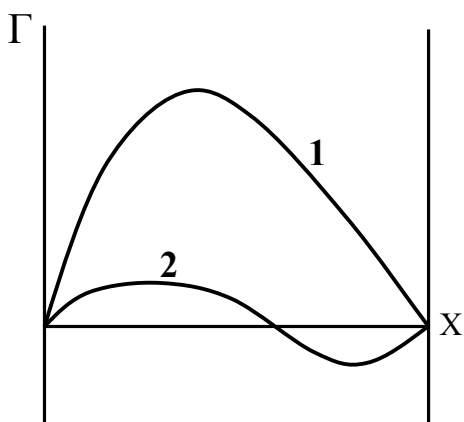


Рис.62. Изотермы избыточной адсорбции бензола из растворов н-гексана на:  
1 – силикагеле, 2 – графитовой саже

ксил-ионов дегидроксилированием поверхности приводит к уменьшению адсорбции бензола - кривая 2 рис.62, и приближению избирательности силикагеля к адсорбционным свойствам графитированной сажи.

Влияние растворителя на закономерности адсорбции веществ на поверхности твердых адсорбентов непосредственно связано с изменением констант распределения, которые входят в уравнение (329). Рост растворимости вещества в растворителе снижает константы распределения и понижает избирательность адсорбции. Напротив, понижение растворимости увеличивает адсорбционную способность адсорбата. Поэтому данные по раство-

римости веществ в различных растворителях, а также зависимость их растворимости от температуры позволяют прогнозировать изменение адсорбционной способности адсорбата на поверхности твердого адсорбента.

## 6.5. Закономерности процессов адсорбции в гомологических рядах органических соединений. Правило Траубе

Рассмотрим изменение адсорбционных свойств поверхности гомополярных адсорбентов в процессах адсорбции гомологических рядов органических соединений с позиций термодинамики адсорбции. В качестве примера на рис.63, приведены изотермы адсорбции карбоновых кислот - из воды на угле.

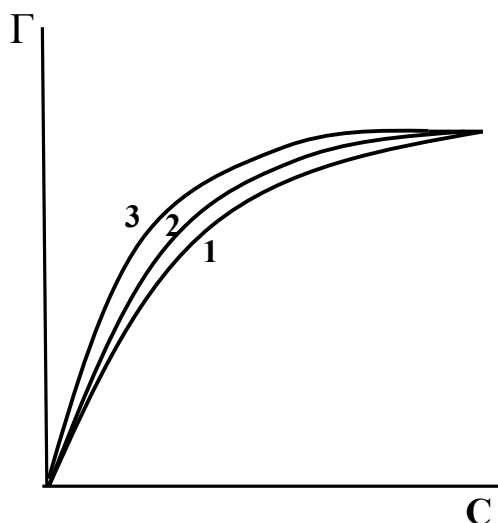


Рис.63. Изотермы адсорбции карбоновых кислот из воды на угле: 1 – уксусная, 2 – пропионовая, 3 – масляная

Из результатов экспериментальных исследований структуры адсорбционных слоев следует, что с ростом концентрации изменяется ориентация молекул адсорбата на поверхности. Схематично расположение молекул адсорбата на поверхности твердого адсорбента показано на рис.64.

В области низких концентраций углеводородные радикалы молекул адсорбата ориентируются параллельно поверхности адсорбента - рис.64 а), и энергия адсорб-



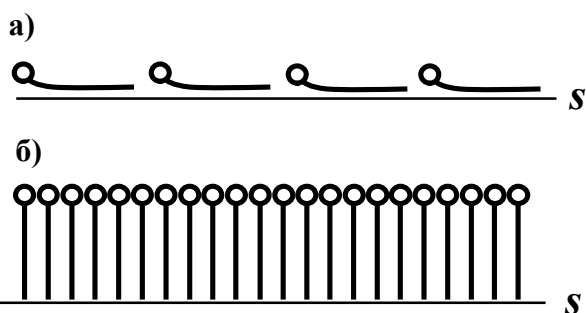


Рис.64. Структура адсорбционных слоев на поверхности твердого адсорбента при низких – а) и высоких – б) концентрациях адсорбата

ционных взаимодействий определяется взаимодействием радикала с активными центрами границы раздела фаз. При увеличении концентрации адсорбата ориентация молекул в адсорбционном слое изменяется, и в области предельных заполнений поверхности образуется плотноупакованный монослой - рис.64 б). Тогда количество молекул адсорбата в монослое будет определяться площадью, занимаемой полярной группой.

Если адсорбция каждого члена гомологического ряда описывается изотермой, аналогичной (349):

$$a_i = n^s \frac{k_i x_i}{1 + (k_i - 1)x_i}, \quad (393)$$

то, переходя к молярным концентрациям, отношение величин адсорбции при переходе от  $i$ -того -  $a_i$  к  $(i+1)$ -му -  $a_{i+1}$  членам гомологического ряда при одинаковых концентрациях адсорбатов в растворе, равных  $c$ , можно рассчитать из соотношения (394):

$$\left( \frac{a_{i+1}}{a_i} \right)_c = \frac{k_{i+1}}{k_i} \frac{1 + (k_i - 1)c}{1 + (k_{i+1} - 1)c}, \quad (394)$$

а аналогичные отношения концентраций при постоянной величине адсорбции - из равенства (395):

$$\left( \frac{c_i}{c_{i+1}} \right)_a = \frac{k_{i+1}}{k_i}. \quad (395)$$

Из выражения (321) следует, что отношение констант адсорбционного равновесия соседних членов гомологического ряда зависит от изменения изотермической работы процесса адсорбции  $\Delta W_{i \rightarrow i+1}$ .

Если углеводородные радикалы молекул при низких концентрациях вещества в растворе ориентированы параллельно границе раздела фаз - рис.64 а), то при отсутствии стерических затруднений энергию адсорбционного взаимодействия  $i$ -того гомолога -  $E_{ads_i}$  с поверхностью можно найти из выражения:

$$E_{ads_i} = (i - 1)E_{ads-CH_2-} + E_{ads-CH_3}, \quad (396)$$

где  $E_{ads-CH_2-}$  и  $E_{ads-CH_3}$  - энергии взаимодействия групп  $-CH_2-$  и  $-CH_3$  с активными центрами поверхности.

Аналогично уравнению (322), легко показать, что разность энергий адсорбционного взаимодействия при переходе от  $i$ -того к  $(i+1)$ -му члену гомологического ряда равна  $E_{ads-CH_2-}$ . Тогда

$$\Delta W_{i \rightarrow i+1} = N_a E_{ads-CH_2-} \quad (397)$$

Проводя преобразования уравнений (394)÷(396) аналогично преобразованиям, выполненным при выводе уравнений (321)÷(324), можно показать, что

$$\left( \frac{a_{i+1}}{a_i} \right)_c = \text{const} = c_1 \quad (398)$$

$$\left( \frac{c_i}{c_{i+1}} \right)_a = \exp \left( \frac{N_a E_{\text{ads-CH}_2-}}{RT} \right) = \text{const} = c_2, \quad (399)$$

причем  $c_1 < c_2$ , а значение константа уравнения (399) тождественно константе равенства (324).

Полученные соотношения подтверждены экспериментально, соблюдаются для различных гомологических рядов при адсорбции из полярных растворителей на гомополярных адсорбентах и являются основой *правила Траубе*: в области низких концентраций адсорбатов при переходе от предыдущего члена гомологического ряда к последующему адсорбция веществ при постоянной концентрации увеличивается в 1,5 раза.

Математически *правило Траубе* записывается в виде:

$$\left( \frac{a_{i+1}}{a_i} \right)_c = 1.5 \quad \text{и} \quad \left( \frac{c_i}{c_{i+1}} \right)_a = 2 \div 3, \quad (400)$$

где  $i$  - число атомов углерода в молекуле адсорбата.

Из сравнения результатов экспериментального исследования процессов адсорбции на гомополярных адсорбентах из водных растворов, выражаемых равенствами (400), и термодинамических соотношений (398), (399) следует, что изменение адсорбционной способности в гомологических рядах органических соединений определяется термодинамическими закономерностями адсорбции, и хорошо согласуется с изменениями поверхностной активности ПАВ - уравнение (318).

При высоких концентрациях адсорбата, отвечающих области образования плотноупакованного монослоя, величины адсорбции всех членов гомологического ряда определяется площадью, которую занимает полярная группа молекул - рис.64 б), и предельная адсорбция в гомологическом ряду остается постоянной. Это положение иллюстрирует рис. 63.

Нужно отметить, что при адсорбции из растворов *правило Траубе* не соблюдается для гомологов с очень длинной и короткой углеродной цепью. В молекулах адсорбатов с короткой цепью существенное влияние на энергию адсорбционного взаимодействия оказывает полярная группа, а при адсорбции молекул с длинными углеводородными радикалами становится заметной роль стерических факторов, обусловленные размерами пор реальных адсорбентов. Отклонение от соотношений (400) называются *обращениями правила Траубе*. Но, несмотря на явление обращения, *правило Траубе* позволяет прогнозировать изменение адсорбционной способности веществ на гомополярных адсорбентах по результатам исследований закономерностей адсорбции отдельных представителей гомологического ряда.

## Глава 7.

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

### 7.1. Основные особенности термодинамического описания процессов адсорбции электролитов

Адсорбция электролитов на поверхности твердых тел - один из наиболее распространенных процессов адсорбции из растворов. Молекулы электролитов в растворах диссоциируют с образованием ионов, рост концентрации которых в адсорбционном слое сопровождается изменениями электрических потенциалов и заряда поверхности. Поэтому кулоновские взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента оказывают существенное влияние как на закономерности адсорбции электролитов, так и на строение и физико-химические свойства поверхностных слоев. Отличительной особенностью адсорбции электролитов является не только возможность конкурентной адсорбции адсорбата и растворителя, но и способность ионов, интенсивно взаимодействующих с твердым адсорбентом, к вытеснению из адсорбционного слоя более слабосвязанных ионов одноименного заряда. Данные особенности адсорбции электролитов необходимо учитывать при термодинамическом описании закономерностей процессов адсорбции из растворов на твердых поверхностях.

В теории растворов в качестве основных характеристик активности электролитов, диссоциирующих в растворах с образованием  $\nu_+$  катионов и  $\nu_-$  анионов, вводится понятие среднеионной активности  $a_{\pm}$ , связанной с активностью электролита  $a_i$ , катиона  $a_+$ , аниона  $a_-$  и среднеионной концентрацией растворенного вещества  $c_{\pm}$  соотношениями (401):

$$a_i = a_{\pm}^{\nu} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = c_{\pm}^{\nu} \gamma_{\pm}^{\nu}, \quad (401)$$

где  $\gamma_{\pm}$  - среднеионный коэффициент активности;  $\nu = \nu_+ + \nu_-$ .

Значение  $c_{\pm}$  можно рассчитать по концентрации электролита:

$$c_{\pm}^{\nu} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} c^{\nu} \quad (402)$$

Анализ термодинамики процессов адсорбции из растворов на твердых поверхностях свидетельствует о том, что вид основных термодинамических уравнений, описывающих адсорбционные равновесия в растворах электролитов, не отличается от уравнений для процессов молекулярной адсорбции. Однако в качестве переменной, характеризующей активность или концентрацию адсорбата в растворе, во все уравнения следует вводить среднеионную активность или среднеионную концентрацию электролита. Так, уравнение Гиббса для расчета величины избыточной адсорбции электролита из полярного растворителя на гомополярном адсорбенте записывается в виде:

$$\Gamma_2 = - \frac{a_{\pm}^{\nu}}{RT} \frac{d\sigma}{da_{\pm}^{\nu}} \quad (403)$$

В разбавленных растворах выражение (403) переходит в (404):

$$\Gamma_2 = -\frac{c_{\pm}^v}{RT} \frac{d\sigma}{dc_{\pm}^v} \quad (404)$$

Уравнения (403), (404) являются аналогами уравнений Гиббса (136), (139) для процесса молекулярной адсорбции. Изотерма поверхностного натяжения ионогенного ПАВ, тождественная изотерме (312), должна быть представлена в виде:

$$\sigma_0 - \sigma = a_m RT \ln(1 + bc_{\pm}^v) \quad (405)$$

Проводя преобразование уравнений в рамках стехиометрической теории адсорбции в идеальном адсорбционном слое для ионогенных веществ, можно получить изотермы адсорбции (406)÷(408):

$$a = H \cdot c_{\pm}^v \quad (406)$$

$$a = a_m \frac{bc_{\pm}^v}{1 + bc_{\pm}^v} \quad (407)$$

$$a_i = a_m \frac{b_i c_{\pm i}^v}{1 + \sum_{i=1}^n b_i c_{\pm i}^v}, \quad (408)$$

тождественные изотермам конкурентной и неконкурентной адсорбции, которые соответствуют выражениям (315), (307) и (308).

Рассмотрим особенности термодинамического описания равновесий в системах, компонентами которых являются заряженные частицы. Из законов термодинамики следует, что при проведении расчетов равновесия в системах, содержащих заряженные частицы, необходимо учитывать вклад электрической составляющей энергии Гиббса в свободную энергию всей системы в целом - уравнение (122). Например, выражение для химического потенциала  $i$ -того компонента системы в электрическом поле следует записать в виде:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi = \mu_i(a_i) + z_i F \phi, \quad (409)$$

где  $\mu_i^0$  и  $a_i$  - стандартный химический потенциал и активность компонента в объеме фазы;  $z_i$  - заряд частицы;  $\phi$  - электрический потенциал.

Слагаемое  $z_i F \phi$  выражения (409) учитывает работу против сил электрического поля. За величину  $\mu_i(a_i)$  обозначена составляющая химического потенциала, зависящая от природы и концентрации заряженной частицы.

Рассмотрим равновесия в процессе адсорбции  $i$ -того компонента двухфазной гетерогенной системы на поверхности твердого тела из раствора электролита. В начале процесса химические потенциалы компонента в растворе  $\mu_i$  и в поверхностном слое  $\mu_i^s$ , определяемые выражением (409), различаются, и выравнивание химических потенциалов адсорбата в отдельных фазах системы достигается за счет самопроизвольного перехода компонента из фазы с более высоким значением  $\mu_i$  в фазу с меньшим  $\mu_i$ , то есть в результате специ-

фической адсорбции ионов. При установлении равновесия:

$$\mu_i(a_i) + z_i F \varphi = \mu_i^s(a_i) + z_i F \varphi^s, \quad (410)$$

где  $\mu_i(a_i)$ ,  $\mu_i^s(a_i)$  - химические потенциалы компонента в растворе и в поверхностном слое;  $\varphi$ ,  $\varphi^s$  - электрические потенциалы раствора и поверхности твердого тела.

Как следует из уравнения (410), адсорбция ионов вызывает образование избыточного электрического заряда поверхности и, как следствие этого, возникновение скачка потенциала на границе раздела фаз. Значения изменения потенциала твердой поверхности при установлении равновесия можно найти из уравнения (411):

$$\Delta\varphi = \varphi^s - \varphi = \frac{\Delta\mu_i(a_i)}{z_i F} \quad (411)$$

Избыточный заряд межфазной поверхности компенсируют частицы противоположных зарядов, образующиеся в процессе диссоциации молекул электролитов и составляющие равновесный раствор, и на межфазной поверхности формируется сложная структура - *двойной электрический слой* (ДЭС). Ионы, которые определяют заряд и потенциал границы раздела фаз, называются *потенциалобразующими*. Потенциалобразующие ионы связаны с поверхностью твердых тел химическими силами или силами специфических адсорбционных взаимодействий. Частицы, достраивающие ДЭС и компенсирующие заряд поверхности, созданный потенциалобразующими ионами, называются *противоионами*. Протвиоионы ДЭС находятся в зоне действия сил поверхности и связаны с двойным электрическим слоем, в основном, кулоновскими силами. Выбор потенциалобразующих и протвиоионов для построения моделей ДЭС в различных системах проводят по *правилу Фаянса-Пескова-Липатова*:

- *Потенциалобразующими* могут быть ионы, которые способны достраивать кристаллическую решетку твердого тела, то есть входящие в состав кристаллической решетки или им изоморфные. В качестве потенциалобразующих могут также выступать ионы, которые взаимодействуют с компонентами кристаллической решетки с образованием труднорастворимых соединений.
- *Протвиоионами* могут быть ионы, противоположные по знаку заряда потенциалобразующим и не образующие с ними труднорастворимых соединений.
- *Двойной электрический слой* в целом электронейтрален, и суммарный заряд потенциалобразующих ионов численно равен заряду протвиоионов.

Таким образом, в растворах электролитов вследствие специфической адсорбции заряженных частиц на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой, структуру и физико-химические свойства которого определяют природа поверхности, состав равновесного раствора и закономерности адсорбции электролитов.

Изменение электрического потенциала поверхности твердых тел при самопроизвольном изменении концентрации ионов в ходе адсорбции ионов свидетельствует о существовании количественной взаимосвязи между энергией Гиббса и электрической энергией дисперсных систем. Для установления такой взаимосвязи запишем уравнение для расчета изменений энергии Гиббса про-

цессов адсорбции на разделяющей поверхности  $dG^s$  с учетом работы против сил электрического поля  $\varphi^s dq^s$ :

$$dG^s = -S^s dT + v^s dP + \varphi^s dq^s + \sigma ds, \quad (412)$$

где  $\varphi^s, q^s$  - электрический потенциал и заряд поверхности;  $\sigma$  и  $S$  - поверхностная энергия и величина поверхности твердого тела.

Выражение (412) аналогично уравнению (16), полученному из условия равновесия поверхностного слоя с объемными фазами.

При  $P, T = \text{const}$  уравнение (412) преобразуется к виду:

$$dG^s = \varphi^s dq^s + \sigma ds \quad (413)$$

Найдем полный дифференциал энергии Гиббса из (413):

$$dG^s = \varphi^s dq^s + q^s d\varphi^s + \sigma ds + s d\sigma \quad (414)$$

Тогда из выражений (413), (414) следует, что

$$q^s d\varphi^s + s d\sigma = 0 \quad (415)$$

Если разделить оба слагаемых уравнения (415) на площадь поверхности адсорбента  $s$  и обозначить величину  $q^s/s$  как поверхностную плотность заряда  $q_s$ , то получится выражение, которое называется первым уравнением Липмана:

$$\frac{d\sigma}{dq_s} = -q_s \quad (416)$$

Из уравнения (416) следует - если знаки потенциала и заряда поверхности совпадают, то поверхностная энергия снижается с ростом потенциала. В противоположном случае увеличение потенциала приводит к возрастанию поверхностной энергии дисперсной системы. Интенсивность изменения поверхностной энергии с изменением потенциала определяется абсолютным значением поверхностной плотности заряда. Необходимо отметить, что в случае, если система стремится к состоянию равновесия в результате снижения поверхностной энергии с образованием ДЭС на межфазной границе без подвода электрической энергии извне, знаки заряда и потенциала двойного электрического слоя чаще всего совпадают, а уменьшение поверхностной энергии сопровождается увеличением абсолютных значений электрического потенциала поверхности.

Дифференцированием соотношения (416) получается второе уравнение Липмана:

$$\frac{d^2\sigma}{dq_s^2} = -\frac{dq_s}{dq_s} = -c_s \quad (417)$$

где  $c_s$  - дифференциальная емкость двойного электрического слоя.

Если двойной электрический слой и соответственно электрический потенциал на границе раздела фаз возникает в результате самопроизвольного изменения концентрации ионов в растворе, то для описания закономерностей адсорбции можно использовать фундаментальное уравнение Гиббса. При условии, что на твердой поверхности адсорбируется лишь один тип ионов, то урав-

нение Гиббса в таком случае следует записать в виде:

$$-d\sigma = \Gamma_i d\mu_i \quad (418)$$

где  $\Gamma_i$  - избыточная адсорбция иона на поверхности твердого тела.

Из материального баланса адсорбционной системы следует, что поверхностную плотность заряда  $q_s$  можно рассчитать из равенства:

$$q_s = z_i F \Gamma_i \quad (419)$$

где  $z_i$  - заряд иона,  $F$  - число Фарадея.

Тогда, используя уравнение (417), легко получить выражение:

$$-d\sigma = q_s d\phi = z_i F \Gamma_i d\phi \quad (420)$$

Сочетанием выражений (418) и (420) можно получить уравнение для расчета изменения потенциала поверхности  $\Delta\phi$  в процессе специфической адсорбции ионов на границе раздела фаз:

$$\Delta\phi = \frac{\Delta\mu_i}{z_i F} = \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^s}{a_i} \quad (421)$$

где  $a_i^s$  и  $a_i$  - активности иона в поверхностном слое и в растворе.

Выражение (421) тождественно уравнению (411), а также известному уравнению Нернста, применяемому в расчетах электродных потенциалов, что свидетельствует об определяющей роли адсорбционных факторов в механизме потенциалообразования на электродах гальванических элементов.

Таким образом, изменение энергии поверхностных слоев в результате адсорбции ионов, которые образуются при диссоциации молекул электролитов в растворе, вызывает изменение электрического потенциала межфазной поверхности и образование двойного электрического слоя на границе раздела фаз. Термодинамические закономерности процессов адсорбции из растворов электролитов непосредственно связаны с механизмом образования, строением и физико-химическими характеристиками ДЭС.

## 7.2. Механизмы образования двойного электрического слоя

В теории двойного электрического слоя различают два основных механизма образования ДЭС на поверхности твердых тел.

Наиболее распространенный механизм формирования ДЭС связан с самопроизвольным переходом ионов из одной фазы в другую в результате обменных взаимодействий. В зависимости от соотношения значений химических потенциалов потенциалообразующих компонентов гетерогенной системы в растворе  $\mu_i^f$  и поверхностном слое  $\mu_i^s$  возможны два *типа обменных механизмов* образования ДЭС.

Если  $\mu_i^s < \mu_i^f$ , то выравнивание химических потенциалов происходит в результате адсорбции потенциалообразующего компонента в поверхностном слое.

Например, в гетерогенной системе, состоящей из твердого хромата серебра и водного раствора нитрата серебра, ионы  $\text{Ag}^+$  адсорбируются на поверхности фазы  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , а нитрат-ионы достраивают двойной электрический слой. В этом случае формирование ДЭС заключается в *ассоциативном* переходе потенциалобразующих ионов из раствора на границу раздела фаз.

При отсутствии потенциалобразующих ионов в растворе образование двойного электрического слоя происходит в результате *диссоциативного* перехода ионов из твердой фазы в раствор, что связано с различным сродством компонентов твердого тела к растворителю. Например, в системе, состоящей из твердого хромата серебра и водного раствора нитрата калия, ионы  $\text{Ag}^+$  из фазы  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  вследствие их высокой степени гидратации переходят в раствор в большем количестве, чем хромат-ионы. При этом поверхность твердой фазы приобретает отрицательный заряд, а ионы  $\text{K}^+$ , образующиеся при диссоциации нитрата калия, достраивают ДЭС. При диссоциативном переходе  $\mu_i^s > \mu_i^f$ , и формирование двойного электрического слоя происходит за счет преимущественного растворения одного из компонентов твердой фазы.

Существуют и другие механизмы образования двойного электрического слоя. В частности, формирование ДЭС возможно в результате специфической адсорбции ионов или ионогенных ПАВ из раствора. Так, введение в водную суспензию металла добавок хлорида натрия приводит к накоплению на поверхности твердой фазы отрицательного заряда, связанного с избирательной ад-

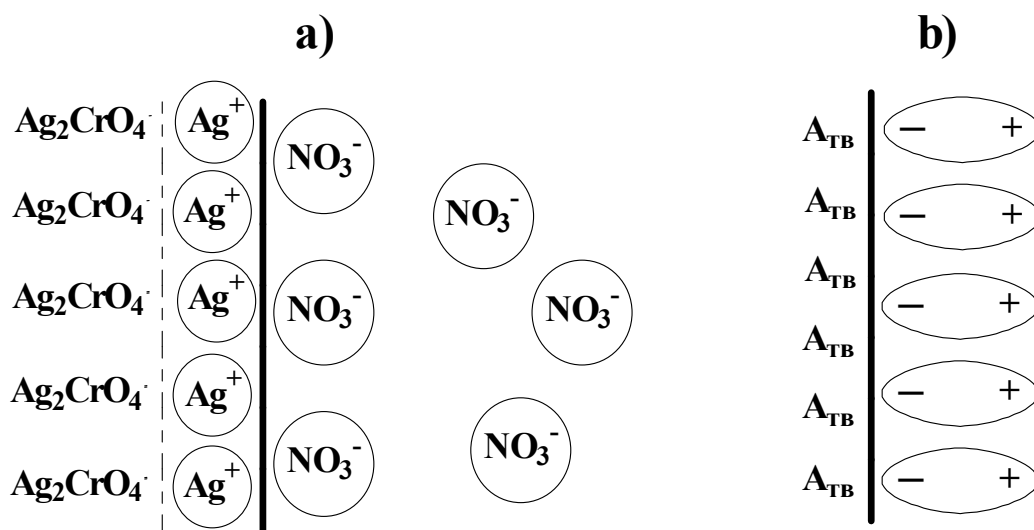


Рис.65. Строение двойного электрического слоя на границе раздела фаз твердое – жидкость, образованного по обменному – а) и адсорбционно-сольватному – б) механизмам

сорбцией ионов  $\text{Cl}^-$ , который компенсируется ионами  $\text{Na}^+$  из объема раствора, и на границе раздела фаз формируется двойной электрический слой. При адсорбции ионогенных ПАВ из водных растворов анионы ПАВ адсорбируются на твердой поверхности, а противоионы, интенсивно взаимодействующие с растворителем, достраивают ДЭС. Данный механизм называется *адсорбционным*.

Обменный и адсорбционный механизмы образования ДЭС вызывают формирование ионных структур двойного электрического слоя на твердых по-



верхностях. Схематично структура ионного ДЭС поверхности хромата серебра при ассоциативном переходе ионов  $\text{Ag}^+$  из водного раствора  $\text{AgNO}_3$  в поверхностный слой представлена на рис.65а.

Если компоненты, составляющие фазы гетерогенной системы, не способны обмениваться электрическими зарядами, то двойной электрический слой образуется по адсорбционно-сольватному механизму. Полярные молекулы растворителя, сольватируя поверхность твердого тела, определенным образом ориентируются в поверхностном слое и создают на границе раздела фаз определенный электрический заряд. Структура адсорбционно-сольватного ДЭС схематично изображена на рис.65б. В образовании ДЭС по адсорбционно-сольватному механизму могут принимать участие также и неполярные молекулы, способные поляризоваться под действием поля поверхности. Для определения знака заряда поверхности в адсорбционно-сольватном ДЭС можно использовать *правило Кена*, согласно которому из двух взаимодействующих фаз положительно заряжается та, которая характеризуется большей диэлектрической проницаемостью. Поэтому, например, многие вещества, находящиеся в контакте с водой, имеющей высокую диэлектрическую проницаемость, заряжаются отрицательно.

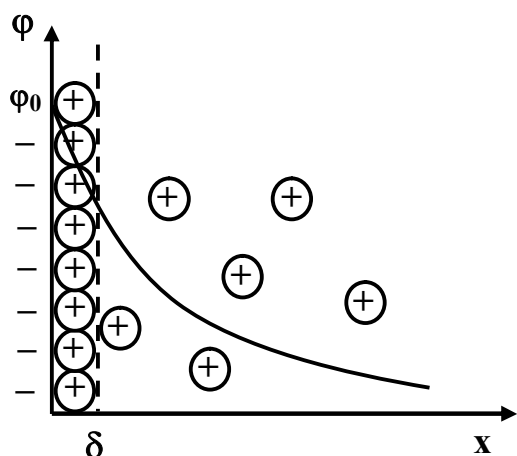


Рис. 66. Структура ДЭС и распределение потенциала согласно теории Штерна

Современная теория строения двойного электрического слоя основана на представлениях адсорбционной теории Штерна, которая базируется на следующих положениях:

- Двойной электрический слой на твердых поверхностях состоит из *плотной и диффузной частей*. Структура ДЭС по теории Штерна и зависимость потенциала от толщины слоя представлена на рис.66.

- В плотной части ДЭС противоions могут быть адсорбированы на границе

раздела фаз, как за счет действия кулоновских сил, так и сил межмолекулярного взаимодействия, а также специфических адсорбционных сил. Адсорбционное равновесие противоions в плотной части описывается изотермой Лэнгмюра, а потенциал линейно падает с расстоянием. В теории двойного электрического слоя плотная часть называется также слоем Гельмгольца.

- В диффузной части ДЭС в результате совместного действия энергии кулоновского притяжения заряженной поверхности и диффузии противоions, выравнивающей изменение их концентрации в приповерхностном слое, устанавливается равновесное распределение с падающей концентрацией ионов и потенциала с расстоянием. Изменение концентрации противоions в диффузном слое соответствует закону распределения Максвелла-Больцмана.

- суммарная плотность заряда на твердой поверхности складывается из плотности зарядов в слое Гельмгольца и диффузной части ДЭС, а общая емкость ДЭС

состоит из последовательно соединенных емкостей плотной и диффузной частей.

– ионы рассматриваются в виде частиц с конечным размером, а концентрация ионов одного знака в соответствии с правилом электронейтральности равна концентрации противоионов.

### 7.3. Закономерности ионного обмена

Обмен ионов протекает на любой твердой поверхности, находящейся в растворе электролита, так как большинство твердых тел обладают гетерополярными свойствами. Даже типичные неполярные адсорбенты, такие как активированные угли, способны образовывать хемсорбционные соединения с кислородом воздуха или адсорбировать потенциалопределяющие ионы.

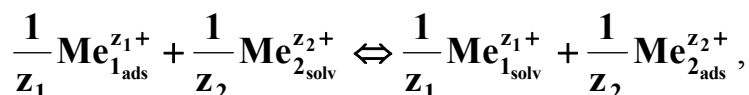
Закономерности ионного обмена можно сформулировать в виде основных правил:

1. Адсорбционная способность иона возрастает с увеличением его заряда, что объясняется более значительной энергией кулоновского взаимодействия иона большого радиуса с поверхностью.
2. При равном заряде адсорбирующихся ионов адсорбционная способность увеличивается с ростом их кристаллографического радиуса. С повышением кристаллографического радиуса ионов возрастает их поляризуемость и, как следствие этого, энергия дисперсионного взаимодействия, т.е. адсорбционная способность.
3. Ионный обмен протекает в строго эквивалентных количествах, что вытекает из условия электронейтральности ДЭС.

Данные правила позволяют составить так называемый *лиотропный ряд*, в котором ионы располагаются по мере изменения адсорбционной способности:



При ионообменной адсорбции может происходить обмен как потенциалобразующих ионов, так и противоионов в плотной и диффузной частях ДЭС. Поскольку процесс образования двойного электрического слоя является обменным, то в рамках стехиометрической теории обмен можно представить в виде уравнения:



где индексы «ads» и «solv» относятся к иону в поверхностном слое и в объеме фазы соответственно.

Константу равновесия данного процесса, выраженную через активности ионов, можно записать в виде:

$$K_a = \frac{a^{1/z_2} (\text{Me}_{2\text{ads}}^{z_2+}) \cdot a^{1/z_1} (\text{Me}_{1\text{solv}}^{z_1+})}{a^{1/z_1} (\text{Me}_{1\text{ads}}^{z_1+}) \cdot a^{1/z_2} (\text{Me}_{2\text{solv}}^{z_2+})} \quad (422)$$

Активность ионов, связанных с ионообменником, можно выразить соотношением:

$$a(\text{Me}_{i_{\text{ads}}}^{z_i+}) = x(\text{Me}_{i_{\text{ads}}}^{z_i+})\gamma(\text{Me}_{i_{\text{ads}}}^{z_i+}), \quad (423)$$

где  $x(\text{Me}_{i_{\text{ads}}}^{z_i+})$  - концентрация ионов в ионообменнике,  $\gamma(\text{Me}_{i_{\text{ads}}}^{z_i+})$  - коэффициент активности.

Тогда

$$K_a = \frac{x^{1/z_2}(\text{Me}_{2_{\text{ads}}}^{z_2+})\gamma^{1/z_2}(\text{Me}_{2_{\text{ads}}}^{z_2+})a^{1/z_1}(\text{Me}_{1_{\text{solv}}}^{z_1+})}{x^{1/z_1}(\text{Me}_{1_{\text{ads}}}^{z_1+})\gamma^{1/z_1}(\text{Me}_{1_{\text{ads}}}^{z_1+})a^{1/z_2}(\text{Me}_{2_{\text{solv}}}^{z_2+})} \quad (424)$$

Отношение коэффициентов активности внутри ионообменника можно рассматривать величиной постоянной. Следовательно, получим

$$K_a = \frac{x^{1/z_2}(\text{Me}_{2_{\text{ads}}}^{z_2+})a^{1/z_1}(\text{Me}_{1_{\text{solv}}}^{z_1+})}{x^{1/z_1}(\text{Me}_{1_{\text{ads}}}^{z_1+})a^{1/z_2}(\text{Me}_{2_{\text{solv}}}^{z_2+})} \quad (425)$$

Окончательно изотерму ионного обмена можно записать в виде:

$$\frac{x^{1/z_2}(\text{Me}_{2_{\text{ads}}}^{z_2+})}{x^{1/z_1}(\text{Me}_{1_{\text{ads}}}^{z_1+})} = K_a \frac{a^{1/z_2}(\text{Me}_{2_{\text{solv}}}^{z_2+})}{a^{1/z_1}(\text{Me}_{1_{\text{solv}}}^{z_1+})} \quad (426)$$

Уравнение (426) называется *изотермой Никольского*. Константа  $K_a$  имеет смысл константы равновесия процесса ионного обмена и является количественным выражением отношения адсорбционных способностей ионов. Если активности ионов  $a(\text{Me}_{i_{\text{ads}}}^{z_i+})=1$ , то  $K_a$  равна отношению поглощенных количеств ионов (с учетом степеней  $1/z_i$ ).

Общее количество поглощенных ионов зависит от поглощающей способности ионита. Однако более целесообразно использовать величину, которая характеризует поглощение ионов в определенных стандартных условиях, называемую *условной емкостью обмена* – число г-экв ионов, поглощенных единицей массы ионообменника при заданных значениях pH, концентрации и составе раствора.

Уравнение (426) справедливо как для высокодисперсных, так и для высокомолекулярных систем, независимо от механизма процесса. Изотерма Никольского получила экспериментальное подтверждение и широко применяется в практике ионного обмена.

### 7.3.1. Иониты и их практическое применение

*Иониты* – это твердые, нерастворимые в воде и других жидкостях вещества, содержащие на своей поверхности ионогенные группы, способные обменивать ионы этих групп на ионы, содержащиеся в растворе.

В зависимости от знака заряда адсорбирующихся ионов различают *аниониты* и *катиониты*. По химической природе различают органические и неорганические иониты.

Органические иониты состоят из высокомолекулярной матрицы, включающей фиксированные ионы одного знака и пропитанной раствором, который содержит подвижные противоионы. Если ионит содержит, например, функциональные группы с кислотным характером, то при контакте с растворителем такие вещества диссоциируют на анионы, закрепленные в матрице, а также ионы  $H^+$ , входящие в пропитывающий раствор. Подобные системы способны к обмену подвижных  $H^+$  на катионы раствора и относятся к классу *катионитов*. Кроме того, в матрицу можно ввести и группировки с основными свойствами. В этом случае матрица приобретает положительный заряд и способна к обмену анионов. Такие системы относятся к *анионитам*.

Неорганические иониты получают на основе комплексных соединений различных металлов. Они также образуют высокомолекулярные матрицы с фиксированными ионами и подвижными противоионами в растворе, пропитывающем сетку.

Основными показателями, по которым оценивается качество ионита, являются обменная емкость, легкая регенерируемость, химическая стойкость и дешевизна.

Иониты широко используются в самых разнообразных отраслях народного хозяйства. Так, для получения обессоленной воды ее последовательно пропускают через катионит и анионит, при этом ионообменником фиксируются ионы, содержащиеся в воде. Для интенсификации процесса его проводят в электрическом поле. Для снижения жесткости воды ее пропускают через Na-катионит, в результате ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  удаляются из воды путем обмена с ионами  $Na^+$  катионита. В гидрометаллургии иониты используются на стадии выделения металлов из растворов их солей, например, при добыче урана в результате обработки урановой руды серной кислотой получают раствор, из которого металл извлекают методом ионного обмена. В атомной энергетике иониты применяются для извлечения радиоактивных изотопов из продуктов радиоактивного распада. Кроме того, колонки с ионитами применяются для анализа и разделения компонентов в растворах электролитов.

#### 7.4. Мембранное равновесие. Потенциал Доннана

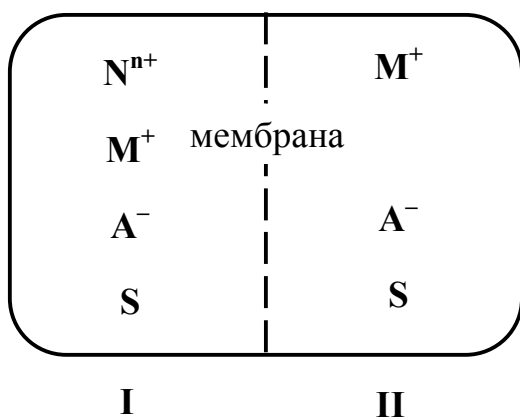


Рис.67. Равновесие Доннана

Заряженную коллоидную частицу можно рассматривать в виде полииона, окруженного противоионами. Подобного рода полиэлектролиты могут существовать в виде отдельных полиионов в растворе, образующихся при диссоциации ионогенных групп макромолекул, либо в виде сплошной матрицы, несущей фиксированные ионы одного знака, заряд которых компенсируется наличием подвижных противоионов. Закономерности поведения таких систем позволяют

моделировать особенности поведения реальных биологических объектов, в частности, одну из важнейших биосистем – клетку и окружающую ее среду.

В системе два раствора электролита I и II, содержащие растворитель S и ионы  $M^+$  и  $A^-$ , разделены мембраной, проницаемой для всех компонентов раствора, за исключением полиионов  $N^{n+}$ , которые присутствуют только в растворе I (Рис.67).

Условием равновесия и электронейтральности будет соответственно:

$$\mu_M^I = \mu_M^{II}, \mu_A^I = \mu_A^{II}, \mu_S^I = \mu_S^{II}, \quad (427)$$

$$n(N^{n+})^I + (M^+)^I = (A^-)^I (M^+)^I = (M^+)^{II}, \quad (428)$$

где  $(M^+)^i, (A^-)^i$  - концентрации ионов в i-растворах.

Так как по обеим сторонам мембраны концентрации растворителя различны, то в системе устанавливается разность осмотических давлений. Если растворы считать идеальными, то уравнения (427) можно записать в виде:

$$RT \ln(M^+)^I + F\phi^I = RT \ln(M^+)^{II} + F\phi^{II} \quad (429)$$

$$RT \ln(A^-)^I - F\phi^I = RT \ln(A^-)^{II} - F\phi^{II} \quad (430)$$

$$RT \ln(S)^I + p^I V = RT \ln(S)^{II} + p^{II} V \quad (431)$$

В уравнениях (429) и (430) вкладом членов  $pV$  можно пренебречь. Решая совместно (429) и (430), получим

$$(M^+)^I (A^-)^I = (M^+)^{II} (A^-)^{II}. \quad (432)$$

Уравнения (428) и (432) дают соотношение

$$(M^+)^I [n(N^{n+})^I + (M^+)^I] = (M^+)^{II} (A^-)^{II} \quad (433)$$

Выражение (433) описывает распределение ионов в мембранной системе. Экспериментально доказано, что уравнения (432) и (433) могут быть использованы для описания закономерностей ионного обмена в системах типа белков при малых концентрациях полиионов.

Важным следствием существования мембранного равновесия является возникновение разности потенциалов между равновесными системами I и II, так называемого *потенциала Доннана*. Действительно, из уравнений (429) и (430) получим

$$\Delta\phi = \phi^I - \phi^{II} = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(M^+)^{II}}{(M^+)^I} \right] = \frac{RT}{F} \ln \left[ \frac{(A^-)^I}{(A^-)^{II}} \right], \quad (434)$$

где  $\Delta\phi$  - потенциал Доннана.

Из полученного уравнения (434) следует, что осмотическое давление в системе будет определяться отношением концентраций растворителя в растворах I и II:

$$\pi_{осм} = p^I - p^{II} = \frac{RT}{V} \ln \frac{(S)^{II}}{(S)^I} \quad (435)$$

Потенциал Доннана является важнейшей характеристикой системы поли-электролит – раствор и играет значительную роль во многих биологических явлениях, будучи источником биопотенциалов.

Другим источником биопотенциалов является *мембранный потенциал* – разность потенциалов, возникающая между двумя растворами электролитов различной концентрации, разделенными мембраной (например, ионитом). В этом случае мембранный потенциал будет складываться из скачка диффузионного потенциала в мембране и двух скачков потенциала Доннана на границе мембраны с растворами электролитов.

Мембранный потенциал связан с изменением чисел переноса ионов в мембране. Способность изменять числа переноса ионов характерна для гомогенных мембран, изготовленных из ионообменных смол. Мембраны, изменяющие числа переноса, называются *электрохимически активными* или *ионоселективными*. Эта способность мембран весьма важна для процесса электролиза, который широко используется для очистки коллоидных растворов от электролитов, для удаления последних из воды с целью ее опреснения, а также для извлечения ионов из промышленных стоков.

## 7.5. Электрокапиллярные явления

*Электрокапиллярными* называют капиллярные явления, происходящие в электрическом поле на границе раздела фаз. Обычно такие процессы изучаются на границе раздела металлической ртути с раствором электролита, поскольку поверхностное натяжение ртути известно с высокой точностью и его можно измерить непосредственно. Межфазный потенциал в ходе эксперимента изменяют с помощью внешнего источника тока.

Электрокапиллярные свойства границы ртуть-раствор электролита можно объяснить тем, что при отсутствии внешней поляризации ртуть способна образовывать некоторое количество ионов  $\text{Hg}^{2+}$ , сообщаящих поверхности металла положительный заряд. Со стороны раствора у границы раздела фаз будет наблюдаться некоторый избыточный отрицательный заряд, компенсирующий положительный заряд поверхности металла. Таким образом, возникает двойной электрический слой, которому будет соответствовать скачок потенциала. Присутствие одноименно заряженных ионов на поверхности ртути приводит к появлению сил отталкивания, следовательно, поверхностное натяжение на границе ртуть-раствор не может быть высоким. При наложении внешнего поля возможно смещение потенциала поверхности в отрицательную область. В этом случае часть ионов  $\text{Hg}^{2+}$  будет нейтрализована электронами, а заряд поверхности, оставаясь положительным, снизится. Это уменьшит силы отталкивания и повысит поверхностное натяжение. Одновременно уменьшится и число анионов, притянутых к поверхности металла со стороны раствора. При определенном значении потенциала  $\phi_0$  положительный заряд всех ионов ртути будет скомпенсирован электронами, а заряд поверхности станет равным нулю. Силы отталкивания исчезнут, а поверхностное натяжение достигнет максимального

значения. При дальнейшем смещении потенциала ртути в отрицательную сторону на ее поверхности появляется избыточное количество электронов, к кото-

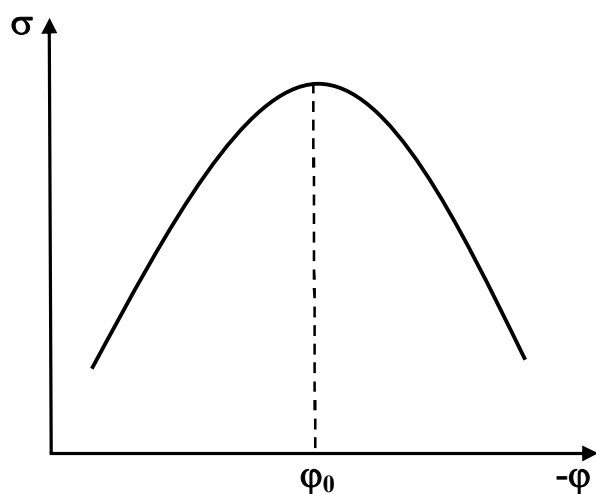


Рис.68. Электрокапиллярная кривая

рым со стороны раствора начнут притягиваться катионы. В этом случае снова возникнут силы отталкивания уже между отрицательно заряженными частицами, и поверхностное натяжение начнет уменьшаться и продолжит падать по мере увеличения потенциала ртути.

Получаемая зависимость поверхностного натяжения от потенциала поверхности называется *электрокапиллярной кривой* (рис.68). Очевидно, что чем больше заряд межфазной поверхности, тем меньше

избыточная поверхностная энергия и поверхностное натяжение. В точке максимума электрокапиллярной кривой заряд поверхности равен нулю, а поверхностное натяжение максимально. Эта точка называется *точкой нулевого заряда*.

Для термодинамического описания электрокапиллярной кривой необходимо воспользоваться уравнениями Липмана (416) и (417). Проинтегрируем соотношение (417), уподобив образующийся ДЭС плоскому конденсатору. Тогда получим:

$$q_s = c_s \varphi. \quad (436)$$

Подставим полученное уравнение в первое соотношение Липмана (416):

$$\frac{d\sigma}{d\varphi^s} = c_s \varphi. \quad (428)$$

Допустив, что емкость двойного электрического слоя не зависит от потенциала, проинтегрируем выражение (436) в пределах от  $\sigma$  до  $\sigma_{\max}$  и от  $\varphi$  до  $\varphi_0$ . Получим

$$-(\sigma_{\max} - \sigma) = c_s \left( \frac{\varphi_0^2}{2} - \frac{\varphi^2}{2} \right). \quad (437)$$

Если принять за начало отсчета точку нулевого заряда, т.е.  $\varphi_0=0$ , то

$$\sigma = \sigma_{\max} - \frac{c_s}{2} \varphi^2. \quad (438)$$

Уравнения (437) и (438) называются уравнениями электрокапиллярной кривой. Из них следует, что поверхностное натяжение при условии постоянства емкости должно изменяться в соответствии с уравнением параболы, вершина которой отвечает максимальному значению поверхностного натяжения, а сама парабола должна быть симметрична. Однако экспериментальные электрокинетические кривые имеют отклонения.

Так с ростом потенциала увеличивается поляризация ионов, образующих

ДЭС, а, значит, падает толщина слоя. Как известно, емкость конденсатора уменьшается с увеличением толщины слоя. Тогда и емкость ДЭС с ростом потенциала должна изменяться. Поляризация катионов и анионов, как правило, различна. Анионы сильнее поляризуются в электрическом поле, чем катионы. Поэтому, экспериментально полученные электрокапиллярные кривые большей частью несимметричны: правая ветвь параболы менее крутая, чем левая.

Кроме того, форма электрокапиллярной кривой может изменяться и под влияние добавок ПАВ, так как их адсорбция вызывает дополнительные изменения поверхностного натяжения. Эти изменения различны и зависят от природы ПАВ и его концентрации. Если ПАВ не проявляет ионогенных свойств, то оно будет адсорбироваться, в первую очередь, на тех активных центрах поверхно-

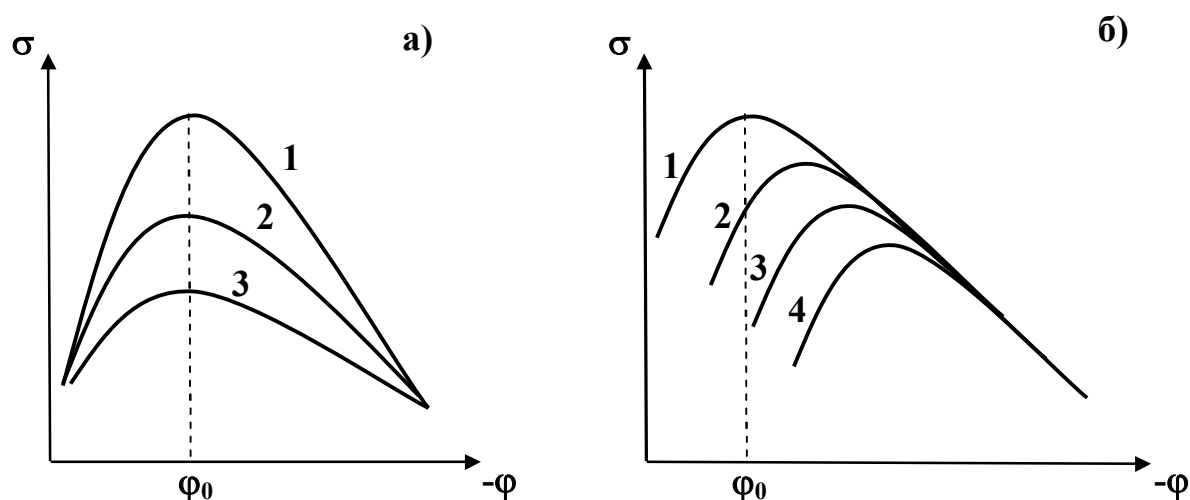


Рис. 69. Экспериментальные электрокапиллярные кривые, полученные в присутствии добавок ПАВ:

- а) неионогенные ПАВ: 1- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2-  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ; 3- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ;  
 б) анионактивные ПАВ: 1- $\text{KOH}$ ; 2- $\text{KCl}$ ; 3-  $\text{KI}$ ; 4- $\text{K}_2\text{S}$

сти, электрический потенциал которых ниже. Тогда максимум электрокапиллярной кривой в присутствии таких ПАВ будет снижаться и становится менее четким, но не сдвигается по оси потенциал (Рис.69а).

В присутствии анионактивных ПАВ, поверхностная активность полярных групп которых по отношению к ртути значительно выше, чем у углеводородного радикала, точка нулевого заряда будет сдвигаться в область более отрицательных потенциалов, причем тем больше, чем активней анион. Подобная ситуация наблюдается и в случае добавок катионактивных ПАВ, с той лишь разницей, что в их присутствии точка нулевого заряда смещается в область положительных потенциалов (Рис.69б).

Таким образом, электрокапиллярные кривые позволяют определять адсорбционные характеристики ПАВ, их поверхностную активность, а также энергию специфической адсорбции.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей.- М.: Мир, 1979. - 568 с.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. – 4-е изд., испр. и доп. – СПб.: Лань, 2010. – 416 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Ред. А. А. Равдель, А.М. Пономарева . – 10-е изд., испр. и доп . – СПб. : Иван Федоров, 2002 . – 240 с.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Альянс, 2004. – 463 с.
5. Воюцкий С. С. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1975. – 574 с.
6. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел.- М.: Мир, 1986. – 488 с.
7. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. – М.–Л.: изд-во АН СССР, 1955. – 638 с.
8. Толмачев А. М. Стехиометрическая теория адсорбции жидких веществ.// Журн. физ. химии. – 1982. – Т. 56, № 8. – С. 2022-2026.
9. Кагановский А. М. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 255 с.
10. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 344 с., с ил.
11. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. – СПб.: Химия, 1992. – 280 с
12. Dabrowski A., Jaroniec M./ Application of Dubinin-Radushkevich and Freundlich equations to characterize the adsorption from non-ideal binary liquid mixtures on heterogeneous solid surfaces //Acta Chim. Acad. Sci .Hung, 1979 - V. 99 , № 3. – P. 255 – 264 .

Для заметок

Учебное издание

Улитин Михаил Валерьевич  
Филиппов Дмитрий Вячеславович  
Федорова Анастасия Александровна

**Поверхностные явления. Адсорбция**

Учебное пособие

Редактор

Подписано в печать                      Формат бумаги 60×84 1/16.  
Бумага писчая. Уч. печ. л.              Уч.-изд. л.              Тираж 100 экз.  
Заказ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический  
университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании  
кафедры экономики и финансов ФГБОУ ВПО «ИГХТУ»  
153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7