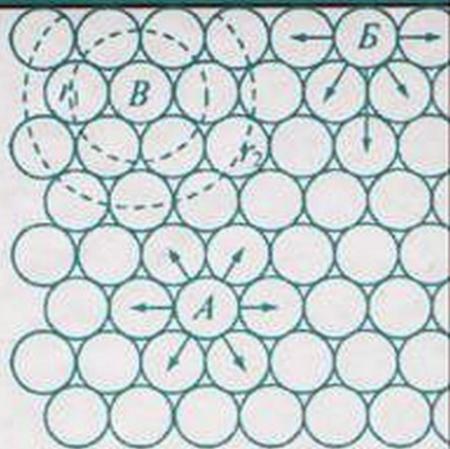


ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ



А. Г. Морачевский



ЛАНЬ®

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР

2015

А. Г. МОРАЧЕВСКИЙ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Издание второе, стереотипное

РЕКОМЕНДОВАНО

*УМО по университетскому политехническому образованию
в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся
по направлению подготовки магистров «Техническая физика»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР
2015

Морачевский А. Г.

М 79 Физическая химия. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебное пособие. — 2-е изд., стер. — СПб.: Издательство «Лань», 2015. — 160 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1857-2

В учебном пособии изложены общие вопросы термодинамики поверхностных явлений на границах раздела фаз в системах с различной степенью дисперсности. Рассмотрены процессы адсорбции на твердых и жидких поверхностях, обсуждается стабильность дисперсных систем. Отдельные главы посвящены коллоидным растворам и основным понятиям о наноматериалах.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по магистерской программе «Материаловедение наноматериалов и компонентов электронной техники» направления подготовки магистров «Техническая физика». Оно может быть также использовано при обучении студентов направлений подготовки «Материаловедение и технологии материалов», «Металлургия», в системах повышения квалификации, в учреждениях дополнительного профессионального образования.

ББК 24.5я73

Рецензенты:

А. И. ДЕМИДОВ — доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химия и технологии микросистемной техники» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета;
Л. В. ЦЫМБУЛОВ — доктор технических наук, профессор, зав. лабораторией пирометаллургии ООО «Институт Гипроникель».

Обложка
Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2015
© А. Г. Морачевский, 2015
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

В связи с большим интересом, проявляемым к наноматериалам и нанотехнологиям, их использованию в различных областях техники в ряде общих и специальных курсов при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Химия», «Металлургия», «Материаловедение и технологии новых материалов» и другим увеличился объем излагаемых сведений о поверхностных явлениях в системах с различной степенью дисперсности. В предлагаемом вниманию читателей учебном пособии кратко и на доступном уровне изложены основные понятия, касающиеся, прежде всего термодинамики процессов, происходящих на межфазных границах в дисперсных системах. По характеру изложения данное пособие дополняет ранее опубликованное: А. Г. Морачевский, М. С. Кохацкая «Прикладная химическая термодинамика» (СПб. : Изд-во Политехн. ин-та, 2008. 254 с.), в котором поверхностные явления не рассматривались.

Учебное пособие включает шесть глав. В первой главе дается термодинамическое описание поверхностного слоя в гетерогенных системах. Рассмотрены возникновение поверхностного слоя на границе раздела фаз, общие условия равновесия поверхностного слоя с объемными фазами, поверхностное натяжение, как важнейшая энергетическая характеристика границы раздела фаз. Во второй главе кратко обсуждено поверхностное взаимодействие контактирующих конденсированных фаз. Третья глава посвящена процессам адсорбции из газовой фазы и растворов на твердых и жидких поверхностях. В четвертой главе приводятся основные

сведения о дисперсных системах, даются их классификация, краткая характеристика свойств, рассмотрены устойчивость и укрупнение дисперсных систем. Пятая глава посвящена физико-химическим свойствам коллоидных растворов. В заключительной, шестой главе обсуждены основные понятия о наночастицах и рассмотрены возможные подходы к их термодинамическому описанию. Некоторые вопросы в учебном пособии излагаются в дискуссионном порядке.

Мы посчитали целесообразным дать ссылки на учебные пособия, монографии, работы обзорного характера, которые использовались при написании данного пособия и в которых обсуждаемые вопросы изложены гораздо более подробно.

Автор выражает благодарность заведующему кафедрой «Физическая химия, микро- и нанотехнологии» Санкт-Петербургского политехнического университета профессору С. Е. Александрову, а также профессорам той же кафедры А. И. Демидову и Б. В. Патрову за полезное обсуждение учебного пособия, что позволило улучшить его структуру и изложение отдельных вопросов.

Глава 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

1.1. Поверхностный слой на границе раздела фаз

Поверхностные (межфазные) явления состоят, прежде всего, в том, что на границе раздела фаз располагается переходная зона — поверхностный слой, свойства которого отличаются от свойств объемных фаз. Если рассматриваемая система находится вдали от критической точки, эффективная толщина поверхностного слоя приближается к молекулярным размерам. Это ведет к появлению в средней части поверхностного слоя очень больших градиентов тех свойств, которые различны в соприкасающихся фазах.

В поверхностных явлениях в общем случае участвуют только те молекулы, которые находятся непосредственно у самой поверхности тел. Если размеры тел достаточно велики, то число таких молекул весьма мало по сравнению с числом молекул в основном объеме. В этом случае поверхностные явления обычно не играют большой роли. Однако для тел малых размеров, прежде всего в дисперсных системах, т. е. в системах, в которых хотя бы одна из фаз находится в сильно измельченном состоянии, поверхностные явления приобретают огромное значение.

Поверхностные явления в гетерогенных системах можно рассматривать независимо от степени дисперсности этих систем, в то время как изучение дисперсных систем нельзя представить без

необходимых сведений о поверхностных явлениях. Рассмотрим схему возникновения поверхностного слоя жидкости на ее границе с паром (рис. 1.1). На молекулу A , находящуюся внутри объема жидкости, действуют силы притяжения со стороны других молекул, непосредственно соприкасающихся с рассматриваемой молекулой. Поскольку окружение молекулы A со всех сторон одинаковое, равнодействующая всех межмолекулярных сил, действующих на молекулу A , равна нулю. Иное положение у молекулы B , находящейся на границе раздела фаз. На молекулу B в этом случае действуют силы молекулярного притяжения с боков и снизу от молекулы B , а сверху на молекулу B действуют силы притяжения со стороны молекул, находящихся в паровой фазе. Поскольку вдали от критической точки плотность пара значительно меньше плотности жидкости, то и расстояние между молекулами в паровой фазе значительно больше, чем между молекулами в жидкой фазе. Очевидно, что силы притяжения, действующие на молекулу B со стороны молекул паровой фазы, будут значительно меньше, чем силы притяжения со стороны жидкой фазы и равнодействующая межмолекулярных сил в этом случае не будет равна нулю. Эта равнодействующая сила будет направлена внутрь жидкости по нормали к поверхности. В таком же положении, как и молекула B находятся все молекулы, расположенные на поверхности жидкости.

Поверхностный слой оказывает давление на весь объем жидкости. Это давление называется *внутренним давлением*. Его величина может быть оценена расчетным путем, но не может быть экспериментально измерена. Следует иметь в виду, что некоторое давление на внутренние слои жидкости, наряду с внешним слоем, могут оказывать и последующие слои. Например, на молекулу B , условно расположенную во втором от поверхности жидкости слое, снизу и с боков действуют силы притяжения многих слоев жидкости, а сверху — только одного. Поэтому равнодействующая сил межмолекулярного взаимодействия в этом случае также не будет равна нулю и будет направлена по нормали к поверхности.

Так как силы межмолекулярного взаимодействия в жидкостях очень быстро убывают с увеличением расстояния (за исключением

кулоновских сил между ионами в ионных расплавах), то при вычислении различных величин, связанных с силами взаимодействия (сцепления) в жидкостях, как правило, можно ограничиться рассмотрением взаимодействия только с ближайшими молекулами, составляющими первую координационную сферу. Поскольку молекула B (рис. 1.1) окружена одним слоем молекул со всех сторон (сфера r_1), то, очевидно, что равнодействующая сил, определяемая молекулами в сфере r_2 будет значительно меньше равнодействующей сил, приложенных к молекуле B . Чем дальше от поверхности расположена рассматриваемая молекула жидкости, тем меньше равнодействующая сил, действующих на эту молекулу. На расстояниях в несколько молекулярных слоев от поверхности равнодействующая сил становится практически равной нулю.

Сделаем некоторые выводы. Слой жидкости на границе ее с паром, в котором равнодействующие сил, приложенных к молекулам, отличны от нуля, будем называть поверхностным слоем. Поверхностный слой обладает по сравнению с остальным объемом жидкости избыточной внутренней энергией (соответственно: избыточной энергией Гельмгольца и Гиббса), которая обычно называется *поверхностной энергией*. Более строго: поверхностная энергия представляет собой разность между энергией молекул поверхностного

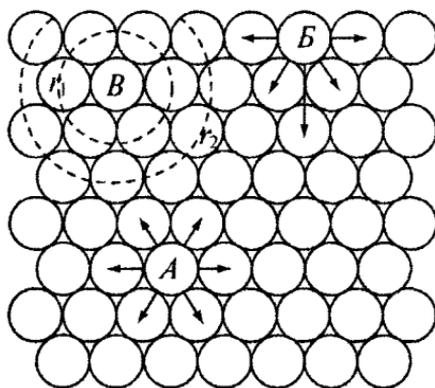


Рис. 1.1. Схема возникновения поверхностных сил

слоя и той энергией которую имели бы эти молекулы, если бы они находились внутри равновесных фаз (в данном случае жидкой и парообразной).

В пределах поверхностного слоя внутренняя энергия жидкости изменяется по высоте от значения внутренней энергии жидкости в объеме до значения на поверхности во внешнем мономолекулярном слое. Однако поскольку поверхностный слой очень тонок (он имеет толщину порядка нескольких мономолекулярных слоев), то практически можно считать энергию поверхностного слоя постоянной по всей толщине слоя.

В зависимости от характера поверхностных явлений в открытых системах изменение поверхностной энергии может быть связано с превращением ее в энергию Гиббса, в теплоту, в химическую энергию, механическую работу, в электрическую энергию. Некоторые превращения будут рассмотрены в последующем изложении. Отметим, что для открытых гетерогенных систем, в которых наряду с протеканием химической реакции возможно изменение поверхности (A) и совершение электрической работы (φ — электрический потенциал, q — количество электричества), объединенное уравнение первого и второго начал термодинамики имеет вид:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq$$

или:

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq.$$

В этих уравнениях σ — поверхностное натяжение, важнейшая характеристика поверхностного слоя, которую математически можно записать

$$\sigma = \left(\partial U / \partial A \right)_{S, v, n, q}.$$

Произведение σdA представляет собой изменение поверхностной энергии. При термодинамическом описании поверхностных явлений мы будем рассматривать межфазную поверхность как реальное физическое тело, имеющее свою массу и свой объем. Под-

робный анализ различных подходов к термодинамическому описанию поверхности раздела содержится в монографиях А. И. Русанова [1, 2].

1.2. Общие условия равновесия поверхностного слоя с объемными фазами

Условием равновесия любой изолированной системы при постоянных значениях общей энтропии, общего объема и общего количества каждого из компонентов является минимум ее внутренней энергии. Если система состоит из двух объемных фаз (I и II) и поверхностного слоя между ними, должно соблюдаться условие:

$$d(U' + dU'' + U) = dU' + dU'' + dU = 0, \quad (1.1)$$

где dU' и dU'' — изменения внутренней энергии объемных фаз I и II, dU — изменение внутренней энергии поверхностного слоя. Поверхностный слой располагается между двумя объемными фазами I и II, имеет площадь A , толщину τ (рис. 1.2). Поверхностный слой неоднороден в направлении нормали к поверхности раздела фаз. Выберем толщины τ' и τ'' таким образом, чтобы за их пределами каждая из фаз (I и II) была вполне однородна [3, 4].

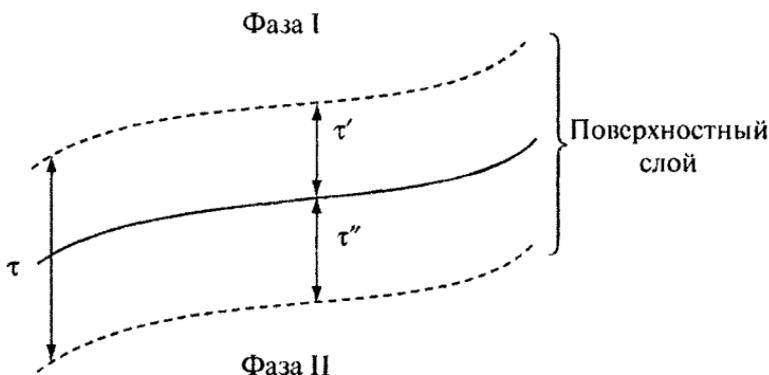


Рис. 1.2. Схема поверхностного слоя с двумя объемными фазами

Изменения внутренней энергии каждой из фаз могут быть записаны следующим образом:

$$dU' = T'dS' - p'dV' + \sum_i \mu'_i dn'_i; \quad (1.2)$$

$$dU'' = T''dS'' - p''dV'' + \sum_i \mu''_i dn''_i. \quad (1.3)$$

Рассмотрим случай, когда при термодинамическом равновесии поверхностного слоя и объемных фаз поверхность раздела не изменяется, т. е. $dV' = dV'' = 0$. В этом случае изменение внутренней энергии поверхностного слоя может быть представлено в виде такой зависимости:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{v,n} dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j} dn_i, \quad (1.4)$$

где $(\partial U / \partial S)_{v,n} = T$, $(\partial U / \partial n_i)_{V,S,n_j} = \mu_i$.

Аналогичного рода зависимости можно записать для фаз I и II. Суммарное изменение внутренней энергии, как уже отмечалось, равно нулю. Тогда:

$$T'dS' + \mu'_1 dn'_1 + \dots + \mu'_i dn'_i + \dots + T''dS'' + \mu''_1 dn''_1 + \dots + \mu''_i dn''_i + \dots + TdS + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_i dn_i + \dots = 0. \quad (1.5)$$

Внешние условия, накладываемые на рассматриваемую систему, таковы: постоянство объема системы, общей энтропии системы и общего количества каждого компонента. Эти условия могут быть записаны следующим образом:

$$dV' + dV'' = 0; \quad (1.6)$$

$$dS' + dS'' + dS = 0; \quad (1.7)$$

$$dn'_1 + dn''_1 + dn_1 = 0; \quad (1.8)$$

.....

$$dn'_i + dn''_i + dn_i = 0. \quad (1.9)$$

В данном случае дополнительно $dV' = dV'' = 0$.

Принимая во внимание равенства (1.7) и (1.9), можно вывести общие условия термического и химического равновесия в системе:

$$T' = T'' = T. \quad (1.10)$$

$$\mu'_i = \mu''_i = \mu_i. \quad (1.11)$$

При равновесии температура во всех частях системы, включая поверхностный слой, должна быть одинакова и химические потенциалы каждого компонента во всех частях системы должны быть равны между собой. Условия термического и химического равновесия (1.10) и (1.11) аналогичны соответствующим условиям равновесия объемных фаз.

При рассмотрении термодинамических характеристик поверхностного слоя часто пользуются избыточными величинами внутренней энергии, энтропии, чисел молей компонентов, которые характеризуют отличия поверхностного слоя от объемных фаз:

$$U^E = U - U' - U'';$$

$$S^E = S - S' - S'';$$

$$n_i^E = n_i - n'_i - n''_i.$$

Величина U^E носит название полной поверхностной энергии слоя, S^E — поверхностная энтропия слоя, n_i^E — избытки каждого из компонентов в поверхностном слое (excess — избыток).

Аналогично уравнению (1.4) можно записать:

$$dU^E = TdS^E + \sum_i \mu_i dn_i^E. \quad (1.12)$$

Рассмотрим случай, когда поверхность раздела A изменяется по величине и положению. Это приводит к дополнительному изменению полной поверхностной энергии и уравнение (1.12) принимает вид:

$$dU^E = TdS^E + \left(\frac{\partial U^E}{\partial A} \right)_{S, n_i} dA + \sum_i \mu_i dn_i^E, \quad (1.13)$$

где величина $\left(\frac{\partial U^E}{\partial A}\right)_{S_i, n_i}$, обозначаемая σ , как выше уже отмеча-

лось, носит название *поверхностного натяжения* слоя, его размерность Дж·м⁻² или мДж·м⁻². Поверхностное натяжение является важнейшей характеристикой поверхностного слоя, и мы его в дальнейшем рассмотрим для различных классов веществ.

Смещение поверхности A вызывает изменения объемов сосуществующих фаз на величины dV' и dV'' . Исходя из условия постоянства объема рассматриваемой системы

$$dV'' = -dV'. \quad (1.14)$$

Произошедшие изменения объема в соответствии с уравнениями (1.2) и (1.3) приведут к изменению внутренней энергии фаз I и II на величины $(-p'dV')$ и $(-p''dV'')$. Общее изменение энергии, связанное со смещением поверхности раздела A для системы, состоящей из двух фаз, будет следующее:

$$-p'dV' - p''dV'' + \sigma dA = 0. \quad (1.15)$$

С учетом уравнения (1.14) получаем

$$(p' - p'')dV' = \sigma dA. \quad (1.16)$$

Это выражение показывает, что в случае изменения поверхности раздела $p'dV'$ гидростатические давления в объемных фазах не равны друг другу. Не останавливаясь на деталях, отметим, что разность гидростатических давлений в смежных фазах равна произведению межфазного поверхностного натяжения на кривизну поверхности. К этому вопросу мы еще вернемся. Давления p' и p'' будут равны между собой только в том случае, когда поверхность раздела будет плоской.

Поверхностная энергия U^E является однородной функцией первой степени величин поверхностной энтропии S^E , площади поверхности A и избыточного числа каждого из компонентов n_i^E . В соответствии с правилами интегрирования однородных функций уравнению (1.13) можно придать вид:

$$U^E = TS^E + \sigma A + \sum_i \mu_i n_i^E. \quad (1.17)$$

Полный дифференциал величины U^E имеет вид:

$$dU^E = TdS^E + S^E dT + \sigma dA + Ad\sigma + \sum_i \mu_i dn_i^E + \sum n_i^E d\mu_i. \quad (1.18)$$

Сопоставление уравнения (1.17) с ранее выведенным уравнением (1.13) позволяет получить следующую зависимость:

$$S^E dT + Ad\sigma + \sum_i n_i^E d\mu_i = 0. \quad (1.19)$$

При постоянной температуре:

$$Ad\sigma + \sum_i n_i^E d\mu_i = 0. \quad (1.20)$$

Уравнения (1.17), (1.18), (1.19) носят название *фундаментальных уравнений Гиббса* для межфазного поверхностного слоя.

Величины U^E , S^E , n_i^E , входящие в приведенные выше уравнения, зависят от величины поверхности раздела и для разных систем их трудно сравнивать. Поэтому целесообразно относить их к единице поверхности:

$$U^E / A = U_A; \quad (1.21)$$

$$S^E / A = S_A; \quad (1.22)$$

$$n_i^E / A = \Gamma_i. \quad (1.23)$$

где Γ_i — абсолютная величина гиббсовской адсорбции i -го компонента (чаще называют просто адсорбцией i -го компонента).

Определим избыточную энергию Гельмгольца поверхностного слоя (сокращенно — поверхностную энергию). В соответствии с уравнением (1.17)

$$F^E = U^E - TS^E = \sigma A + \sum_i \mu_i n_i^E. \quad (1.24)$$

Из этого уравнения и уравнения (1.19) следует:

$$dF^E = -S^E dT + \sigma dA + \sum_i \mu_i dn_i^E. \quad (1.25)$$

При постоянных температуре и составе слоя

$$dF^E = \sigma dA. \quad (1.26)$$

1.3. Поверхностное натяжение и капиллярные явления

Из уравнения (1.13) следует, что величина поверхностного натяжения σ представляет собой частную производную от внутренней энергии поверхностного слоя по площади поверхности раздела фаз при постоянных энтропии, объеме, числе молей компонентов:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U^E}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} . \quad (1.27)$$

Уравнение, аналогичное уравнению (1.27), может быть записано и относительно других термодинамических потенциалов при постоянстве соответствующей пары параметров состояния:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U^E}{\partial A} \right)_{S, V, n_i} = \left(\frac{\partial H^E}{\partial A} \right)_{S, p, n_i} = \left(\frac{\partial F^E}{\partial A} \right)_{T, V, n_i} = \left(\frac{\partial G^E}{\partial A} \right)_{T, p, n_i} . \quad (1.28)$$

Из уравнения (1.28) следует, что поверхностное натяжение можно рассматривать как частную производную от любого термодинамического потенциала по площади межфазной поверхности при постоянных соответствующих параметрах. Наиболее часто поверхностное натяжение выражают через производную от энергии Гиббса, так как условия постоянства давления и температуры наиболее легко реализуемы. Так как поверхностное натяжение относится к характеристикам конденсированных систем, то без больших погрешностей можно пользоваться производной от энергии Гельмгольца (зависимость объема от давления в конденсированных системах очень мала).

Сравнивая в общем виде выражения для химического потенциала компонента и для поверхностного натяжения, можно видеть определенную аналогию между ними. Обе величины — частные производные от любого термодинамического потенциала, но в одном случае по числу молей компонента, в другом — по площади поверхности. Поверхностное натяжение характеризует межфазную поверхность, химический потенциал — поведение компонента в смеси.

Поверхностное натяжение, обусловленное нескомпенсированным полем межмолекулярных сил на межфазной поверхности, является фактором интенсивности поверхностной энергии.

Поясним более подробно единицы измерения поверхностного натяжения. Поскольку оно определяется энергией, приходящейся на единицу площади, единицами его являются в системе СИ: $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2} = \text{Н}\cdot\text{м}\cdot\text{м}^{-2} = \text{Н}\cdot\text{м}^{-1}$. Поскольку в более старой справочной литературе применяется система СГС, то укажем размерность и в ней: $\text{эрг}\cdot\text{см}^{-2} = \text{дин}\cdot\text{см}\cdot\text{см}^{-2} = \text{дин}\cdot\text{см}^{-1}$.

Соотношение между единицами поверхностного натяжения в этих системах таково:

$$\begin{aligned} 1 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2} &= 1000 \text{ эрг}\cdot\text{см}^{-2} = 1 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1} = \\ &= 1000 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1} = 1000 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}. \end{aligned}$$

Физический смысл величины поверхностного натяжения в зависимости от природы межфазной границы можно толковать по-разному. Поверхностное натяжение жидкости на границе с газовой фазой удобнее всего рассматривать как работу переноса молекулы из объема жидкости на поверхность. Так как поверхностное натяжение связано с работой, расходуемой на разрыв межмолекулярных связей, то оно им и обусловлено. Чем сильнее межмолекулярные связи в данной жидкой фазе, тем больше ее поверхностное натяжение.

Поверхностное натяжение (поверхностная энергия на единицу площади) является важнейшей термодинамической характеристикой поверхностного слоя и на его трактовке следует остановиться подробнее. Это понятие рассматривается в курсах молекулярной физики, физической и коллоидной химии, химической термодинамики.

В известном курсе общей физики Л. Д. Ландау с соавторами (раздел: механика и молекулярная физика) применяется термин «коэффициент поверхностного натяжения», который трактуется как коэффициент пропорциональности между поверхностной энергией и площадью раздела фаз. Этот термин полностью аналогичен термину «поверхностное натяжение».

Во многих руководствах понятие о поверхностном натяжении дается на основании чисто механических представлений. Еще Лап-

лас и Юнг (1805 г.) рассматривали границу раздела фаз в гетерогенных системах как эластичную равномерно натянутую пленку нулевой толщины. Поверхностное натяжение трактовалось как сила, действующая на единицу длины граничной пленки. Поясним это на простом примере (схема опыта Дюпре). Представим себе пленку жидкости, натянутую на жесткую проволочную рамку (ширина m , длина l , рис. 1.3). К перемычке приложена сила F_1 . Благодаря стремлению поверхности пленки к уменьшению этой силе будет противостоять противоположно направленная сила F_2 , которая в соответствии с правилами механики будет определяться производной от энергии (в данном случае поверхностной энергии) по координате l вдоль направления действия силы

$$F_2 = \frac{dU_{\text{пов}}}{dl} = \sigma \frac{dA}{dl}.$$

Поскольку суммарная (с двух сторон) площадь пленки $A = 2ml$, получаем, что $F_2 = 2\sigma m$. Равновесию пленки с внешней средой

в условиях опыта отвечает равенство противоположно направленных сил F_1 и F_2 . Таким образом, величина σ может рассматриваться не только как удельная поверхностная энергия, но одновременно и как сила, приложенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность, и направленная вдоль этой поверхности перпендикулярно к контуру (для пленки на рис. 1.3 роль части контура выполняет подвешенная перемычка).

Действие поверхностного натяжения можно наглядно представить в виде совокупности сил, стягивающих поверхность шара к центру.

Рассмотрим условия механического равновесия с окружающей средой α тела шаровидной формы β . Работу сжатия шара, сопровождающуюся уменьшением радиу-

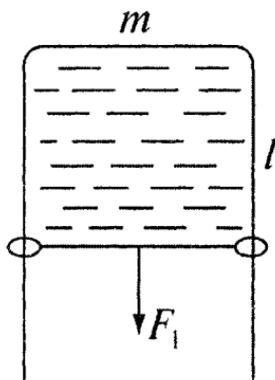


Рис. 1.3. Схема, трактующая поверхностное натяжение как силу, действующую на единицу длины (схема опыта Дюпре)

са r шара на величину dr и соответственно площади шара на $8\pi r dr$, можно выразить через натяжение пленки: $\sigma \cdot 8\pi r dr$, или перемещение поверхности площадью $4\pi r^2$ на dr под действием разности давлений в фазах α и β : $(p^\alpha - p^\beta)4\pi r^2 dr$. Приравнявая полученные выражения, можно получить условия механического равновесия:

$$p^\alpha - p^\beta = 2\sigma / r. \quad (1.29)$$

В общем случае для малого участка искривленной поверхности задают два радиуса кривизны, которые считают в процессе перемещения постоянными, и уравнение (1.29) принимает вид:

$$p^\alpha - p^\beta = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right). \quad (1.30)$$

Уравнение (1.30) отражает равновесие поверхностной пленки и указывает на наличие в рассматриваемой частице избыточного по сравнению с окружающей средой давления, называемого обычно *лапласовским давлением*. Записанное для сферической поверхности частицы уравнение (1.29) носит название *уравнение Лапласа* (закон Лапласа).

Для пузырька сферической формы, находящегося в газовой фазе и образованного пленкой жидкости, учет существования двух поверхностей дает выражение

$$p_{\text{внутри}} - p_{\text{снаружи}} = 4\sigma / r.$$

В заключение остановимся еще на одном очень простом термодинамическом подходе к понятию поверхностного натяжения. Если при некоторой температуре T жидкость и пар находятся в равновесии, то это означает, что жидкость находится также в равновесии с поверхностным слоем, из которого атомы или молекулы жидкости переходят в паровую фазу. Одновременно соответствующее количество частиц вещества переходит из объема жидкости в поверхностный слой. Этот процесс сопровождается убылью энергии Гиббса, которая определяется разностью между энергией Гиббса моля вещества в поверхностном слое и моле вещества в объеме жидкости:

$$\Delta G^\circ = G^\circ_{(\text{пов})} - G^\circ_{(\text{ж})}.$$

Если молярную величину ΔG° отнести к площади A , занимаемой одним молекул вещества в поверхностном слое при данных температуре и давлении насыщенного пара (p_0):

$$\sigma = - \left(\frac{\Delta G^\circ}{A_m} \right)_{p_0, T}, \quad (1.31)$$

получаем величину, называемую поверхностным натяжением жидкости. Знак минус в последнем выражении стоит потому, что $\Delta G^\circ < 0$.

Капиллярные явления наблюдаются в содержащих жидкость узких сосудах (капилляры, капиллярно-пористые тела), у которых расстояние между стенками соизмеримо с радиусом кривизны поверхности. Кривизна возникает в результате взаимодействия жидкости со стенками сосуда (адгезия, смачивание). Особенности в поведении жидкости в капиллярах прежде всего зависят от того, смачивает или не смачивает жидкость стенки сосуда, точнее, от величины краевого угла [5, 6].

На рис. 1.4 изображено положение уровней жидкости в двух капиллярах: в первом из них (*a*) жидкость смачивает стенки капилляра, во втором (*б*) — не смачивает. В первом капилляре поверхность жидкости имеет отрицательную кривизну, поэтому

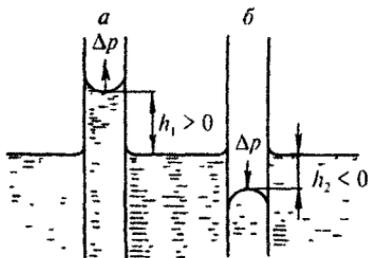


Рис. 1.4. Капиллярное поднятие жидкости:
a — $\cos\theta > 0$, *б* — $\cos\theta < 0$

дополнительное давление Лапласа (Δp) стремится растянуть жидкость и поднимает ее в капилляре. Во втором случае кривизна положительна, дополнительное давление направлено внутрь жидкости, жидкость в капилляре опускается. При равновесии лапласовское давление равно гидростатическому давлению столба жидкости высотой h :

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r} = (d - d_0) gh, \quad (1.32)$$

где d — плотность жидкости, d_0 — плотность газовой фазы, r — радиус мениска.

Чтобы высоту капиллярного поднятия связать с характеристикой смачивания, необходимо радиус мениска выразить через угол смачивания θ и радиус капилляра r_0 (рис. 1.5). Как видно из рисунка $r_0 = r \cdot \cos\theta$, тогда высота капиллярного поднятия равна:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{r_0(d - d_0)g}. \quad (1.33)$$

При отсутствии смачивания, $\theta > 90$, $\cos\theta < 0$, уровень жидкости опускается на величину h . При полном смачивании $\theta = 0$, $\cos\theta = 1$, в этом случае радиус мениска равен радиусу капилляра.

Капиллярными явлениями объясняется целый ряд широко известных процессов. К их числу, в частности, относятся пропитка жидкостями бумаги и тканей, водонепроницаемые ткани, подъем воды из почвы по стволам растений и т. п.

Изменение лапласовского давления в зависимости от кривизны мениска жидкости используется при измерении объема пор в пористых телах (порометрия). По методу ртутной порометрии ртуть вдавливают в пористое тело. Ртуть не должна смачивать исследуемое тело и поэтому по мере увеличения давления заполняются все более мелкие поры. Давление связано с радиусом пор следующим соотношением:

$$p = (2\sigma \cdot \cos\theta) / r_0 \quad (1.34)$$

отсюда

$$r_0 = (2\sigma \cdot \cos\theta) / p. \quad (1.35)$$

Экспериментальное определение объема ртути, заполнившей пористое тело, позволяет рассчитать функцию распределения объема пор по размерам в пористом теле. Возможно вместо ртути использовать жидкости, смачивающие пористые тела. Такие жидкости заполняют поры твердого тела самопроизвольно, и при определении

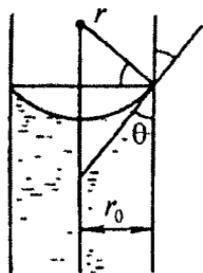


Рис. 1.5. Связь радиуса кривизны мениска r с радиусом капилляра r_0

размеров пор жидкость вытесняют из них с помощью газа. Давление нарастает по мере вытеснения жидкости из пор. Для расчета радиуса пор применяется уравнение (1.35).

При движении жидкости по капиллярам пористого тела капиллярное давление можно рассматривать как капиллярный потенциал ψ_k , а разность $\Delta\psi_k$ — как движущую силу переноса жидкости по капиллярам:

$$\Delta\psi_k = \frac{2\sigma}{r_2} - \frac{2\sigma}{r_1} = 2\sigma \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right). \quad (1.36)$$

Здесь r_1 и r_2 — радиусы менисков жидкости на противоположных концах капилляра. Фрагмент капилляра в виде усеченного конуса, в котором находится смачивающая его жидкость, представлен на рис. 1.6. На обоих менисках жидкости возникают противоположно направленные капиллярные потенциалы, не равные по абсолютной величине. В результате этого жидкость в капилляре перемещается в сторону узкого конца капилляра, происходит самопроизвольное заполнение капилляров в пористых телах.

Капиллярное поднятие наблюдается и между не полностью погруженными в жидкость параллельными пластинами, близко расположенными друг к другу (рис. 1.7). В этом случае мениск имеет цилиндрическую форму, поэтому лапласовское давление будет в два раза меньше, чем в капилляре со сферической формой мениска с тем же радиусом кривизны поверхности жидкости:

$$\Delta p = \pm \frac{\sigma}{r} = (d - d_0) gh. \quad (1.37)$$

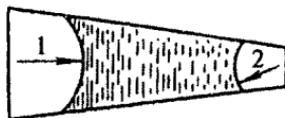


Рис. 1.6. Схема самопроизвольного заполнения капилляров в пористых телах

Так как радиус кривизны мениска r связан с расстоянием между пластинами l соотношением $l = 2r \cdot \cos\theta$, то высота капиллярного поднятия жидкости между пластинами равна:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos\theta}{l(d - d_0)g}. \quad (1.38)$$

Полученная зависимость аналогична уравнению (1.33), только вместо радиуса капилляра учитывается расстояние между пластинами.

Капиллярные явления проявляются также и на границе трех фаз: твердое тело — жидкость — газ (или вторая жидкость, не смешивающаяся с первой), т. е. в тех случаях, когда образуется мениск жидкости. Если пластины или частицы полностью погружены в жидкость, то в такой системе капиллярные явления не возникают. Однако, если из системы удалить часть жидкости настолько, чтобы появилась поверхность раздела твердое тело — газ, то пластины или частицы начнут притягиваться (при $\theta < 90^\circ$) или отталкиваться (при $\theta > 90^\circ$).

Уравнение Томсона (Кельвина). Это уравнение описывает зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности. Для его вывода продолжим рассмотрение равновесия тела сферической формы (капли) с окружающей средой, позволившее вывести уравнение (1.29). Давление пара фазы β (сферическое тело) изменяется с изменением радиуса этого тела, т. е. с изменением кривизны поверхности. Если фаза β представляет собой индивидуальное вещество (однокомпонентная двухфазная система жидкость — пар), то изменение энергии Гиббса, связанное с изменением кривизны поверхности, можно записать следующим образом

$$dG_d = -SdT + Vdp.$$

Для индивидуального вещества $V = V_m$ (молярный объем). При постоянной температуре

$$dG_d = V_m dp \text{ или } \Delta G_d = V_m \Delta p.$$

Подставляя в это выражение соотношение Лапласа (1.29), получаем

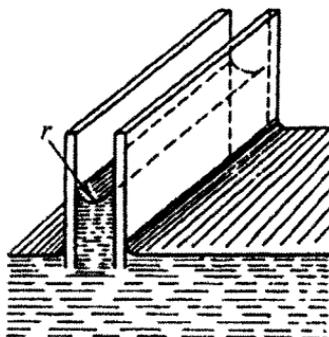


Рис. 1.7. Капиллярное поднятие жидкости между пластинами

$$\Delta G_d = \pm 2 \frac{\sigma}{r} V_M, \quad (1.39)$$

где знаки «+» и «-» указывают на положительную или отрицательную кривизну поверхности.

Если рассматривать переход из жидкой фазы в парообразную, то энергию Гиббса этого процесса для индивидуального вещества можно выразить через давление насыщенного пара, уподобив его поведение идеальному газу. Тогда рассматриваемое дополнительное изменение энергии Гиббса, связанное с кривизной поверхности, можно выразить так (при постоянной температуре):

$$\Delta G_d = RT \ln [p(r) / p_0], \quad (1.40)$$

где $p(r)$ и p_0 — давление насыщенного пара над искривленной поверхностью и над плоской (равной) поверхностью. Ровную поверхность математически можно рассматривать как поверхность с бесконечно большим радиусом кривизны.

Путем сочетания уравнений (1.39) и (1.40) получаем следующую зависимость:

$$RT \ln \left[\frac{p(r)}{p_0} \right] = \frac{2\sigma V_M}{r}. \quad (1.41)$$

Это важное соотношение носит название *уравнения Томсона*, по фамилии физика У. Томсона (лорда Кельвина, 1824—1907). Иногда в литературе можно встретить другие названия: Кельвина, Томсона-Кельвина. Уравнение (1.41) показывает, что давление насыщенного пара над каплей будет тем больше, чем больше величина поверхностного натяжения σ и меньше радиус сферической капли r . Уравнение Томсона служит теоретическим обоснованием широко наблюдаемого явления изотермической перегонки, при котором происходит испарение малых капель и конденсация пара на более крупных каплях, а также на плоской поверхности. С помощью уравнения Томсона может быть объяснено явление капиллярной конденсации — конденсации пара в узких капиллярах, которое будет рассмотрено в третьей главе, при обсуждении адсорбции паров на твердых пористых адсорбентах.

Над вогнутым мениском жидкости $p(r) < p_0$. В этом случае радиус кривизны меняет знак и для сферического мениска получается аналогичное уравнение:

$$RT \ln \left[\frac{p_0}{p(r)} \right] = \frac{2\sigma V_M}{r}. \quad (1.42)$$

Уравнению (1.41) может быть придан и несколько иной вид

$$p(r) = p_0 \exp \left(\frac{2\sigma V_M}{r \cdot RT} \right). \quad (1.43)$$

Возможны приближенные преобразования уравнения (1.43):

$$p(r) \approx p_0 \left(1 + \frac{2\sigma V_M}{r \cdot RT} \right). \quad (1.44)$$

$$\frac{p(r) - p_0}{p_0} \approx \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{V_M}{RT}. \quad (1.45)$$

Уравнение Томсона может быть распространено и на многокомпонентные системы. В этом случае при выводе уравнения должны быть использованы химические потенциалы компонентов в сосуществующих фазах и в конечные выражения должны входить парциальные молярные величины для паровой фазы.

Иногда в учебной литературе с целью упрощения изложения при рассмотрении капель и других малых объектов используется условное понятие «химический потенциал жидкости» или какой-либо другой фазы. В частности, такой прием используется при выводе уравнения Томсона. Рассмотрим такой подход. Искривление поверхности жидкости на границе с паровой фазой ведет к росту давления в жидкой фазе и соответственно увеличивает значение химического потенциала жидкости. Если приближенно считать жидкость несжимаемой, то приращение величины химического потенциала жидкости в соответствии с уравнением Лапласа (1.29) составит

$$\Delta\mu' = \frac{2\sigma}{r} V_M,$$

т. е. то же, что и для изменения энергии Гиббса жидкой фазы (1.39).

Чтобы жидкость оставалась в равновесии с паром, химический потенциал пара должен измениться на ту же величину. Считая пар идеальным

$$\Delta\mu'' = RT \ln \left[\frac{p(r)}{p_0} \right].$$

Приравнивая значение μ' и μ'' , получаем выражение, полностью аналогичное уравнению (1.42). Таким образом, если вводить условное понятие химического потенциала фазы (жидкости и пара), то никакого различия по сравнению с использованием изменения энергии Гиббса, естественно, нет. Нам представляется, что в методологическом отношении правильнее пользоваться расчетом изменения энергии Гиббса.

Радиус кривизны оказывает влияние не только на давление насыщенного пара, но и на растворимость. Для индивидуального неэлектролита (без учета его коэффициента активности в растворе) можно записать

$$RT \cdot \ln \left[\frac{c(r)}{c_s} \right] = \pm 2\sigma V_M / r, \quad (1.46)$$

где $c(r)$ — растворимость твердого вещества с радиусом кривизны r , c_s — растворимость крупных частиц вещества, V_M — молярный объем растворяемого вещества. При обсуждении растворимости электролитов следует принимать во внимание их диссоциацию (число образующихся ионов), коэффициенты активности ионов в растворах, насыщенных по отношению к частицам с радиусом кривизны r и крупным частицам, где радиус кривизны не принимается во внимание.

Уравнение (1.46) показывает, что с уменьшением радиуса кривизны растворимость частиц растет. В то же время, если частицы имеют неправильную форму с положительной и отрицательной кривизной поверхности и находятся в насыщенном растворе, то участки с положительной кривизной будут растворяться, а на участках с отрицательной кривизной твердая фаза будет выделяться. В конечном итоге, частицы растворяемого вещества со временем примут форму, характерную для равновесного состояния.

В заключение еще раз подчеркнем, что наличие избыточной поверхностной энергии, проявляемое в виде поверхностного натяжения, приводит к *самоорганизации* контактирующих фаз, прежде всего тел, имеющих малые размеры. Так, очевидно, что форма жидкой капли при отсутствии внешних сил, соответствующая минимуму поверхности раздела фаз, будет сферической. Форма кристаллических тел в силу анизотропии их свойств по разным направлениям кристаллических осей определяется равенством внутренних давлений под всеми гранями монокристалла. Это соответствует *правилу Вульфа*

$$\sigma_i / r_i = \text{const}, \quad (1.47)$$

где σ_i — поверхностное натяжение на грани i , r_i — длина перпендикуляра (нормали), опущенного из центра тяжести монокристалла на соответствующую грань.

1.4. Методы определения поверхностного натяжения жидких фаз

Существует довольно много различных методов экспериментального определения поверхностного натяжения, что обусловлено в значительной степени разнообразием изучаемых объектов (водные растворы, органические жидкости, расплавленные соли и шлаки, жидкие металлы и т. п.). Кратко рассмотрим основные методы исследования [5, 7–10].

Метод капиллярного поднятия (метод поднятия жидкости в капилляре). Метод внешне очень прост и опирается на фундаментальное положение теории капиллярности — поднятие жидкости в капилляре. При равновесии имеет место равенство сил тяжести и капиллярного поднятия (рис. 1.8)

$$2\pi r \sigma \cos\theta = \pi r^2 h d g,$$

где θ — краевой угол смачивания, r — радиус капилляра, h — высота поднятия жидкости в капилляре, d — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения.

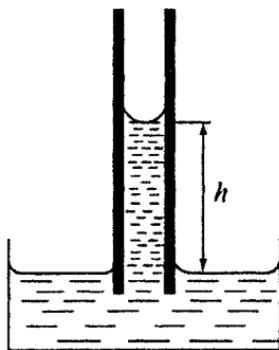


Рис. 1.8. Капиллярное поднятие жидкости в условиях смачивания стенок

Если жидкость смачивает стенки капилляра, сечение капилляра круглое и его радиус не слишком велик, то мениск жидкости имеет форму почти правильной полусферы и $\cos\theta = 1$. Тогда:

$$\sigma = rdhg / 2. \quad (1.48)$$

При этом плотностью газовой фазы (воздуха) по сравнению с плотностью исследуемой жидкости пренебрегаем.

В общем случае определение поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия сводится к измерению высоты подъема жидкости в капилляре и равновесного угла смачивания. Измерение краевого угла смачивания является довольно сложным и для наиболее точных измерений необходимо, чтобы жидкость полностью смачивала стенки капилляра и, таким образом, не было неопределенности, вносимой краевым углом. Для большей точности можно пользоваться установкой с двумя капиллярами разного диаметра и измерять разность уровней в них. В этом случае расчет следует вести по формуле:

$$h_1 - h_2 = \frac{2\sigma}{d(r_1 - r_2)}.$$

Если для используемого капилляра радиус неизвестен, следует провести измерения с жидкостью, поверхностное натяжение и плотность которой известны, и рассчитать радиус капилляра по уравнению (1.48).

Для получения наиболее надежных значений поверхностного натяжения методом капиллярного поднятия необходимо, чтобы жидкость полностью смачивала стенки капилляра и, таким образом, не было неопределенности, связанной с оценкой краевого угла. При работе в области относительно невысоких температур, как правило, используют стеклянные капилляры, которые прозрачны и смачиваются большинством жидкостей. Радиус капилляра должен быть одинаков по всей высоте капилляра.

Применение метода капиллярного поднятия при исследовании легкоплавких металлов и их сплавов, в частности, амальгам требует тщательной проверки условий смачивания.

Метод капиллярного поднятия может быть рекомендован в интервале температур 20–200 °С для систем, поверхностное натяжение которых лежит в пределах 10–150 мДж·м⁻².

Метод максимального давления в газовом пузырьке. Метод относится к числу наиболее распространенных и простых в экспериментальном отношении, широко применяется при изучении расплавленных солей и жидких металлов. Существо метода заключается в следующем. В исследуемую жидкую фазу погружается капилляр, в который подается инертный газ так, чтобы на конце капилляра медленно образовывался пузырек (рис. 1.9), приблизительно 1 пузырек за 30–60 с. В ходе эксперимента фиксируется максимальное давление, необходимое для отрыва пузырька с конца капилляра. Теория метода довольно сложна, она наиболее подробно рассмотрена в монографии В. К. Семенченко [11]. Уравнение, выведенное Кантором (1902 г.), связывает максимальное давление в пузырьке, фиксируемое с помощью манометра, с поверхностным натяжением исследуемой жидкости:

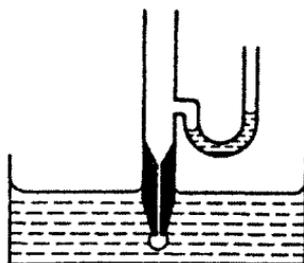


Рис. 1.9. Метод максимального давления в газовом пузырьке

$$\sigma = \frac{pr}{2} \left[1 - \frac{2r}{3h} - \frac{1}{6} \left(\frac{r}{h} \right)^2 \dots \right]. \quad (1.49)$$

Здесь r — радиус капилляра, p — максимальная разность между давлениями внутри и снаружи пузырька на уровне конца капилляра, $h = \frac{p}{g(d-d')}$ — высота столбика расплава, эквивалентная измеряемому давлению, d и d' плотности.

Метод максимального давления в газовом пузырьке может применяться в интервале температур 20–1600 °С для жидкостей, имеющих поверхностное натяжение в интервале 50–150 мДж·м⁻².

При высокотемпературных измерениях необходимо обращать внимание на коррозионную стойкость материала капилляра в исследуемой среде. Желательно после каждого опыта проверять величину радиуса капилляра. При невозможности визуального наблюдения за расплавом контакт кончика капилляра с расплавом можно фиксировать косвенными методами, например, с помощью электрической цепи

Метод втягивающейся пластинки (метод Вильгельми). Метод основан на определении силы втягивания стеклянной, слюдяной или платиновой (для высокотемпературных измерений) пластинки, обусловленной поверхностным натяжением жидкости. При прямом угле между пластинкой и поверхностью жидкости сила втягивания пропорциональна величине поверхностного натяжения. Пластинка подвешивается к одному из плеч весов и погружается в жидкость. После этого сосуд с жидкостью опускается до тех пор, пока пластинка не оторвется от жидкости. Фиксируется показание весов в момент отрыва.

Поверхностное натяжение может быть вычислено с помощью уравнения:

$$W_{\text{отр}} = W_{\text{пласт}} + \sigma \cdot P,$$

где $W_{\text{отр}}$ — вес пластинки в момент отрыва, $W_{\text{пласт}}$ — вес пластинки до ее погружения в жидкость, P — периметр пластинки (удвоенная сумма ширины и толщины). При этом принимается, что пластинка полностью смачивается жидкостью, краевой угол смачивания равен нулю. Полноте смачивания может способствовать шероховатость пластинки. Метод отрыва пластинки может быть применен в интервалах температур 20–900 °С для жидкостей с поверхностным натяжением 50–150 мДж·м⁻².

Метод отрыва кольца (метод дю-Нуи). Метод распространен довольно широко. В основе его лежит определение силы, необходимой для отрыва жидкости, смачивающей кольцо, от поверхности жидкости (иногда для краткости пишут: отрыва кольца от поверхности жидкости). Для этого необходимо приложить силу, равную силе поверхностного натяжения, действующую по периметру кольца. Если кольцо имеет радиус R , то расчетное выражение имеет вид

$$W_{\text{общ}} = W_{\text{к}} + 4\pi R\sigma,$$

где $W_{\text{общ}}$ — измеряемый вес, $W_{\text{к}}$ — вес кольца. Как отмечают А. А. Абрамзон с соавторами [10], лучше применять сравнительный метод, так как к рассчитанному по уравнению поверхностному натяжению надо вводить ряд поправок. В качестве сравнения берут жидкость с известным поверхностным натяжением. Метод отрыва кольца может быть использован как при обычных температурах, так и при исследовании расплавленных солей (температурный интервал 650–950 °С, поверхностное натяжение 50–150 мДж·м⁻²).

Метод лежащей капли. Форма капли жидкости, лежащей на твердой несмачиваемой или плохо смачиваемой поверхности (подложке) зависит от поверхностного натяжения исследуемой жидкой фазы, ее плотности и массы капли. Предполагается, что капля представляет собой фигуру вращения. Для определения поверхностного натяжения необходимо измерить контуры лежащей капли, оценить ее максимальный диаметр ($2r$) и расстояние от него (h) до вершины капли (рис. 1.10). При соотношении $r/h \leq 2,1$ величину поверхностного натяжения можно оценить с помощью специальных таблиц (таблицы Башфорта и Адамса) или графиков (составлены С. И. Попелем с сотрудниками). Методам расчета поверхностного натяжения в зависимости от формы капель посвящена обширная литература [9, 12]. Метод применяется преимущественно для определения поверхностного натяжения жидких металлов, обладающих высокими температурами плавления.

Техника измерений сводится к следующему. Навеска металла расплавляется на горизонтальной жаростойкой подложке в вакууме или в атмосфере инертного газа. Затем каплю фотографируют или делают рентгеновский снимок. С помощью диапроектора изображение капли увеличивают на экране, определяют геометрические размеры. Для получения достоверных значений поверхностного натяжения важными являются: высокая чистота исходных образцов, нейтральность

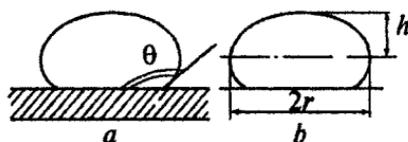


Рис. 1.10. Схема лежащей капли металла (а) и ее геометрические параметры (б)

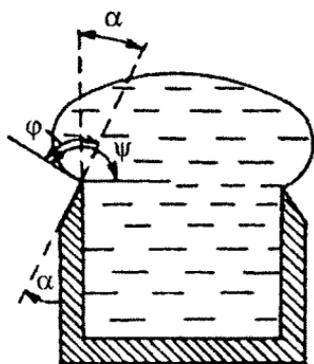


Рис. 1.11. Схема профиля «большой капли»

газовой атмосферы, отсутствие взаимодействия жидкой капли с материалом подложки. Тем не менее, при обычном методе лежащей капли при высоких температурах ошибки могут достигать 3–4 %. Главный источник ошибок — образование несимметричных капель, поверхность которых отклоняется от поверхности тел вращения. Наиболее симметричными удается получать капли малых размеров, однако в этом случае снижается точность в определении геометрических размеров капли.

Метод «большой капли». При наличии горизонтальной подложки для получения симметричной капли достаточно придать форму правильной окружности периметру соприкосновения капли с подложкой. В методе «большой капли» это достигается следующим образом: изготавливается специальной формы подложка в виде чашки (рис. 1.11) с возможно более острыми отшлифованными краями, образующими окружность необходимого диаметра.

Количество жидкости, помещаемое в чашку, превышает объем ее внутренней цилиндрической части. Избыток жидкости будет образовывать каплю, возвышающуюся над чашкой. Величина избытка расплава, удерживающегося над чашкой, определяется степенью смачиваемости жидкостью материала подложки, углом наружного среза кромки чашки, поверхностным натяжением жидкости и ее плотностью.

Основание капли, возвышающееся над чашкой, принимает точно форму кромки чашки, и потому является строго симметричным. Размер капли может изменяться в широких пределах. Чашку можно откалибровать по ртути или другой жидкости с подходящим отношением σ и d . Лучшие результаты получаются, когда максимальный диаметр капли на 5 % превышает кромки чашки и угол ψ лежит в пределах 110–115°. Для расчета поверхностного

натяжения необходимо иметь сведения о геометрических размерах капли и угле φ (рис. 1.11).

Метод капли во взвешенном состоянии. Применяется для определения поверхностного натяжения жидких металлов. Расплавленная капля удерживается в электромагнитном поле. Под влиянием сил поверхностного натяжения и при отсутствии гравитации капля принимает сферическую форму. При этом наблюдаются непрерывные осцилляции формы капли, что связано с энергией образования поверхности и кинетической энергией движения. Частота осцилляций связана с величиной поверхностного натяжения. Движение капли фиксируется с помощью скоростной киносъемки. Расчетное уравнение имеет вид:

$$\sigma = \frac{4}{3} \pi m \omega^2,$$

где m — масса капли, ω — частота осцилляций в секунду. Масса капли определяется взвешиванием застывшей капли после опыта. Температуру измеряют оптическим методом.

1.5. Поверхностное натяжение различных индивидуальных жидких веществ и поверхностная энергия твердых тел

Подробное рассмотрение зависимости величины поверхностного натяжения той или иной жидкости от природы межчастичного взаимодействия в ней не входит в нашу задачу. Мы ограничимся сведениями о величинах поверхностного натяжения различных жидкостей при 10–50 °С и о значениях σ при температуре плавления (или несколько выше ее) для некоторых расплавленных солей и жидких металлов.

Как видно из табл. 1.1, из числа приведенных жидкостей наибольшую величину поверхностного натяжения имеет вода вследствие особенностей ее структуры. Поверхностное натяжение всех органических жидкостей существенно ниже, особенно низкими значениями σ обладают пентан, гексан, гептан, октан. Для всех указанных в табл. 1.1 жидкостей величина поверхностного натяжения снижается по мере роста температуры. Как правило, для жидкостей в интервале между температурами плавления и кипения зависимость $\sigma = f(T)$ подчиняется линейному закону:

$$\sigma = a - bT. \quad (1.50)$$

Таблица 1.1

Поверхностное натяжение некоторых жидкостей в интервале температур 10–50 °С на границе с воздухом

Вещество	σ (мДж·м ⁻²) при температуре, °С				
	10	20	30	40	50
Анилин	44,4	43,3	42,2	41,2	40,1
Ацетон	25,0	23,7	22,0	21,2	19,9
Бензол	30,2	28,9	27,5	26,1	24,9
Бутанол	25,4	24,6	23,8	23,0	22,1
Вода	74,2	72,8	71,2	69,6	67,9
Гексан	19,5	18,5	17,4	16,3	15,3
Гептан	–	20,9	19,5	18,5	17,4
Глицерин	–	59,4	59,0	58,5	58,0
Метанол	23,5	22,6	21,8	20,9	20,1
Октан	22,7	21,8	20,8	19,8	18,8
Пентан	17,1	16,0	15,0	13,8	–
Сероуглерод	33,9	32,3	30,9	–	27,8
Толуол	29,7	28,5	27,3	26,2	25,0
Уксусная кислота	28,8	27,8	26,8	25,8	24,8
Фенол	–	40,9	–	–	37,7
Хлороформ	28,5	27,1	25,9	–	–
Циклогексан	26,2	25,0	23,8	22,5	21,4
Этанол	23,1	22,0	21,5	20,2	19,8

При температурах выше температуры кипения поверхностное натяжение жидкости уменьшается с ростом температуры более резко, падая до нуля при критическом ее значении. В интервале между температурой кипения и критической (T_K) для описания зависимости $\sigma = f(T)$ пользуются двухпараметрическим уравнением

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_k} \right)^m, \quad (1.51)$$

которое, в принципе, справедливо во всем температурном интервале существования жидкой фазы. Параметры σ_0 и m этой зависимости рассчитываются из экспериментальных данных. В большинстве случаев их численные значения не зависят от того, какие значения поверхностного натяжения выбираются за опорные точки.

Для расчета величины поверхностного натяжения часто используют уравнение Этвеша

$$\sigma = K \frac{T_k - T}{(M/d)^{2/3}}. \quad (1.52)$$

Параметр K называется постоянной Этвеша. Как отмечается в работе [13], сравнительно точный прогноз постоянной Этвеша можно сделать только для неполярных и слабо полярных жидкостей. Применение уравнения (1.52) предусматривает наличие сведений о температурной зависимости плотности жидкости, $d = f(T)$. Уравнению Этвеша можно придать и несколько иной вид

$$\sigma V_m^{2/3} = K (T_k - T), \quad (1.53)$$

где V_m — молярный объем жидкости. Иногда произведение $\sigma V_m^{2/3}$ называют *молярной поверхностной энергией*.

Ионные расплавы. Сведения об экспериментальных исследованиях поверхностного натяжения расплавленных солей суммированы в работах [14, 15]. Для ряда солей эти данные приведены в табл. 1.2. Зависимость $\sigma = f(T)$, как правило, описывается уравнением (1.50), лишь в отдельных случаях более лучший результат достигается при применении уравнения

$$\sigma = a - bT - cT^2.$$

Имеются сведения о существовании линейной корреляции между поверхностным натяжением и энтальпией испарения ионных жидкостей:

$$\sigma = a\Delta H_{исп} + b,$$

где a и b — параметры, зависящие от типа аниона и степени окисления катиона [15].

В одном из справочных изданий [16] приведены результаты исследования возможности применения уравнения Этвеша (1.52) к ионным расплавам в интервале между температурами плавления и кипения. Учитывая, что величина σ при температуре плавления или вблизи ее известна для многих ионных жидкостей, постоянную Этвеша можно рассчитать по этой опорной точке, после чего уравнение (1.52) можно использовать для определения поверхностного натяжения при других температурах. Расчеты по уравнению Этвеша были выполнены для 20 ионных жидкостей (расчет производился для 10 температур в интервале $T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$). Среднеквадратическая погрешность определения поверхностного натяжения составила $\pm 10\%$.

Таблица 1.2

Поверхностное натяжение ($\text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}$) расплавленных солей и оксидов (температура в $^{\circ}\text{C}$)

Соединение	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{изм}}$	σ	Соединение	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{изм}}$	σ
LiF	845	880	232,6	ZnCl ₂	283	300	53,8
NaF	980	1000	185,2	CdCl ₂	568	580	84,2
KF	856	920	138,1	AlCl ₃	192,5	200	9,1
RbF	775	800	125,0	PbCl ₂	498	520	135,3
CsF	681	720	104,3	B ₂ O ₃	450	700	72,4
LiCl	610	620	128,4	SiO ₂	1470	1500	298,2
NaCl	800	810	113,3	GeO ₂	1116	1200	252,8
KCl	770	780	100,3	Li ₂ CO ₃	618	750	243,1
RbCl	715	760	94,9	Na ₂ CO ₃	854	870	211,1
CsCl	645	660	89,3	K ₂ CO ₃	896	910	168,4
MgCl ₂	714	720	66,8	Li ₂ SO ₄	859	860	224,8
CaCl ₂	782	770	147,8	Na ₂ SO ₄	884	900	194,5
SrCl ₂	857	880	168,4	K ₂ SO ₄	1069	1080	141,7
BaCl ₂	962	970	165,0				

Жидкие металлы. Экспериментальные данные о поверхностном натяжении жидких металлов и их сплавов суммированы в справочнике [17]. Зависимость поверхностного натяжения от температуры преимущественно описывается уравнением (1.50). В таблице 1.3 приведены величины σ и $d\sigma/dT$ ряда металлов при температуре, близкой к температуре плавления. В работе [16] изучена возможность приближенной оценки поверхностного натяжения жидких металлов по уравнениям (1.52) и (1.53) в интервале температур от точки плавления до точки кипения. Константы обоих уравнений определяли по одной опорной точке — по поверхностному натяжению при температуре плавления. Расчеты выполнены для 30 металлов для десяти температур в интервале $T_{\text{пл}} - T_{\text{кип}}$. Точность оценок по уравнениям (1.52) и (1.53) составила соответственно ± 5 и ± 10 %.

Таблица 1.3

Поверхностное натяжение металлов при температуре плавления

Элемент	$T_{\text{пл}},$ °C	$\sigma,$ мДж·м ⁻²	$-d\sigma/dT,$ мДж·м ⁻² К ⁻¹	Элемент	$T_{\text{пл}},$ °C	$\sigma,$ мДж м ⁻²	$-d\sigma/dT,$ мДж·м ⁻² К ⁻¹
Ag	961,9	903	0,16	In	156,4	556	0,09
Al	660,2	914	0,35	Ir	2447	2250	—
Au	1064,4	1140	0,52	Li	180,5	398	0,14
Ba	710	277	0,08	Mg	650	559	0,35
Be	1287	1390	—	Na	98	191	0,10
Bi	271	378	0,70	Pb	327,4	468	0,13
Ca	852	838	0,10	Sb	630,5	367	0,50
Cd	321	570	0,26	Sn	232	544	0,07
Cu	1083	1360	0,21	Ti	1668	1650	—
Fe	1538	1872	0,49	Tl	303	464	0,80
Ga	29,8	718	0,10	U	1132	1550	0,14
Ge	937	621	0,26	W	3380	2500	—
Hf	2230	1630	—	Zn	419,5	782	0,17
Hg	-38,9	498	0,20	Zr	1852	1480	—

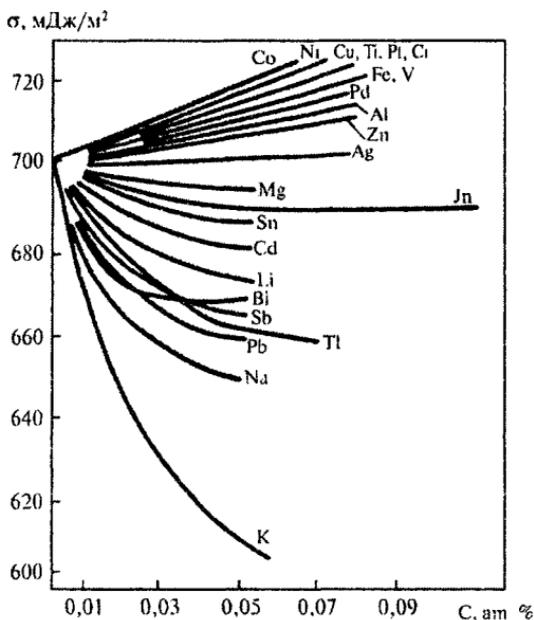


Рис. 1.12. Влияние добавления различных элементов на поверхностное натяжение жидкого галлия

Еще раз отметим, что для двухфазной системы, состоящей из одного компонента, поверхностное натяжение на межфазной границе зависит только от температуры и давления. Введение в жидкую фазу второго компонента, в данном случае добавление к жидкому металлу растворимого в нем второго металла даже в незначительных количествах может привести к существенному изменению поверхностного натяжения рассматриваемой системы. Для некоторых жидких металлов такие экспериментальные данные имеются. В монографии С. И. Попеля [12] рассмотрено влияние добавления большого числа металлов к жидкому галлию (рис. 1.12). Отмечается определенная корреляция между энергией межатомной связи индивидуальных добавляемых металлов и их поверхностной активностью. За меру прочности связи были приняты теплоты суб-

ликации металлов. Добавление к галлию металлов, имеющих большие теплоты сублимации, т. е. прочную кристаллическую решетку, в частности кобальта, никеля, меди, титана и др. сопровождается умеренным повышением поверхностного натяжения. Добавление металлов с меньшими, чем у галлия, теплотами сублимации, например, таллия, щелочных металлов, свинца и др., вызывает снижение поверхностного натяжения. Особенно значительное снижение величины $\sigma(\text{Ga})$ вызывает добавление натрия и калия.

В монографии В. К. Семенченко [11] приводятся экспериментальные данные относительно влияния добавления различных элементов на поверхностное натяжение ртути (рис. 1.13). Для характеристики прочности кристаллической решетки в этом случае использованы величины «обобщенных моментов». Согласно предлагаемой в работе [11] гипотезе выражение для средней потенциальной энергии молекулы может быть представлено в виде произведения двух величин, из которых одна зависит от свойств самой молекулы, а другая — от свойств окружающих ее молекул, от молекулярного поля той системы, частью которой является сама мо-

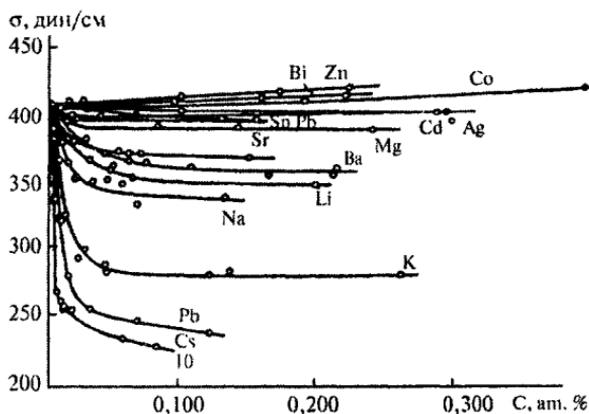


Рис. 1.13. Влияние добавления различных элементов на поверхностное натяжение жидкой ртути

лекула. Величину, зависящую только от свойств самой молекулы, предлагается называть обобщенным моментом и обозначать буквой m . Для ионных и металлических жидкостей

$$m = \frac{ez}{r},$$

где e — заряд электрона, ez — заряд иона, r — эффективный радиус иона. В большинстве случаев с достаточной точностью радиусы ионов могут быть представлены их кристаллографическими радиусами.

Преимущество обобщенного момента как физической величины заключается в том, что эта характеристика является первичной. Целый ряд свойств металлов является функцией обобщенного момента. Физический смысл обобщенного момента достаточно прост: он дает величину потенциала на поверхности иона, если считать ион сферой радиуса r . Предсказания с помощью обобщенных моментов носят полуколичественный характер, так как не все ионы обладают сферической симметрией и величина радиуса, определенная из кристаллографических данных носит условный характер. Тем не менее в монографии [11] отмечается четкая корреляция между разностью обобщенных моментов $m(\text{Hg}) - m(\text{Me})$ и влиянием этого металла на величину поверхностного натяжения ртути (рис. 1.13). Наибольшая разность обобщенных моментов у щелочных металлов. Аналогичные наблюдения сделаны для влияния добавляемых элементов на величину поверхностного натяжения олова, свинца, висмута [11].

Таким образом, приведенные примеры показывают, что поверхностное натяжение различных конденсированных тел на границе с газовой фазой связано с межатомным, межмолекулярным или межйонным взаимодействием в конденсированной фазе. Взаимодействие (сцепление) частиц внутри одной фазы носит название *когезии*. Когезия обусловлена теми же силами притяжения различной природы, от которых зависит существование вещества в том или ином агрегатном состоянии.

Работа когезии определяется затратой энергии на обратимый изотермический процесс разрыва тела по сечению, равному еди-

нице площади. Поскольку при разрыве образуется поверхность, равная двум единицам площади, то работа когезии (W_k) равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе конденсированной и газовой фаз:

$$W_k = 2\sigma. \quad (1.54)$$

В процессе перехода индивидуального вещества из конденсированного состояния в парообразное происходит полный разрыв межчастичных связей и величина работы когезии определяется энтальпией парообразования (ΔH_n) при соответствующей температуре.

$$\Delta H_n = \Delta G_n + T\Delta S_n, \quad (1.55)$$

где ΔG_n — изменение энергии Гиббса и ΔS_n — изменение энтропии при парообразовании при температуре T . Для твердых тел энтальпия парообразования равна энергии кристаллической решетки.

В условиях равновесия между конденсированной и паровой фазами при постоянных давлении и температуре $\Delta G_n = 0$ и тогда

$$\Delta H_n = T\Delta S_n. \quad (1.56)$$

Из изложенного следует, что чем больше величина энтальпии парообразования, т. е. больше работа когезии, а значит, выше поверхностное натяжение, тем больше величина изменения энтропии при парообразовании.

При $p = p_{\text{атм}}$, т. е. при кипении, $\Delta S_n = \Delta S_0$, где ΔS_0 — изменение энтропии при парообразовании при температуре кипения. Если $p < p_{\text{атм}}$, то

$$\Delta S_n = \Delta S_0 - R \ln(p / p_{\text{атм}}).$$

Отсюда следует, что чем больше работа когезии (больше поверхностное натяжение), тем меньше давление насыщенного пара. Величина ΔS_n для многих неассоциированных жидкостей имеет приблизительно одинаковое значение, равное 85–90 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ (правило Труттона).

Для жидкостей и большинства твердых тел когезионные силы выражаются в межмолекулярном взаимодействии, обусловленном ван-дер-ваальсовыми и водородными связями. Эти связи отлича-

ются от химического взаимодействия отсутствием насыщаемости, небольшими энергиями, проявлением на значительно больших расстояниях. Разрыв таких связей приводит к формированию поверхности, обладающей перечисленными особенностями, т. е. способностью образовывать ван-дер-ваальсовы и водородные связи с молекулами, попадающими на эту поверхность.

При разрушении твердых тел, имеющих атомную кристаллическую решетку (кристаллы углерода, германия, кремния), разрываются ковалентные связи. Реакционная способность атомов на поверхности таких тел чрезвычайно велика.

У ионных кристаллов распределение электрического заряда на поверхности значительно отличается от его распределения в объеме. В результате реакционная способность поверхности повышена к ионам противоположного заряда.

Особо следует остановиться на понятии свободной поверхностной энергии твердых тел. Твердое тело обладает жесткостью и способно сопротивляться приложенному давлению. Хотя в принципе поверхность твердого тела характеризуется величиной поверхностной энергии, обычные методы ее определения мало эффективны. Под действием приложенных сил твердые тела упруго деформируются, однако форма их, как правило, определяется пред историей, а не силами поверхностного натяжения.

Лишь при температурах, близких к температуре плавления, твердые тела характеризуются поверхностной подвижностью, проявляющейся в виде обмена атомов поверхностного слоя с паровой фазой и внутренним объемом, наблюдается тангенциальная подвижность.

У тел в твердом состоянии по сравнению с жидким силы межмолекулярного и межатомного взаимодействия больше на величину, определяемую энтальпией плавления (затвердевания). Соответственно твердые тела имеют большее поверхностное натяжение и большую удельную поверхностную энергию. В это превышение может вносить определенный вклад составляющая, обусловленная неравновесностью при определении удельной поверхностной энергии тем или иным способом. Обычно это превышение составляет 15–20 % от поверхностного натяжения жидкости (расплава).

Определение удельной поверхностной энергии Гиббса (поверхностного натяжения) твердых тел представляет значительно более трудную задачу, чем для жидкости. Существующие методы определения σ твердых тел менее точны, чем для жидкостей.

Для *пластичных твердых тел* вблизи температуры плавления может быть применен *метод «нулевой ползучести»*. К полоскам фольги шириной d подвешиваются грузы разного веса (рис. 1.14). Образцы термостатируются при температуре несколько ниже температуры плавления в течение длительного времени. Затем измеряется изменение длины образцов Δl . В зависимости от веса груза P происходит либо удлинение образцов, либо сокращение их длины под действием силы поверхностного натяжения. Преимущественно наблюдается линейная зависимость удлинения от приложенной силы. В точке пересечения прямой $\Delta l = f(P)$ с осью абсцисс (линия «нулевой ползучести») нагрузка P равна произведению поверхностного натяжения на периметр фольги: $P = 2\sigma d$. Однако вводится дополнительно коэффициент, учитывающий изменение формы образцы при постоянстве его объема.

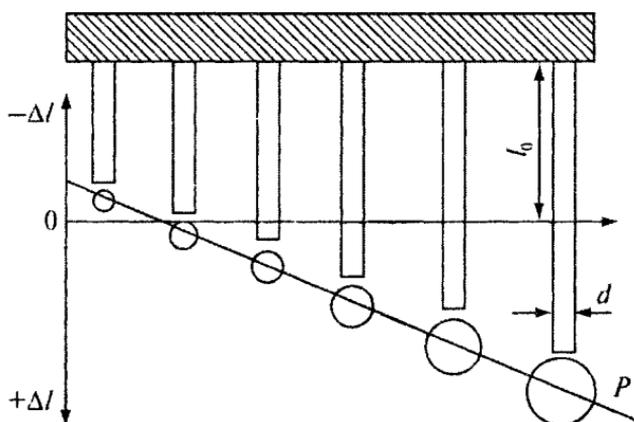


Рис. 1.14. Схема определения поверхностного натяжения (удельной поверхностной энергии) твердых тел методом «нулевой ползучести»

Таблица 1.4

Значения удельной поверхностной энергии σ металлов в твердом состоянии, полученные методом «нулевой ползучести»

Металл	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{изм}, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}$
Ag	961,9	909	1140
Au	1064,3	1046	1350
Co	1494	1350	1970
Cu	1083	900	1750
Ni	1455	1343	1820
Zn	419,5	380	830

В таблице 1.4 приведены значения поверхностной энергии для ряда металлов, полученные методом «нулевой ползучести».

Для хрупких твердых тел, особенно монокристаллов с хорошо выраженной спайностью, например, слюды, можно применить метод расщепления по плоскости спайности. В этом методе обычно изменяется сила P , которую необходимо приложить, чтобы заранее образованная в твердом теле трещина получила дальнейшее развитие (рис. 1.15).

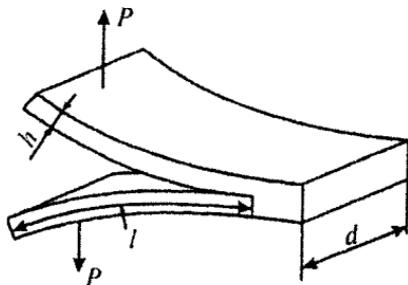


Рис. 1.15. Схема определения поверхностного натяжения удельной поверхностной энергии твердых тел методом расщепления кристалла

Связь прилагаемого усилия P с поверхностным натяжением, которое проявляется как работа образования новой поверхности, с длиной l , а также толщиной h , шириной d и модулем Юнга E отщепляемой пластинки дается уравнением

$$\sigma = \frac{6(Pl)^2}{Ed^2h^3}.$$

Глава 2

ПОВЕРХНОСТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОНТАКТИРУЮЩИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ: АДГЕЗИЯ, СМАЧИВАНИЕ, РАСТЕКАНИЕ

Адгезия, смачивание и растекание относятся к межфазным взаимодействиям, которые происходят при контакте поверхностей конденсированных фаз.

Адгезия (прилипание). Под адгезией понимается контакт между поверхностями конденсированных фаз различной природы. В результате этого между контактирующими телами может образоваться соединение определенной прочности, обусловленное межмолекулярными силами. Различают адгезию между двумя жидкостями, между жидкостью и твердым телом и между двумя твердыми телами.

Адгезия является результатом стремления системы к уменьшению поверхностной энергии и относится к числу самопроизвольных процессов. Работа адгезии W_a , характеризующая прочность адгезионной связи, определяется работой обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенной к единице площади. Работа адгезии измеряется в тех же единицах, что и поверхностное натяжения ($\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$). Полная работа адгезии, приходящаяся на всю площадь контакта тел A , равна:

$$W_A = W_a \cdot A.$$

Для уяснения связи между работой адгезии и величинами поверхностного натяжения взаимодействующих компонентов рассмотрим схему на рис. 2.1. На ней изображены две конденсиро-

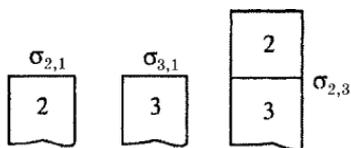


Рис. 2.1. Иллюстрация к выводу соотношения (2.2)

ванные фазы (2 и 3), контактирующие с воздухом (1). Будем считать, что фазы 2 и 3 (твердые или жидкие) неразстворимы одна в другой. При совмещении поверхностей, т. е. при нанесении одной конденсированной фазы на другую, произойдет прилипание (адгезия). Поскольку система останется двухфазной, возникает межфазное натяжение, равное $\sigma_{2,3}$. В результате всего описанного энергия Гиббса системы уменьшится на величину, равную работе адгезии:

$$-\Delta G = W_a; \quad \Delta G + W_a = 0. \quad (2.1)$$

Для начального и конечного состояния рассматриваемой системы имеем следующие энергетические характеристики поверхности

$$G_{\text{нач}} = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1}, \quad G_{\text{кон}} = \sigma_{2,3}.$$

Изменения энергии Гиббса системы в процессе адгезии будет равно:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}} = \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,1}.$$

С учетом уравнения (2.1) можно записать

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}. \quad (2.2)$$

Уравнение (2.2) носит название *уравнения Дюпре* и представляет собой закон сохранения энергии при адгезии. Из него следует, что работа адгезии, непосредственно характеризующая степень прилипания одной поверхности к другой, тем больше, чем больше величины поверхностного натяжения исходных компонентов и чем меньше конечное межфазное натяжение. В то же время, чем больше работа адгезии, характеризующая межфазное взаимодействие, тем меньше межфазное натяжение. В пределе межфазное натяжение будет равно нулю, когда исчезнет межфазная поверхность, что означает полное взаимное растворение фаз. Условие взаимного растворения вытекает из уравнения (2.2):

$$W_a \geq \sigma_{2,1} + \sigma_{3,1}. \quad (2.3)$$

С учетом уравнения (1.54) получаем:

$$W_a \geq \frac{2\sigma_{2,1} + 2\sigma_{3,1}}{2} = \frac{W_{к,2} + W_{к,3}}{2}, \quad (2.4)$$

где $W_{к,2}$ и $W_{к,3}$ — работа когезии тел 2 и 3 соответственно.

Таким образом, условие взаимного растворения фаз сводится к тому, что работа адгезии между взаимодействующими фазами должна быть равна или больше среднего значения суммы их работ когезии.

Величина межфазного натяжения зависит от температуры. Если с повышением температуры взаимная растворимость фаз возрастает, то межфазное натяжение уменьшается. И наоборот, если взаимная растворимость фаз с ростом температуры уменьшается, то межфазное натяжение увеличивается. Такая зависимость наблюдается для межфазных границ и жидкость — жидкость, и жидкость — твердое тело. Таким образом, производная $d\sigma / dT$ для границы раздела конденсированных фаз может быть меньше, больше или равна нулю.

Для систем жидкость — жидкость, характеризующихся ограниченной взаимной растворимостью, межфазное натяжение может снизиться до нуля при достижении верхней или нижней критической температуры, т. е. при достижении условий полного взаимного растворения фаз.

От работы адгезии следует отличать *адгезионную прочность* W_n — работу, затрачиваемую на разрушение адгезионного соединения. В эту величину входит как работа разрыва межмолекулярных связей (W_a), так и работа, затраченная на деформацию компонентов адгезионного соединения (работа деформации $W_{деф}$):

$$W_n = W_a + W_{деф}. \quad (2.5)$$

Чем прочнее адгезионное соединение, тем в большей степени подвергаются деформации компоненты системы к моменту ее разрушения.

Различие в агрегатных состояниях исходных веществ существенно влияет на протекание адгезионного процесса. В самом общем случае этот процесс делят на две стадии, хотя это деление представляется чисто условным и не может охватывать всех слу-

чаев адгезионной связи. На первой стадии (транспортной стадии) происходит перемещение молекул адгезива (например, клеящего вещества, связующего и т. п.) к поверхности субстрата (тело, на которое наносится адгезив) и их определенное ориентирование в межфазном слое, обеспечивающее тесный контакт между молекулами и функциональными группами молекул адгезива и субстрата. Протеканию первой стадии процесса адгезии способствуют повышение температуры и давления, а также перевод одной из фаз (преимущественно адгезива) в жидкое состояние растворением или плавлением. Более тесному контакту между адгезивом и субстратом способствует тщательная предварительная очистка контактирующих поверхностей.

Вторая стадия адгезионного процесса состоит в непосредственном взаимодействии адгезива и субстрата, которое может быть в зависимости от природы контактирующих веществ обусловлено различными силами — от ван-дер-ваальсовых до химических. Силы ковалентных связей действуют на расстояниях между атомами и молекулами, не превышающих 0,5 нм. Действие ионных и ван-дер-ваальсовых сил проявляется на более дальних расстояниях — приблизительно от 1 до 100 нм. Процесс адгезии завершается межмолекулярным взаимодействием, что ведет к минимальной в данных условиях величине межфазной (поверхностной) энергии.

Постадийное рассмотрение процесса адгезии позволяет заключить, что между двумя жидкостями или жидкостью и твердым телом может быть достигнута максимальная адгезия, что обеспечивается полным контактом между частицами адгезива и субстрата. Максимальная адгезия в случае двух твердых тел практически не может быть достигнута из-за неровности их поверхности, соприкосновение происходит лишь в отдельных точках.

Различают несколько возможных механизмов протекания процессов адгезии в зависимости от природы взаимодействующих тел и конкретных условий, при которых протекает адгезия [6]. В «механической» модели адгезия осуществляется путем затекания в поры и трещины поверхности твердого тела жидкого адгезива, который затем затвердевает, обеспечивая механическое зацепление с твердым телом. «Молекулярная (адсорбционная)» модель

видит причину адгезионного взаимодействия в межмолекулярных ван-дер-ваальсовых силах и в водородных связях. При таком подходе приложимо правило, согласно которому чем ближе по природе связи адгезив и субстрат, тем более прочен контакт между ними. «Электрическая» модель связывает адгезию с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела между адгезивом и субстратом. «Диффузионная» модель предусматривает взаимное проникновение молекул и атомов в поверхностные слои взаимодействующих фаз. Процесс диффузии ведет к размыванию границы раздела фаз, взаимному растворению фаз в местах контакта. Возможна также «химическая» модель, в основе которой лежит химическое взаимодействие в процессе адгезии. В конкретных условиях та или иная модель механизма адгезионного процесса может быть преобладающей, в большинстве случаев приходится иметь дело со смешанным механизмом адгезии.

Теоретическая оценка термодинамических характеристик процесса адгезии очень затруднительна. Одной из причин этого являются трудности в оценке истинной площади контакта фаз, которая в случае твердой фазы может быть во много раз больше визуально наблюдаемой из-за наличия шероховатостей. Не поддается оценке реальное число межмолекулярных (межатомных) связей, приходящихся на единицу поверхности. Для обеспечения прочности соединения шероховатость поверхностей твердой фазы часто увеличивают путем специальной обработки.

Адгезионную прочность экспериментально определяют при непосредственном разрушении соединения. Работу адгезии можно определить косвенными методами, если хотя бы одна из контактирующих фаз будет жидкой.

Смачивание и краевой угол. Под смачиванием понимается поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другим жидким телом при наличии одновременного контакта трех несмешивающихся фаз (чаще всего: твердое тело — жидкость — воздух). Степень смачивания количественно характеризуется косинусом краевого угла (угла смачивания), или просто *краевым углом* (углом смачивания). Рассмотрим это подробнее.

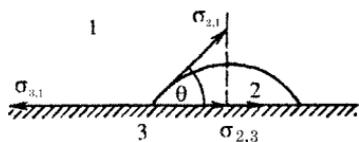


Рис. 2.2. Иллюстрация к процессу смачивания жидкостью твердой фазы

При нанесении небольшого количества жидкости, например, капли, на поверхность другой жидкости, имеющей большую плотность и в которой наносимая жидкость не растворяется, или на поверхность твердого тела, можно ожидать два варианта поведения капли. В одном случае жидкость остается на поверхности в виде капли той или иной формы. В другом случае капля растекается по поверхности.

Рассмотрим первый вариант.

На рис. 2.2 представлено положение капли жидкости на поверхности твердого тела в состоянии равновесия. Поверхностная энергия твердого тела, стремясь к уменьшению, вызывает растяжение капли по поверхности. Эта энергия численно равна величине поверхностного натяжения твердого тела на границе с газовой фазой, т. е. с воздухом $\sigma_{3,1}$. Межфазная энергия на границе твердое тело — жидкость $\sigma_{2,3}$ стремится, наоборот, сжать каплю, т. е. поверхностная энергия уменьшается за счет уменьшения площади поверхности соприкосновения твердой и жидкой фаз. Растеканию капли препятствуют силы когезии, действующие внутри капли. Их действие направлено от трехфазной границы твердое тело — жидкость — газ по касательной к сферической поверхности капли и численно силы равны поверхностному натяжению жидкость — газ, $\sigma_{2,1}$. При этом не принимаются во внимание силы гравитации. Угол θ , образованный касательными к межфазным поверхностям, ограничивающим смачивающую жидкость (каплю), и имеющий вершину на линии раздела трех фаз, и называется краевым углом или углом смачивания.

Так как поверхностное натяжение можно рассматривать не только как энергию, приходящуюся на единицу площади, но и как силу, действующую на единицу длины, все рассмотренные энергетические составляющие можно выразить с помощью векторов сил. При равновесии в рассматриваемой системе (рис. 2.2) должно соблюдаться следующее соотношение:

$$\sigma_{3,1} = \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \cdot \cos\theta. \quad (2.6)$$

Это соотношение носит название *закона Юнга*. Количественная характеристика смачивания — $\cos\theta$ — может быть выражена с помощью величин поверхностного натяжения:

$$\cos\theta = (\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}) / \sigma_{2,1}. \quad (2.7)$$

При этом следует иметь в виду, что на поверхности твердого тела в условиях равновесия всей системы может сформироваться адсорбционная пленка с участием паров жидкости, которая будет снижать поверхностное натяжение твердого тела. В уравнении Юнга прямым образом учет такой поправки не предусмотрен.

Чем меньше угол θ и соответственно больше $\cos\theta$, тем лучше смачивается поверхность жидкостью. При остром угле ($\theta < 90^\circ$), т. е. при $\cos\theta > 0$, поверхность считают хорошо смачиваемой данной жидкостью. Если угол θ тупой, $\cos\theta < 0$, то по отношению к данной жидкости поверхность смачивается плохо. Границей между смачиваемостью и несмачиваемостью является угол $\theta = 90^\circ$, или $\cos\theta = 0$. Полного несмачивания, т. е. такого положения, чтобы краевой угол был равен 180° , практически никогда не наблюдается, так как при соприкосновении конденсированных тел поверхностная энергия всегда уменьшается.

Уравнение Дюпре (2.2) сложно использовать для расчета работы адгезии, так как трудно определить поверхностное натяжение твердых тел на границе с газовой и жидкой фазами. Удобную для расчета W_a формулу можно получить путем сочетания уравнения Дюпре с законом Юнга (2.6). Если разность из уравнения (2.2) $\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$ заменить ее выражением из закона Юнга

$$\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3} = \sigma_{2,1} \cdot \cos\theta \quad (2.8)$$

получим

$$W_a = \sigma_{2,1} + \sigma_{2,1} \cos\theta = \sigma_{2,1} (1 + \cos\theta) \quad (2.9)$$

или

$$W_a / \sigma_{2,1} = 1 + \cos\theta. \quad (2.10)$$

Уравнения (2.9) и (2.10) называют *уравнениями Дюпре-Юнга*. Они позволяют связать работу адгезии с краевым углом смачива-

ния и соответственно рассчитать W_a , если известны поверхностное натяжение жидкости и краевого угол. Обе эти величины сравнительно легко определяются экспериментально.

Разделив обе части уравнения (2.10) на 2 и принимая во внимание, что работа когезии W_k равна 2σ , получаем:

$$W_a / W_k = (1 + \cos\theta) / 2 \quad (2.11)$$

Смачивание, которое количественно характеризуется косинусом краевого угла, определяется отношением работы адгезии к работе когезии для смачивающей жидкости.

Принципиальное различие между такими поверхностными явлениями, как адгезия и смачивание, состоит в том, что смачивание имеет место при наличии трех контактирующих фаз.

Из уравнения (2.11) следует:

— при $\theta = 0$ $\cos\theta = 1$, $W_a = W_k$, т. е. работа адгезии равна работе когезии смачивающей жидкости,

— при $\theta = 90$ $\cos\theta = 0$, $W_a = 1/2 W_k$, т. е. работа адгезии в два раза меньше работы когезии смачивающей жидкости,

— при $\theta = 180$ $\cos\theta = -1$, $W_a = 0$, т. е. такое состояние на практике не реализуется, поскольку хотя бы небольшая адгезия всегда существует и полного смачивания в реальных системах быть не может.

Из уравнений (2.10) и (2.11) также следует, что для увеличения смачивания надо увеличить работу адгезии или уменьшить работу когезии (поверхностное натяжение) жидкости. Лучше смачивает та жидкость, которая имеет меньшее поверхностное натяжение.

Все указанные выше закономерности, связанные с процессом смачивания, выполняются на всех поверхностях жидкостей и только на идеально гладких и однородных поверхностях твердых тел. Всякие шероховатости на твердых поверхностях, которые влияют на величину краевого угла, затрудняют экспериментальное определение равновесных краевых углов. Отклонение наблюдаемых статических краевых углов от равновесных называется *гистерезисом смачивания*. Причины гистерезиса могут быть различными и статические углы смачивания могут быть как больше, так и меньше равновесного значения (краевые углы натекания и отекания) [6].

Шероховатость поверхности может быть оценена с помощью современных экспериментальных методов (профилографы, электронные и интерференционные микроскопы). Количественно шероховатость поверхности может быть охарактеризована с помощью коэффициента шероховатости K , который представляет собой отношение фактической площади поверхности (с учетом площади выступов и впадин) к ее проекции на горизонтальную плоскость. По определению величина K всегда больше единицы, $K > 1$. Если исходить из того, что размер капли во много раз больше имеющихся шероховатостей подложки, то уравнение (2.8) можно записать следующим образом:

$$K(\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}) = \sigma_{2,1} \cdot \cos \theta_{\text{ш}}, \quad (2.12)$$

где $\theta_{\text{ш}}$ — равновесный краевой угол шероховатой поверхности.

Если выражение (2.12) разделить на уравнение Юнга (2.6) с краевым углом на идеально гладкой поверхности, то получим:

$$K = \cos \theta_{\text{ш}} / \cos \theta. \quad (2.13)$$

Соотношение (2.13) носит название *уравнения Венцеля-Дерягина*. Так как всегда $K > 1$, то $|\cos \theta_{\text{ш}}| > |\cos \theta|$. При смачивании $\cos \theta > 0$, поэтому шероховатость, увеличивая $\cos \theta_{\text{ш}}$, уменьшает угол смачивания, т. е. смачивание улучшается. Если $\cos \theta < 0$ (несмачиваемая поверхность), то шероховатость, увеличивая отрицательную величину $\cos \theta_{\text{ш}}$, способствует росту угла смачивания, т. е. смачивание ухудшается.

При термодинамическом описании поверхностных явлений обычно пользуются термином «теплота адгезии», поскольку имеется в виду межфазное взаимодействие. По установившейся терминологии будем пользоваться термином «теплота смачивания». Как уже отмечалось, адгезия и смачивание представляют собой самопроизвольные процессы, сопровождающиеся убылью энергии Гиббса. В данном случае снижается не только энергия Гиббса (межфазное натяжение), но и внутренняя (полная) энергия поверхностного слоя. Энтальпия системы до смачивания больше энтальпии этой системы после смачивания. Поэтому при смачивании теплота выделяется, в соответствии с принятой системой знаков эта теплота (λ) будет отрицательна:

$$\lambda = \Delta H = H_2 - H_1, \quad \lambda < 0. \quad (2.14)$$

Различают дифференциальную и интегральную теплоты смачивания в зависимости от количества жидкости, смачивающей тело. *Дифференциальная теплота смачивания* $\lambda_d(x)$ — теплота, выделившаяся при нанесении бесконечно малого количества жидкости на поверхность при определенном ее заполнении x (при данном количестве смачивающей жидкости, уже нанесенной на единицу поверхности) и рассчитанная на единицу количества (на 1 моль) жидкости. В математическом и термодинамическом отношении дифференциальная теплота смачивания аналог широко применяемых в термодинамике фаз переменного состава парциальных молярных величин (например, химический потенциал — парциальная молярная энергия Гиббса). Дифференциальная теплота смачивания характеризует поле поверхностных сил в данной точке или в данном сечении, находящихся на определенном расстоянии от границы раздела фаз. По абсолютному значению $\lambda_d(x)$ уменьшается по мере удаления от смачиваемой поверхности, т. е. от источника поверхностных сил. При нанесении жидкости на поверхность малыми порциями (в пределе — бесконечно малыми) добавление каждой последующей порции вызывает выделение все меньшего количества теплоты. Абсолютное максимальное значение дифференциальной теплоты смачивания соответствует границе раздела фаз и может быть рассчитано экстраполяцией к нулевому значению нанесенной жидкости. Минимальное значение $\lambda_d(x)$ (в пределе стремящейся к нулю) достигается при полной компенсации поверхностной энергии энергией взаимодействия жидкости с поверхностью.

При нанесении такого количества жидкости, при котором достигается полная компенсация поверхностной энергии, давление пара над жидкостью p становится равным давлению насыщенного пара и тогда $\lambda_d(x) = 0$.

Интегральная теплота смачивания $\lambda_i(x)$ — теплота, выделяющаяся при нанесении на поверхность вполне определенного количества жидкости на единицу площади. Чем большее количество жидкости взаимодействует с поверхностью, тем больше абсолют-

ное значение интегральной теплоты смачивания. Связь между дифференциальной и интегральной теплотами смачивания выражается следующим образом:

$$\lambda_i(x) = \int_0^x \lambda_d(x) dx. \quad (2.15)$$

Интегральную теплоту смачивания при нанесении жидкости, взятой с избытком, который уже не взаимодействует с поверхностью, называют *полной теплотой смачивания*. Для ее определения по уравнению (2.15) интеграл берется от нуля до бесконечности. Таким образом, в пределе, когда избыточное количество жидкости уже не взаимодействует с поверхностью, дифференциальная теплота смачивания равна нулю, а интегральная — полной теплоте смачивания. При малых количествах жидкости, когда вся эквипотенциальная поверхность не покрыта монослоем, дифференциальная теплота сохраняет постоянное значение. Абсолютное значение теплоты смачивания реальных твердых тел, поверхность которых не является строго эквипотенциальной, снижается с момента нанесения первых порций жидкости, так как с жидкостью взаимодействуют, прежде всего, наиболее активные участки поверхности.

Теплоты смачивания являются важными характеристиками процессов адгезии и смачивания. Как и работа адгезии интегральная теплота смачивания измеряется количеством энергии, отнесенным к единице поверхности, единица измерения Дж·м⁻². Дифференциальная теплота смачивания, будучи производной по количеству вещества на единицу поверхности, измеряется в Дж·моль⁻¹.

Растекание жидкости. Капля жидкости, нанесенная на поверхность конденсированной фазы, может находиться в равновесном состоянии в соответствии с законом Юнга (2.6) или растекаться по поверхности. В обоих случаях процесс сопровождается убылью энергии Гиббса. Если капля не растекается, то краевой угол смачивания зависит от соотношения работ адгезии и когезии смачивающей жидкости.

Рассмотрим термодинамические соотношения, характеризующие процесс растекания жидкости 2 по поверхности 3. Эти соотношения должны отражать рост межфазной поверхности и поверхности растекающейся жидкости на границе с воздухом (воздух — фаза 1), а также учитывать уменьшение поверхности 3 на границе с воздухом. С учетом всего этого для изменения энергии Гиббса процесса растекания можно записать следующее выражение:

$$dG = \sigma_{2,1}dA + \sigma_{2,3}dA - \sigma_{3,1}dA \quad (2.16)$$

или

$$dG = (\sigma_{2,1} + \sigma_{2,3} - \sigma_{3,1})dA. \quad (2.17)$$

Условие растекания, принимая во внимание, что это самопроизвольный процесс, при котором $dG < 0$ и $dA > 0$, записывается так:

$$(\sigma_{2,1} + \sigma_{2,3} - \sigma_{3,1}) < 0 \text{ или } \sigma_{3,1} > \sigma_{2,3} + \sigma_{2,1} \quad (2.18)$$

Из соотношения (2.18) следует, что уменьшение межфазного натяжения $\sigma_{2,3}$ и поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{2,1}$ способствует растеканию жидкости по поверхности смачиваемого тела. Если разность $\sigma_{3,1} - \sigma_{2,3}$ заменить выражением из уравнения Дюпре (2.2), то условие растекания примет вид:

$$W_a - \sigma_{2,1} > \sigma_{2,1} \text{ или } W_a > 2\sigma_{2,1}.$$

С учетом выражения (1.54) получаем

$$W_a > W_k. \quad (2.19)$$

Таким образом, растекание происходит в том случае, если работа адгезии превышает работу когезии растекающейся жидкости, т. е. жидкость растекается, если ее межмолекулярные связи разрушаются в результате адгезии. Разницу между левой и правой частями неравенств (2.18) и (2.19) называют коэффициентом растекания f по Гаркинсу:

$$f = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,1} - \sigma_{2,3} \quad (2.20)$$

или

$$f = W_a - W_k. \quad (2.21)$$

При положительном значении коэффициента f жидкость растекается по поверхности, при отрицательном — не растекается.

С повышением температуры, как правило, увеличивается работа адгезии и уменьшается работа когезии смачивающей жидкости. В результате этого нерастекающаяся жидкость при повышении температуры станет растекаться, или процесс несмачивания перейдет в процесс смачивания. Растеканию или смачиванию жидкости можно способствовать, вводя в нее вещества, уменьшающие поверхностное натяжение жидкости и увеличивающие работу адгезии со смачиваемой поверхностью.

Процессы растекания жидкости на жидкой или твердой поверхностях по своему характеру различаются между собой, хотя в обоих случаях термодинамические критерии остаются одинаковыми. Если соблюдены условия растекания одной жидкости на поверхности другой, то процесс растекания происходит сравнительно быстро. Благодаря стремлению нижней, имеющей большую плотность, жидкости к уменьшению поверхностной энергии и в результате теплового движения в ней молекулы растекающегося вещества быстро распространяются по поверхности и, как правило, образуют мономолекулярный слой. При избытке нанесенной жидкости образуются капли, равновесные с монослоем, или более толстые пленки.

Если не соблюдены условия растекания одной жидкости на поверхности другой, то даже при случайном нахождении молекул нанесенной жидкости в стороне от капли (линзы) они обязательно со временем вольются в нее, так как в данных условиях именно состояние отдельной капли отвечает минимуму энергии Гиббса данной системы.

На твердых телах, не обладающих молекулярной подвижностью, жидкости при соблюдении термодинамических критериев процесса растекаются в результате диффузии, летучести, других факторов, причем сам процесс растекания является более медленным.

Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по жидкости с большим поверхностным натяжением служит

иллюстрацией *эффекта Марангони*. Под этим эффектом понимают движение в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Неоднородность по поверхностному натяжению обусловлена различиями в составе и температуре в разных точках межфазной поверхности. Движение жидкости происходит из области малых в область больших поверхностных натяжений вследствие самопроизвольного уменьшения энергии Гиббса поверхности. Эффект Марангони играет существенную роль в процессах массопереноса, он проявляется в изменении коэффициента массопередачи благодаря появлению межфазной конвекции, влияет на устойчивость пленок.

Глава 3

АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДЫХ И ЖИДКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Одним из важнейших проявлений особенностей строения поверхностного слоя является *адсорбция* — самопроизвольный процесс, который сводится к перераспределению компонентов системы между поверхностным слоем и объемом. Иными словами, происходит изменение концентрации того или иного компонента в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой. Чаще всего адсорбцию выражают в молях избыточного содержания компонента в поверхностном слое, относя их к единице площади поверхностного слоя ($\text{моль}\cdot\text{см}^{-2}$, $\text{моль}\cdot\text{м}^{-2}$). При технологических оценках процесса адсорбции возможны и другие способы ее количественного выражения.

Принято считать, что явление адсорбции впервые исследовал шведский химик К. В. Шееле (1742–1786), обнаруживший в 1777 г. способность свежепрокаленного древесного угля поглощать различные газы в объемах, превышающих во много раз собственный объем угля. Было установлено, что величина поглощенного объема зависит от типа угля, его подготовки и природы газа. В 1785 г. академик Петербургской Академии наук Т. Е. Ловиц (1757–1804) впервые наблюдал адсорбцию углем в жидкой среде, он предложил использовать уголь для очистки спирта, воды, других жидкостей. Явление адсорбции было использовано в 1903 г. русским ученым М. С. Цветом (1872–1919) при разработке хроматографи-

ческого метода анализа, академиком Н. Д. Зелинским (1861–1953) при конструировании противогАЗа во время Первой мировой войны (1916 г.). В 1911–1919 гг. Н. Д. Зелинский преподавал органическую химию в Петербургском (Петроградском) политехническом институте.

В дальнейшем процессы адсорбции нашли самое широкое применение в технологической практике при очистке и разделении веществ, их выделении из жидкой или газообразной фазы. Адсорбция на твердых поверхностях является важной стадией гетерогенного катализа, процессов коррозии.

3.1. Адсорбция газов и паров на твердых поверхностях

Основные понятия и определения. Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а поглощаемое (адсорбируемое) вещество — *адсорбатом*. Величина адсорбции данного вещества тем выше, чем больше доступная для этого вещества поверхность адсорбента. Поэтому в качестве характеристик твердых тел (адсорбентов) приводят величину их *удельной поверхности* (площадь поверхности на 1 г адсорбента). Одним из наиболее распространенных адсорбентов продолжает оставаться уголь, обработанный соответствующим образом.

Не существует особых сил, вызывающих процесс адсорбции. Адсорбция молекул на поверхности твердых тел происходит за счет сил притяжения со стороны поверхностных частиц. Газ (или пар) можно представить как множество молекул, движущихся беспорядочно по всем направлениям. Если имеется адсорбент, часть молекул может в ходе своего движения удариться о его поверхность и остаться на ней на некоторое время. Продолжительность пребывания молекул на поверхности адсорбента и величина адсорбции зависят от природы поверхности и самой молекулы, температуры, числа молекул, ударяющихся о поверхность в единицу времени (пропорционально давлению). Процесс, обратный адсорбции, называется *десорбцией*.

Адсорбционные явления на поверхности твердого тела относятся к *физической адсорбции*, если молекулы адсорбата сохраняют свою индивидуальность, а силы адсорбции аналогичны силам Ван-

дер-Ваальса в реальных газах, или к *химической адсорбции*, если адсорбируемая молекула образует с твердым телом химическое соединение, что сопровождается обменным взаимодействием, включающим и межмолекулярное взаимодействие.

При теоретическом рассмотрении физической адсорбции полагают, что твердое тело и адсорбат являются независимыми системами. Воздействие адсорбируемой молекулы на решетку твердого тела принимается за слабое возмущение. Физическая адсорбция — обратимый процесс. Химическая адсорбция (хемсорбция, хемосорбция, активированная адсорбция) необратима и сопровождается большими тепловыми эффектами. Преимущественно образуется ковалентная связь между молекулами адсорбата и активными центрами на поверхности адсорбента. Адсорбент и адсорбат в случае химической адсорбции рассматриваются как единая квантовомеханическая система.

К особенностям межмолекулярных взаимодействий при адсорбции, отличающих их от взаимодействий между молекулами в газах, относится весьма тесное сближение молекул адсорбата с атомами, ионами или функциональными группами, образующими поверхность адсорбента, а при относительно больших величинах адсорбции — между адсорбированными молекулами. Поэтому часто явление адсорбции имеет много общего с конденсацией пара или молекулярной ассоциацией в жидкостях.

Адсорбция газов и паров на однородной поверхности. Адсорбент поглощает при заданных температуре и давлении из объемной фазы тем больше вещества, чем более развита его поверхность. Обычно поверхность активных адсорбентов неоднородна, что связано с особенностями их получения и строения. Однако неоднородность поверхности сильно усложняет трактовку явления адсорбции. Поэтому при рассмотрении простейших закономерностей принимается, что поверхность адсорбента однородна.

В первом приближении будем исходить из того, что при адсорбции газообразных веществ образуется мономолекулярный слой, толщина которого определяется размерами адсорбата и их ориентацией на поверхности адсорбента. При таком подходе адсорбционное равновесие для физической адсорбции можно представить так:

молекулы в газовой фазе \rightleftharpoons молекула на адсорбенте.

Если принимается, что поверхность адсорбента однородна, то концентрация вещества в адсорбционном слое на поверхности адсорбента везде одинакова. Если адсорбируется вещество M , имеющее в газовой фазе концентрацию C_M (моли в единице объема) и коэффициент активности γ_M , а концентрация его в единице объема поверхностного слоя C_M^a и коэффициент активности γ_M^a , то закон распределения можно записать в следующем виде (K — коэффициент распределения):

$$K = \frac{C_M^a \cdot \gamma_M^a}{C_M \cdot \gamma_M}. \quad (3.1)$$

При такой записи закона распределения подразумевается, что стандартные состояния для компонента M в газовой фазе и в адсорбционном слое выбраны различными. Об этом, к сожалению, в большинстве учебных руководств забывают упомянуть. Из уравнения (3.1) следует:

$$C_M^a = K \frac{\gamma_M}{\gamma_M^a} C_M. \quad (3.2)$$

Величина K не зависит от концентрации и постоянная при заданной температуре. Это уравнение связывает концентрацию адсорбируемого вещества M в поверхностном слое с его концентрацией в объеме газовой фазы и может рассматриваться как одна из форм изотермы адсорбции. В общем случае коэффициенты активности компонента M как в газовой фазе, так и в адсорбционном слое зависят от концентрации этого компонента. При относительно невысоких содержаниях компонента в газовой фазе (парциальное давление компонента до 1 атм) можно принять $\gamma_M \sim 1$ и тогда

$$C_M^a = K \frac{C_M}{\gamma_M^a}. \quad (3.3)$$

При малых заполнениях поверхности адсорбента (в начальный период процесса адсорбции) можно принять также, что $\gamma_M^a \sim 1$ и

в этом случае концентрация компонента M в поверхностном слое прямо пропорциональна концентрации этого компонента в газовой фазе:

$$C_M^a = K C_M. \quad (3.4)$$

Для идеальных газов концентрация C_M может быть выражена так:

$$C_M = \frac{p_M}{RT}$$

и, следовательно,

$$C_M^a = K \frac{p_M}{RT},$$

где p_M — парциальное давление компонента M в газовой фазе.

Принимая во внимание, что удельная поверхность адсорбента и толщина адсорбционного (поверхностного) слоя при данной температуре остаются постоянными, можно записать, что полное количество адсорбата, приходящегося на 1 г адсорбента.

$$a_M = K_a \cdot p_M, \quad (3.5)$$

причем в этом уравнении величина K_a , в отличие от K , учитывает удельную поверхность адсорбента и толщину адсорбционного слоя. В расчете на единицу поверхности адсорбента уравнению (3.5) можно придать следующий вид

$$\alpha_M = K_\alpha \cdot p_M. \quad (3.6)$$

Таким образом, при малых парциальных давлениях вещества M в газовой фазе величина его адсорбции a_M (на 1 г адсорбента) или α_M (на единицу поверхности) пропорциональна концентрации или парциальному давлению адсорбата (компонента M) в газовой фазе. Все приведенные выше зависимости в разной форме записи выражают простейшее уравнение изотермы адсорбции. Оно называется *уравнением Генри* (уравнение изотермы адсорбции Генри), а постоянная K (K_a , K_α) носит название *константы Генри* и иногда обозначается K_H . У. Генри (1774–1836) — английский химик, его основные работы посвящены исследованиям поведения газов.

Для последующих выводов целесообразно ввести понятие о степени заполнения поверхности θ (для упрощения формы записи мы далее не будем указывать, что речь идет об адсорбции компонента M , так как конкурирующих процессов адсорбции не предполагается, подстрочный индекс M всегда обязателен, если речь идет о термодинамических функциях — коэффициенте активности, парциальном давлении). Степень заполнения поверхности адсорбента адсорбатом (в нашем случае компонентом M) можно выразить так:

$$\theta = \frac{C^a}{C_\infty^a} = \frac{a}{a_\infty} = \frac{\alpha}{\alpha_\infty}, \quad (3.7)$$

где индекс ∞ указывает на предельное значение каждой из величин. Таким образом, величины в знаменателе выражения (3.7) соответствуют плотному заполнению поверхности адсорбента мономолекулярным слоем молекул адсорбата. С учетом степени заполнения уравнению Генри можно придать вид:

$$\theta = \frac{Kp}{C_\infty^a RT} = \frac{K_a p}{a_\infty} = \frac{K_\alpha p}{\alpha_\infty}. \quad (3.8)$$

Следовательно, степень заполнения поверхности адсорбента в области выполнения закона Генри («области Генри») пропорциональна парциальному давлению адсорбата в газовой фазе.

Локализованная адсорбция. Модель Лэнгмюра. Концентрация C^a в мономолекулярном слое может быть повышена лишь до определенного предела C_∞^a , при котором все места, пригодные для адсорбции данного вещества, уже заняты. Если, попадая на поверхность адсорбента, молекула адсорбата (в нашем примере вещества M) теряет способность свободно перемещаться по этой поверхности, то адсорбция считается *локализованной*. Химически адсорбируемые вещества (хемсорбция) всегда локализованы, при физической адсорбции локализация наблюдается лишь при низких температурах. Для вывода уравнения изотермы локализованной адсорбции рассмотрим равновесие:

молекула газа + свободное место на поверхности адсорбента \rightleftharpoons локализованный адсорбционный комплекс.

Если пренебречь взаимодействием адсорбат-адсорбат и влиянием образовавшихся адсорбционных комплексов на соседние свободные места, то константа равновесия реакции образования локализованного адсорбционного комплекса может быть записана следующим образом:

$$K' = \frac{\alpha}{p(\alpha_{\infty} - \alpha)} = \frac{\theta}{p(1 - \theta)}. \quad (3.9)$$

На основании зависимостей (3.6)–(3.8) уравнению (3.9) можно придать следующие равноценные формы записи:

$$\theta = \frac{K'p}{1 + K'p}. \quad (3.10)$$

$$p = \frac{\theta}{K'(1 - \theta)}. \quad (3.11)$$

$$\alpha = \alpha_{\infty} \frac{K'p}{1 + K'p}. \quad (3.12)$$

$$a = a_{\infty} \frac{K'p}{1 + K'p}. \quad (3.13)$$

Уравнения (3.10)–(3.13) представляют собой различные формы записи уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра (уравнения Лэнгмюра). И. Лэнгмюр (Ленгмюр) (1885–1957, Нобелевская премия в 1932 г.), американский физико-химик, в 1909–1916 гг. исследовал адсорбцию газов на твердых поверхностях, уравнение выведено в 1917 г.

В области малых давлений, когда $K'p \ll 1$, получаем:

$$\theta = K'p;$$

$$\alpha = \alpha_{\infty} K'p;$$

$$a = a_{\infty} K'p.$$

Таким образом, в области малых давлений адсорбируемого компонента в газовой фазе уравнении изотермы адсорбции Лэнгмюра (в разной форме записи) переходят в уравнения изотермы

адсорбции Генри. Наиболее часто уравнение Лэнгмюра записывают в виде (3.13). Оно включает две константы, каждая из которых имеет четкий физический смысл: K' — константа равновесия адсорбционного комплекса, a_∞ — предельная адсорбция.

Возможен и кинетический подход к выводу уравнения Лэнгмюра. Скорость адсорбции вещества M (адсорбата) w_a пропорциональна свободной части поверхности адсорбента $A(1-\theta)$ и парциальному давлению адсорбируемого вещества в газовой (паровой) фазе, p :

$$w_a = k_a A(1-\theta) p, \quad (3.14)$$

где k_a — константа скорости процесса адсорбции.

В свою очередь, скорость обратного процесса, десорбции адсорбированного вещества, w_d пропорциональна произведению площади поверхности адсорбента на степень ее заполнения $A \cdot \theta$

$$w_d = k_d A \cdot \theta. \quad (3.15)$$

Здесь k_d — константа скорости десорбции. При равновесии скорости адсорбции и десорбции равны: $w_a = w_d$. Приравнивая правые части уравнений (3.14) и (3.15), получаем:

$$k_a \cdot A(1-\theta) p = k_d \cdot A \cdot \theta. \quad (3.16)$$

Обозначив отношение $k_a/k_d = K'$, преобразуем уравнение (3.16) к виду

$$K'(1-\theta) = \theta, \quad (3.17)$$

что соответствует уравнению (3.13) и другим формам его записи. Величина K' в учебной литературе иногда называется адсорбционный коэффициент и обозначается буквой b . Тогда уравнение Лэнгмюра записывается

$$\theta = \frac{bp}{1+bp}.$$

Мы будем пользоваться обозначением K' и называть эту величину в соответствии с ее термодинамическим смыслом константой адсорбционного равновесия.

Типичная кривая, выражающая зависимость $\theta = f(p)$, приведена на рис. 3.1. Как уже отмечалось, при малых давлениях и малой степе-

ни заполнения адсорбента справедлив закон Генри (уравнения (3.5), (3.6)). На рис. 3.1 «области Генри» отвечает участок ОА. Области полного заполнения активных центров адсорбента соответствует участок ВС.

Сделаем некоторые выводы. Основные положения, лежащие в основе адсорбционной модели Лэнгмюра, таковы:

- поверхность адсорбента однородна, т. е. теплота адсорбции одинакова на всех участках адсорбента,

- адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой, теплота адсорбции не зависит от присутствия других адсорбированных молекул,

- адсорбированные молекулы образуют слой толщиной в одну молекулу, на молекулах первого слоя дальнейшей адсорбции не происходит. Одно место на поверхности адсорбента может быть занято только одной молекулой.

Иными словами, модель Лэнгмюра, его уравнение описывают локализованную адсорбцию на однородной поверхности в отсутствие сил притяжения между молекулами адсорбата.

Еще раз отметим, в области малых значений произведения $K'p$ ($K'p \ll 1$) величины степени заполнения и адсорбции пропорциональны давлению адсорбируемого компонента в газовой фазе, т. е. уравнение Лэнгмюра переходит в уравнение Генри.

Уравнения (3.12) или (3.13) легко привести к линейному виду, например, такому:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} K'p} \quad (3.18)$$

или

$$\frac{\alpha}{p} = K' \alpha_{\infty} - K' \alpha. \quad (3.19)$$

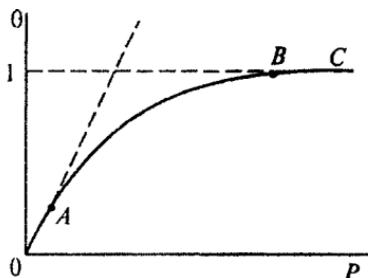


Рис. 3.1. Изотерма адсорбции Лэнгмюра

Это позволяет при графическом построении соответствующих зависимостей по отсекаемым на оси ординат отрезкам и наклонам прямых определить константы уравнения Лэнгмюра a_{∞} , α_{∞} , K' .

Величину a_{∞} , т. е. количество адсорбата (моль/г адсорбента), покрывающее поверхность адсорбента плотным монослоем, называют *емкостью монослоя*. Эта величина позволяет оценить удельную поверхность адсорбента ($A_{уд}$), если известна площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата в плотном монослое (ω)

$$A_{уд} = a_{\infty} \cdot N_A \cdot \omega. \quad (3.20)$$

Здесь N_A — число Авогадро (постоянная Авогадро), равное $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Зная величину удельной поверхности адсорбента, можно определить поверхностную концентрацию $\alpha = a/A_{уд}$ и заполнение поверхности, если α выражать числом молекул на единицу поверхности адсорбента.

Адсорбция из смеси газов. При адсорбции газов из их бинарной смеси протекают как бы две параллельные реакции взаимодействия компонентов А и Б со свободной поверхностью адсорбента по схеме Лэнгмюра:

молекула А в газе + свободное место на поверхности \rightleftharpoons адсорбционный комплекс А

молекула Б в газе + свободное место на поверхности \rightleftharpoons адсорбционный комплекс Б.

Уравнения равновесия для каждого из компонентов газовой смеси имеют вид, аналогичный уравнению (3.9):

$$K'_1 = \frac{\theta_1}{p_1(1-\theta_1-\theta_2)}; \quad (3.21)$$

$$K'_2 = \frac{\theta_2}{p_2(1-\theta_1-\theta_2)}, \quad (3.22)$$

где θ_1 и θ_2 — степени заполнения поверхности компонентами А и Б, а p_1 и p_2 — парциальные давления этих компонентов в газовой смеси. Величина $1 - \theta_1 - \theta_2$ выражает долю свободной поверхности при совместной адсорбции веществ А и Б. Из уравнений (3.21) и (3.22) следует, что

$$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{K'_1 p_1}{K'_2 p_2}, \quad (3.23)$$

т. е. величины заполнений поверхности компонентами газовой смеси относятся как произведения соответствующих констант равновесия для адсорбции индивидуальных компонентов на их парциальные давления в смеси. Из уравнений (3.21 и 3.23) получаем уравнение изотермы адсорбции компонента А из смеси:

$$\theta_1 = \frac{K'_1 p_1}{1 + K'_1 p_1 + K'_2 p_2}. \quad (3.24)$$

Аналогичным путем из уравнений (3.22) и (3.25) получаем для компонента Б

$$\theta_2 = \frac{K'_2 p_2}{1 + K'_2 p_1 + K'_2 p_2}. \quad (3.25)$$

Из приведенных зависимостей следует, что в бинарной газовой смеси адсорбция компонента увеличивается при повышении его парциального давления и уменьшается с повышением парциального давления другого компонента. Взаимное влияние компонентов на их адсорбцию из газовой фазы будет сказываться тем сильнее, чем выше значения K_1 и K_2 , т. е. при большей энергии адсорбции.

Уравнение (3.24) при $p_2 = 0$ и уравнение (3.25) при $p_1 = 0$ переходят в уравнение Лэнгмюра (3.10).

В случае адсорбции того или иного компонента из многокомпонентной смеси адсорбция i -го компонента (заполнение им поверхности) равна:

$$\theta_i = \frac{K'_i p_i}{1 + K'_1 p_1 + K'_2 p_2 + \dots + K'_i p_i + \dots}, \quad (3.26)$$

где p_1, p_2, \dots, p_i — парциальные давления компонентов в смеси, а K'_1, K'_2, \dots, K'_i — соответствующие константы равновесия для адсорбции индивидуальных компонентов.

Полимолекулярная адсорбция паров. Как уже отмечалось, уравнение Лэнгмюра в той или иной форме можно использовать для

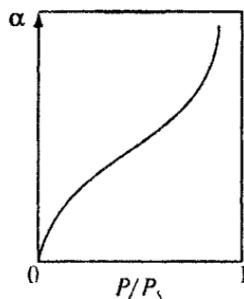


Рис. 3.2. Изотерма полимолекулярной адсорбции, осложненной капиллярной конденсацией

описания изотермы адсорбции только при условии, что адсорбция сопровождается образованием мономолекулярного слоя. Для адсорбции из газовой фазы это условие достаточно строго выполняется при хемсорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и при температурах выше критической в отсутствие конденсации на поверхности адсорбента.

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию и влияние поверхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Эта возможность реализуется, когда газы и пары адсорбируются при температурах ниже критической. В этом случае на поверхности адсорбента могут образоваться полимолекулярные слои вещества. Если в области образования мономолекулярного слоя величина адсорбции замедляет свой рост по мере увеличения давления, то в области давлений, близкой к давлению насыщенного пара, она начинает резко возрастать. Происходит вынужденная конденсация пара под действием поверхностных сил. Это явление получило название «капиллярная конденсация». Типичная изотерма адсорбции, осложненная капиллярной конденсацией, приведена на рис. 3.2. Еще раз подчеркнем, что явление капиллярной конденсации наблюдается только в области давлений, близких к давлению насыщенного пара адсорбируемого вещества. Тем не менее, рассматривая сорбционный процесс в целом, следует помнить о возможности конденсации пара в тонкопористых телах, к которым относится большинство применяемых на практике адсорбентов.

Подробный анализ процессов многослойной адсорбции не входит в наши задачи, рассмотрим только основные положения. Они заключаются в следующем:

- адсорбция многослойная,

— первый слой адсорбата образуется в результате действия вандер-ваальсовых сил между адсорбентом и адсорбатом, последующие слои связаны с образованием адсорбционных комплексов между молекулами адсорбата (рис. 3.3). Процесс адсорбции в первом приближении можно представить как серию последовательных квазихимических реакций:

пар + свободная поверхность \rightleftharpoons единичные комплексы

пар + единичные комплексы \rightleftharpoons двойные комплексы

пар + двойные комплексы \rightleftharpoons тройные комплексы и т. д.

Обозначим θ' , θ'' , θ''' , ... — доли поверхности, покрытые единичными, двойными, тройными и т. д. комплексами. Общая величина адсорбции с учетом кратности каждого из комплексов:

$$a = a_{\infty} (\theta' + 2\theta'' + 3\theta''' + \dots), \quad (3.27)$$

где a_{∞} — емкость одного плотного слоя. Выражения для констант равновесия соответствующих реакций имеют вид:

$$K' = \frac{\theta'}{p\theta_0}, \quad K'' = \frac{\theta''}{p\theta'}, \quad K''' = \frac{\theta'''}{p\theta''}. \quad (3.28)$$

На основании этих исходных предпосылок Брунауэр, Эммет и Теллер вывели уравнение полимолекулярной адсорбции пара (сокращенно называемое БЭТ — по первым буквам фамилий ученых). Полный вывод уравнения БЭТ содержится, в частности, в учебнике Я. И. Герасимова с соавторами [3]. Уравнение имеет вид:

$$a = \frac{a_{\infty} \cdot C \cdot p / p_0}{(1 - p / p_0) [1 + (C - 1) p / p_0]}, \quad (3.29)$$

где C — постоянная для данной адсорбционной системы величина, непосредственно связанная с термодинамическими характе-

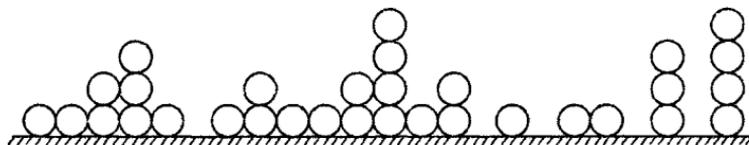


Рис. 3.3. Схема полимолекулярной адсорбции, принятая в модели Брунауэра, Эмметта и Теллера

ристиками процесса адсорбции (теплотой адсорбции и изменением энтропии при адсорбции), p_0 — давление насыщенного пара адсорбата. При $C \gg 1$ и малых значениях p уравнение БЭТ переходит в уравнение Лэнгмюра.

Уравнение (3.29) находит до сих пор широкое применение прежде всего для экспериментального определения удельной поверхности твердых тел, включая адсорбенты и катализаторы. Адсорбционный метод является лучшим способом определения величины реальной поверхности порошков и внутренней поверхности пористых твердых тел, если поры являются открытыми и доступными для молекул адсорбата.

Модель адсорбции БЭТ имеет, однако, ряд ограничений [18]:

- не принимается во внимание энергетическая неоднородность поверхности, что особенно проявляется при очень малых значениях давления пара. Нижний предел применимости модели ограничен условием $p > 0,05p_0$,

- в области высоких значений p основная модель БЭТ (без учета капиллярной конденсации) неприменима при $p/p_0 > 0,3$. Таким образом, модель БЭТ пригодна лишь в области $0,05 > p/p_0 > 0,3$,

- в модели БЭТ используется представление о вынужденной конденсации пара под действием поверхностных сил при полимолекулярной адсорбции. Поэтому модель БЭТ следует использовать только для адсорбции паров, для газов эта модель неприменима,

- как и в модели Лэнгмюра в модели БЭТ не учитывается взаимодействие адсорбированных молекул друг с другом,

- модель БЭТ предполагает постоянство площади, приходящейся на молекулу в поверхностном слое, и не учитываем возможных изменений агрегатного состояния поверхностного слоя.

Более подробное рассмотрение уравнений изотерм адсорбции содержится в учебнике Д. А. Фридрихсберга [18].

Термодинамические характеристики процесса адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах. При постоянных p и T процесс адсорбции протекает самопроизвольно и поэтому сопровождается убылью энергии Гиббса, $\Delta G < 0$. Энтропия системы адсорбент-адсорбат при адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах уменьшается поскольку происходит определенное упорядочение в си-

стеме, уменьшается свобода перемещения адсорбированных молекул, $\Delta S < 0$. Из соотношения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ следует, что в этих условиях $\Delta H < 0$, т. е. процесс адсорбции является экзотермическим, адсорбция сопровождается выделением тепла, что и подтверждается экспериментально.

Если процесс адсорбции описывается уравнениями Генри или Лэнгмюра, т. е. константы равновесия не зависят от степени заполнения поверхности адсорбента, то стандартная энергия Гиббса, характеризующая процесс адсорбции, может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K. \quad (3.31)$$

Если в уравнении (3.31) K является константой Генри, то величина ΔG_T° характеризует процесс перехода адсорбата из стандартного состояния в объеме газовой (паровой) фазы в стандартное состояние на поверхности адсорбента. Если речь идет о константе уравнения Лэнгмюра (K'), то величина ΔG_T° , рассчитанная по уравнению, аналогичному (3.31), характеризует химическое средство между адсорбатом и локализованным адсорбционным комплексом.

В обоих случаях энтальпия процесса адсорбции ΔH_T° может быть определена с помощью уравнения изобары Вант-Гоффа:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}. \quad (3.32)$$

Соответственно стандартное изменение энтропии в процессе адсорбции может быть рассчитано из соотношения:

$$\Delta S_T^\circ = \frac{\Delta H_T^\circ - \Delta G_T^\circ}{T}. \quad (3.33)$$

Поскольку уравнение Лэнгмюра описывает мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности, то количество тепла, выделившееся при адсорбции одного моля вещества (адсорбата), не зависит от степени заполнения поверхности.

Более сложно обстоит вопрос с расчетом термодинамических функций, характеризующих процесс полимолекулярной адсорб-

ции, описываемый уравнением БЭТ. Как мы уже упоминали, величина постоянной C , входящей в уравнение (3.29) связана с термодинамическими характеристиками процесса адсорбции. В соответствии с механизмом этого процесса, принятым в модели БЭТ, постоянная C равна отношению констант равновесия адсорбции (мономолекулярной) и конденсации пара, что позволяет применить для характеристики процесса полимолекулярной адсорбции уравнения вида (3.31) и (3.32):

$$\left(\Delta G_T^\circ\right)_C = -RT \ln C = -RT \ln(K / K_{\text{конд}}). \quad (3.34)$$

$$\left(\Delta H_T^\circ\right)_C = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P - RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_{\text{конд}}}{\partial T}\right)_P. \quad (3.35)$$

В уравнении (3.35) первый член правой части отражает полную стандартную энтальпию адсорбции, а второй — энтальпию конденсации. Таким образом $\left(\Delta H_T^\circ\right)_C$ соответствует стандартной энтальпии «чистой» адсорбции, представляющей собой результат взаимодействия сконденсированного пара жидкости с поверхностью адсорбента. Этот же процесс характеризует величина $\left(\Delta G_T^\circ\right)_C$, рассчитываемая с помощью уравнения (3.34).

3.2. Адсорбция на жидких поверхностях.

Поверхностно-активные вещества

Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Для количественной оценки разнообразных процессов адсорбции в основном применяются два подхода. Один из них, употреблявшийся в предыдущем разделе при рассмотрении адсорбции газов и паров на твердых адсорбентах, сводится к измерению массы адсорбата (в молях или в граммах), приходящейся на единицу площади или единицу массы адсорбента (принятое обозначение величины адсорбции a_i). Другой подход заключается в определении избытка адсорбируемого вещества в поверхностном слое по сравнению с его содержанием в таком же объеме фазы вне пределов поверхно-

стного слоя. Этот избыток адсорбата также относится к единице площади поверхности или единице массы адсорбента (общепринятое обозначение Γ_i , гиббсовская адсорбция).

Из уравнений (1.20) и (1.23) следует, что при постоянной температуре для единицы поверхности

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (3.36)$$

Это уравнение носит название фундаментального *адсорбционного уравнения Гиббса*. В нем единицы величины гиббсовской адсорбции определяются единицами, принятыми для химического потенциала. Если потенциал отнесен к молю вещества, то величина гиббсовской адсорбции выражается в молях на единицу площади.

Адсорбционное уравнение Гиббса записано для многокомпонентных систем и является термодинамически строгой зависимостью. Для того, чтобы оценить влияние адсорбции отдельного компонента на величину поверхностного натяжения, представим уравнение (3.36) в следующем виде:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\mu_i}\right)_j = -\Gamma_i. \quad (3.37)$$

Подстрочный символ j условно обозначает постоянство величин химических потенциалов всех других компонентов, кроме i -го.

Поскольку для растворов, близких к идеальным, $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$, $d\mu_i = RT d \ln c_i$, получаем

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c_i}\right)_j = \Gamma_i RT. \quad (3.38)$$

Для гиббсовской адсорбции это выражение принимает вид

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial \ln c_i} \right)_j = -\frac{c_i}{RT} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_i} \right)_j. \quad (3.39)$$

Уравнение (3.39) можно получить из уравнения (3.38) и другим путем, записав его для системы, включающей в жидкой фазе только растворитель I и растворенное вещества 2:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2.$$

В разбавленном растворе адсорбция растворителя очень мала, а его химический потенциал незначительно изменяется при из-

менении концентрации растворенного вещества, т. е. величину $d\mu_1$ можно принять равной нулю, $d\mu_1 = 0$. Поэтому для разбавленного раствора справедливы зависимости:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 = \Gamma_2 RT d \ln c_2 = \Gamma_2 RT \left(\frac{dc_2}{c_2} \right). \quad (3.40)$$

Если в растворе наблюдаются отклонения от идеального поведения, то в уравнении (3.40) и последующих выражениях следует пользоваться активностью i -го компонента, которая равна произведению $c_i \gamma_i$.

Таким образом, для разбавленного раствора неэлектролита, в котором коэффициент активности растворенного вещества близок к единице ($\gamma_i = 1$), получаем широко распространенную форму уравнения Гиббса в виде:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right). \quad (3.41)$$

Для растворов электролитов необходимо учитывать их диссоциацию, пользоваться средней ионной концентрацией и, если это нужно, вводить в соответствующее уравнение средний коэффициент активности ионов.

Если адсорбция происходит из газовой фазы, то принимая во внимание зависимость $p = cRT$, получаем

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial p} \right). \quad (3.42)$$

Уравнения (3.41) и (3.42) показывают, что размерность гиббсовской адсорбции не зависит от того, в каких единицах выражены концентрация или парциальное давление адсорбируемого компонента, а зависит от того, в каких единицах берется универсальная газовая постоянная R . Так как R всегда относят к молю вещества, а σ — к единице площади, то и гиббсовская адсорбция всегда выражается в молях на единицу площади. Если величина σ выражена в Дж·м⁻², то R следует принимать равной 8,3144 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Поверхностно-активные вещества. В адсорбционном уравнении Гиббса (3.41) влияние природы адсорбируемого вещества на вели-

чину его адсорбции отражает производная от поверхностной энергии (поверхностного натяжения) по концентрации (активности) этого вещества в растворе или в газовой фазе ($\partial\sigma/\partial c$, $\partial\sigma/\partial p$). Таким образом, эта производная может служить характеристикой поведения веществ при адсорбции. Чтобы исключить влияние концентрации (давления) на эту производную и придать ей вид характеристической для данного адсорбируемого вещества величины, берут ее предельное значение при $c \rightarrow 0$. По предложению известного российского ученого в области поверхностных явлений П.А. Ребиндера (1898–1972) эта величина названа *поверхностной активностью g*:

$$g = -(\partial\sigma/\partial c)_{c \rightarrow 0}. \quad (3.43)$$

При положительной адсорбции величина $\partial\sigma/\partial c$ отрицательна. Чтобы знаки поверхностной активности и гиббсовской адсорбции совпадали, в уравнении (3.43) перед производной ставят знак минус.

Поверхностная активность, как и гиббсовская адсорбция, может быть как положительной, так и отрицательной. Если с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение на границе раздела фаз понижается, то вещество называют *поверхностно-активным*. Для таких веществ:

$$g > 0, \quad \partial\sigma/\partial c < 0, \quad \Gamma > 0.$$

П.А. Ребиндер [19] дает такое определение *поверхностно-активных веществ (ПАВ)*: «Поверхностно-активными веществами называются вещества, положительно адсорбирующиеся на данной поверхности раздела двух фаз, т. е. образующие на ней адсорбционный слой — пограничный слой с повышенной концентрацией. В случае обратимой адсорбции, т. е. термодинамического равновесия, это всегда связано в соответствии с известным принципом Гиббса с понижением свободной энергии, сосредоточенной на единицу площади поверхностного слоя, т. е. поверхностного межфазного натяжения σ ».

Вещества, повышающие поверхностное натяжение на границе раздела фаз с увеличением концентрации, называют *поверхностно-инактивными*. Для них:

$$g < 0, \quad \partial\sigma / \partial c > 0, \quad \Gamma < 0.$$

Отрицательная гиббсовская адсорбция означает, что концентрация адсорбируемого вещества в объеме больше, чем в поверхностном слое.

Термин «поверхностно-активные вещества» (ПАВ), как правило, применяют к специфическим веществам, обладающим очень большой поверхностной активностью по отношению к воде, что является следствием их особого строения. Основную массу наиболее эффективных ПАВ составляют органические соединения, молекулы которых имеют как полярную группу (ОН, СООН, NH₂ и др.), так и неполярный углеводородный радикал (дифильные молекулы). При растворении в воде таких веществ взаимодействие между молекулами воды в объеме раствора больше, чем взаимодействие молекул органических веществ с водой. Это приводит к преимущественному «выталкиванию» органических веществ на

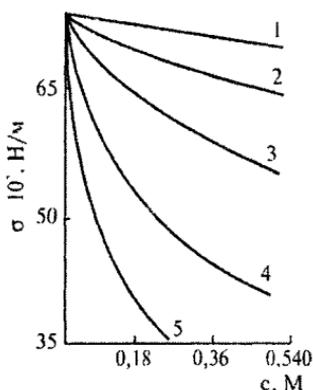


Рис. 3.4. Семейство изотерм поверхностного натяжения для гомологического ряда ПАВ — органических кислот: 1 — муравьиная, 2 — уксусная, 3 — пропионовая, 4 — масляная, 5 — изовалериановая

поверхность, т. е. к их положительной адсорбции. Вследствие накопления на поверхности этих веществ, молекулярное взаимодействие в поверхностном слое уменьшается и поверхностное натяжение с ростом концентрации ПАВ в объеме раствора уменьшается.

При исследовании поверхностной активности органических соединений, входящих в различные гомологические ряды, было установлено четкое изменение величины g в каждом из рядов кислот, спиртов, аминов и других соединений. Как видно из рис. 3.4 поверхностная активность возрастает по мере увеличения длины цепи.

На основании большого экспериментального материала в конце XIX века французский химик П.Э. Дюкло (1840–1904) и немецкий физико-химик И.

Траубе (1860–1943) сформулировали правило (обычно называемое правилом Траубе): *поверхностная активность увеличивается в 3–3,5 раза по мере удлинения углеводородной цепи на одно звено.*

Поверхностно-активные вещества могут накапливаться на поверхности воды в больших количествах, покрывая поверхность. При этом поверхностное натяжение может сильно снижаться, а концентрация поверхностно-активного вещества может достигнуть предельного значения, соответствующего плотной упаковке его молекул в поверхностном слое, при которой полярные группы обращены к воде, а неполярные углеводородные радикалы расположены преимущественно вертикально, образуя так называемый «частокол Лэнгмюра» (рис. 3.5). Схематическую дифильную молекулу ПАВ обычно изображают в виде кружка (полярная группа) и черточки, вытянутого прямоугольника или ломаной линии

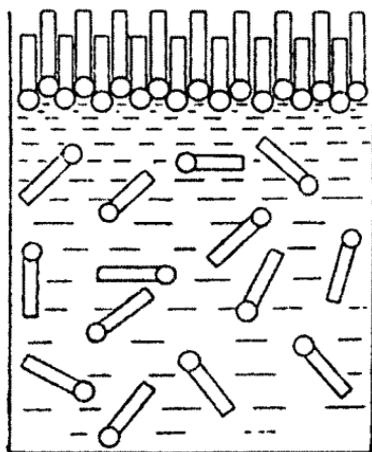


Рис. 3.5. Схема «частокола Лэнгмюра» при адсорбции на поверхности водный раствор-пар молекул поверхностно-активного вещества из водного раствора

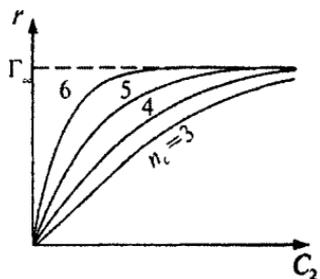


Рис. 3.6. Семейство изотерм адсорбции на границе раствор-газ для гомологического ряда ПАВ с различным числом звеньев в углеродной цепи (n_c): 3 — пропионовая кислота, 4 — масляная кислота, 5 — изовалериановая кислота, 6 — капроновая кислота

(неполярный радикал). Существование мономолекулярного слоя (рис. 3.5), обладающего плотнейшей «упаковкой» на поверхности жидкости, хорошо согласуется с фактом постоянства Γ_∞ для всех членов гомологического ряда по мере роста концентрации ПАВ (рис. 3.6).

Следует отметить, что в 1908 г. польский физико-химик Б. Шишковский (1873—1931) эмпирическим путем получил зависимость, известную как *уравнение Шишковского*:

$$\sigma = \sigma_0 - B \ln(1 + Kc_2).$$

В нем σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя, c_2 — концентрация растворенного вещества, B и K — постоянные величины при заданной температуре. Шишковский установил, что значения B в пределах того или иного гомологического ряда остаются постоянными, а величина K

увеличивается в 3—3,5 раза.

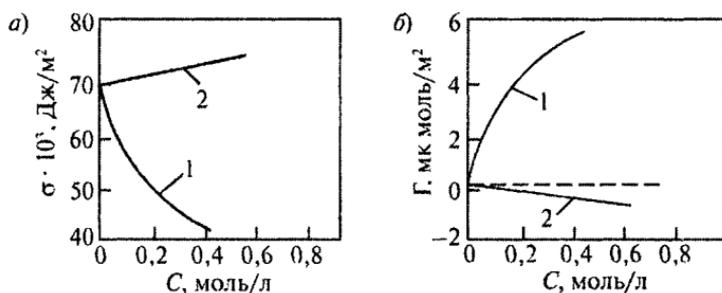


Рис. 3.7. Зависимость поверхностного натяжения (а) и гиббсовской адсорбции (б) от концентрации водного раствора поверхностно-активного и поверхностно-инактивного вещества: 1 — додециламин, 2 — сульфат натрия

Если в воде растворены неорганические соли, например, сильные электролиты, то взаимодействие их ионов с водой больше, чем взаимодействие между молекулами воды. Поэтому ионы преимущественно распределяются в объеме раствора. В этом случае $\Gamma_2 < 0$, $\partial\sigma / \partial c_2 > 0$. Поверхностное натяжение растворителя несколько повышается, отрицательная адсорбция также мала.

Типичные кривые, иллюстрирующие зависимость поверхностного натяжения и гиббсовской адсорбции при введении в воду поверхностно-активного (додециламин) и поверхностно-инактивного (сульфат натрия) вещества приведены на рис. 3.7.

3.3. Адсорбция из растворов на твердых поверхностях

Адсорбционные явления, наблюдаемые в растворах неэлектролитов при контакте их с твердыми адсорбентами, в значительной степени определяются концентрацией адсорбата в жидкой фазе. При низких его концентрациях адсорбция в таких системах очень напоминает адсорбцию из газовой фазы, однако при высоких концентрациях адсорбата-неэлектролита становится заметной роль растворителя.

Адсорбция из растворов на твердых адсорбентах находит широчайшее применение в технологической практике, является основой жидкостной хроматографии, в которой раствор пропускается через фиксированный слой адсорбирующего материала [20, 21].

Адсорбция неэлектролитов из разбавленных растворов. При рассмотрении адсорбции неэлектролитов из растворов, в которых концентрация адсорбирующихся молекул мала, возможны два подхода. Первый из них предполагает, что адсорбция ограничена монослоем, непосредственно прилегающим к поверхности, а последующие слои фактически представляют собой раствор с той же концентрацией неэлектролита, что и в объеме раствора. Эта картина напоминает хемсорбцию (хемсорбцию) газов и предполагается, что силы взаимодействия между адсорбентом и растворенным неэлектролитом быстро ослабевают с увеличением расстояния. Однако в отличие от хемсорбции газов тепловой эффект адсорбции неэлектролита из раствора обычно довольно мал и сопоставим скорее с энтальпией растворения, чем с энергией химического взаимодействия.

Другой подход предполагает, что адсорбция связана с образованием довольно толстого полимолекулярного слоя, находящегося в медленно убывающем потенциальном поле, образованном поверхностью адсорбента. Примерно то же наблюдается при физической адсорбции паров, образующих полимолекулярный слой при давлениях, близких к давлению насыщенных паров. Справедливость того и другого подходов находит экспериментальные подтверждения. Для простейшего описания процесса естественно более подходит монослойная модель, которая ведет к уравнению изотермы адсорбции Лэнгмюра. Напомним, что эта модель предполагает наличие на поверхности адсорбента определенного числа центров адсорбции. Все адсорбированные частицы взаимодействуют только с центрами адсорбции и не взаимодействуют друг с другом. Применительно к адсорбции из растворов необходимо внести в модель некоторые дополнения.

Адсорбция, как и ранее, ограничивается мономолекулярным слоем, но этот слой удобнее рассматривать как идеальный двухмерный раствор адсорбированных молекул растворителя и растворенного вещества. Адсорбционные центры заняты либо молекулами растворителя, либо молекулами растворенного вещества. Возможно только перераспределение компонентов раствора между объемной фазой и поверхностным слоем. Обмен одного компонента раствора (растворителя) в объеме или в поверхностном слое на другого (растворенное вещество) можно представить как квазихимическую обменную реакцию:

молекула растворенного вещества в объеме + адсорбированная молекула растворителя \rightleftharpoons молекула растворителя в объеме + адсорбированная молекула растворенного вещества.

Обозначим растворитель как компонент 1, а растворенное вещество — компонент 2 и используем для выражения их концентрации молярные доли: в объеме раствора x_1 и x_2 , в поверхностном слое x_1^a и x_2^a .

Константу записанного равновесия можно представить следующим образом:

$$K_a = \frac{x_1 x_2^a \gamma_1 \gamma_2^a}{x_1^a x_2 \gamma_1^a \gamma_2} = K_x K_\gamma, \quad (3.44)$$

где γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности компонентов раствора в объемной фазе, γ_1^a и γ_2^a — коэффициенты активности адсорбированных молекул в поверхностном слое. В этом же уравнении K_x — концентрационное отношение (концентрационная константа обмена), K_γ — отношение коэффициентов активности (коэффициент, учитывающий изменения коэффициентов активности компонентов с изменением состава раствора).

Если не принимать во внимание величину K_γ , считая, что объемная фаза представляет собой разбавленный раствор, а в поверхностном слое можно не учитывать взаимодействие адсорбированных молекул друг с другом (поверхностная фаза рассматривается как идеальная двухмерная система), то выражение для константы равновесия можно записать так:

$$K = K_a = K_x = \frac{x_2^a (1 - x_2)}{(1 - x_2^a) x_2}.$$

Из этого уравнения следует:

$$x_2^a = \frac{Kx_2}{1 + (K - 1)x_2}. \quad (3.45)$$

Уравнение (3.45) носит название общего уравнения изотермы адсорбции из бинарных растворов с учетом реакции обмена. Еще раз отметим, что термодинамическая константа, описывающая приведенное выше равновесие, K_a , равна K только в том случае, если $K_\gamma = 1$. Если $K \gg 0$, то при любом значении K в знаменателе уравнения (3.45) можно пренебречь произведением $(K - 1)x_2$ и тогда изотерма приобретает вид закона Генри

$$x_2^a = Kx_2. \quad (3.46)$$

Адсорбция двойных систем неэлектролитов с широкой областью изменения состава. При рассмотрении адсорбции двойных систем неэлектролитов, состав которых изменяется в широком диапазоне, определения «растворенное вещество» и «растворитель» не имеют смысла. Тем не менее, если в широком интервале составов жидкой фазы коэффициенты активности компонен-

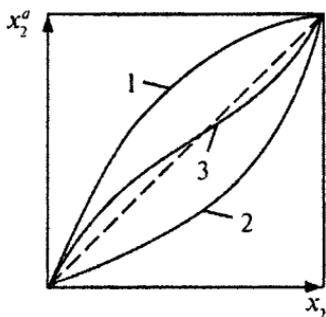


Рис. 3.8. Схематическое изображение изотерм адсорбции из бинарного раствора в соответствии с уравнением (3.45): 1 — $K > 1$, 2 — $K < 1$, 3 — иллюстрация адсорбционной азеотропии. Пунктир — $K = 1$

тов близки к единице, т. е. раствор по своему термодинамическому поведению близок к идеальному, уравнение (3.45) сохраняет свое значение. Рассмотрим возможную форму изотерм адсорбции $x_2^a = f(x_2)$ при различных значениях K .

При $K = 1$ содержания каждого из компонентов в объеме и в поверхностном слое, выраженные в молярных долях, будут одинаковы:

$$x_2^a = x_2, \quad x_1 + x_2 = 1,$$

$$x_1^a + x_2^a = 1, \quad x_1^a = x_1.$$

Графически это выражается в виде диагонали квадрата (рис. 3.8, пунктир). При $K > 1$ изотерма адсорбции располагается выше диагонали (рис. 3.8, кривая 1), при $K < 1$ — ниже диагонали (рис. 3.8, кривая 2).

Если константа K мало отличается от единицы, т. е. величины сродства компонентов к адсорбенту близки, концентрационная зависимость изотермы адсорбции может иметь сложную форму (рис. 3.8, кривая 3). Величина $(K - 1)$ изменяет знак при изменении состава раствора. В случае, представленном на рис. 3.8, при малых концентрациях изотерма адсорбции проходит выше диагонали, а при больших — ниже ее, пересекая диагональ при составе, соответствующем значению $K = 1$.

Селективность адсорбции из растворов. Селективность адсорбции характеризуют *коэффициентом разделения* — отношением коэффициентов распределения разделяемых компонентов. Если коэффициент распределения для каждого из компонентов выразить отношением поверхностной концентрации к объемной концентрации c_i^a / c_i , то для двухкомпонентной системы коэффициент разделения компонентов 1 и 2 будет равен:

$$\beta = \left(\frac{c_1^a}{c_1} \right) : \left(\frac{c_2^a}{c_2} \right) = \frac{c_1^a c_2}{c_1 c_2^a}. \quad (3.47)$$

Коэффициент разделения показывает во сколько раз отношение величин адсорбции разделяемых компонентов больше отношения их равновесных концентраций в объеме раствора. Коэффициенты разделения, как и коэффициенты распределения не зависят от соотношения между количествами адсорбента и раствора и поэтому не могут характеризовать распределение массы вещества между этими двумя фазами. Распределение массы вещества характеризуется *степенью извлечения* и *степенью разделения*. Степень извлечения есть отношение количества вещества в одной из равновесных фаз (в объеме раствора или в поверхностном слое) к общему его количеству. Таким образом, степень извлечения может относиться или к фазе, в которую переходит вещество, или к фазе, из которой извлекается вещество. Степень извлечения выражается в долях или в процентах.

Степень разделения также может относиться к той или другой фазе, она определяется отношением степеней извлечения разделяемых веществ.

Важнейшим фактором, влияющим на селективность адсорбции, является сродство компонентов к поверхности адсорбента и к растворителю. Еще раз отметим, что селективность определяется отношением коэффициентов распределения разделяемых компонентов, а коэффициент распределения каждого из компонентов зависит от сродства компонента к адсорбенту, к растворителю и от соотношения коэффициентов активности компонента в объеме и в поверхностном слое. Из двух компонентов, находящихся в растворе, преимущественно будет адсорбироваться тот, который имеет большее сродство к адсорбенту и меньшее — к растворителю. Некоторое влияние могут оказывать коэффициенты активности, зависящие от концентрации того или иного компонента.

Сродство к адсорбату определяется свойствами адсорбента и адсорбата. Степень влияния адсорбента на величину адсорбции определяется химической природой его поверхности и размером

пор. Поверхность адсорбента может содержать функциональные группы, способные к специфическому взаимодействию с адсорбатом, образованию водородных связей, диполь-дипольному взаимодействию и др. Вещества, более склонные к таким взаимодействиям, будут лучше адсорбироваться.

На избирательность адсорбции из растворов существенное влияние оказывает температура. Так как энтальпия смачивания отрицательна, сродство адсорбата к адсорбенту уменьшается с ростом температуры, причем в бинарных растворах оно сильнее уменьшается для компонента, у которого больше отрицательная энтальпия смачивания (при адсорбции индивидуального вещества). Таким образом, при повышении температуры происходит выравнивание констант адсорбции компонентов и приближение константы обмена к единице. На закономерности процесса адсорбции может влиять также изменение растворимости того или иного компонента при повышении температуры.

Адсорбция электролитов. Ионы в растворе являются носителями электрического заряда, поэтому адсорбция ионов (переход из объемной фазы в поверхностный слой) сопровождается перераспределением зарядов и возникновением электрического поля в области поверхностного слоя. Например, переход катионов из объемной фазы на границу с твердой приводит к тому, что последняя заряжается положительно, жидкая — отрицательно. В поверхностном слое возникает двойной электрический слой зарядов, подобный конденсатору с двумя заряженными обкладками. Адсорбция ионов неразрывно связана с образованием двойного электрического слоя. Эти вопросы подробно рассматриваются в курсах теоретической электрохимии и в рамки данного пособия не входят.

3.4. Углеродные адсорбенты, их синтез и свойства

Пористые углеродные материалы используются человечеством уже несколько столетий. Первоначально их получали термической обработкой древесины, затем — каменного угля. В настоящее время их производят почти из всех видов углеродсодержащего сырья: древесины, целлюлозы, каменных и бурых углей, торфа, нефтяного и каменноугольного пеков, синтетических полимер-

ных материалов, жидких и газообразных углеводородов, различных органических отходов. Как указывается в работе [22], современное мировое производство пористых углеродных материалов приближается к одному миллиону тонн в год.

Углеродные адсорбенты (сорбенты) используют в различной форме: в виде порошка с размером частиц до 0,8 мм (наиболее часто), гранул более крупного размера, блоков различной формы и величины, пленок, волокон тканей. Пористый углеродный материал построен подобно графиту с чередованием упорядоченных и неупорядоченных областей из шестичленных углеродных колец — *гексагонов* [23]. В отличие от графита в этом материале имеется свободное пористое пространство, представляющее собой трехмерный лабиринт из взаимосвязанных расширений и сужений различного размера и формы. Различают *микропоры* (размер ≤ 2 нм), *мезопоры* (размер в диапазоне от 2 до 50 нм), *макропоры* (размер свыше 50 нм). В свою очередь, среди микропор выделяют *супермикропоры* в диапазоне 0,7–2 нм и *ультрамикропоры* с размером менее 0,6–0,7 нм.

Способность пористых углеродных материалов к адсорбции различных молекул определяется строением их поверхности, природой и концентрацией поверхностных реакционных групп. В качестве последних, как правило, выступают поверхностные кислородсодержащие группы, образующиеся в результате окислительной обработки поверхности углеродного материала.

По состоянию на конец XX века из древесины производилось около 36 % углеродных сорбентов, из каменных углей — 28 %, из бурых углей — 14 %, из торфа — 10 %, из скорлупы кокосовых орехов — около 10 %. Основной метод переработки твердого органического сырья — пиролиз (разложение в интервале температур 650–1000 °С). В ходе этого процесса наряду с удалением газообразных и жидких компонентов в объеме твердого материала образуются так называемые *графены*, состоящие из плоских полиядерных молекул с двухмерной упорядоченностью атомов углерода. С повышением температуры образуются кластеры из параллельно уложенных графенов, размер и степень структурной упорядоченности которых возрастают с температурой обработки: сначала

образуются разупорядоченные протяженные пачки слоев из графеновых кластеров и затем формируется упорядоченная структура графита [22, 23].

Углеродные материалы, получаемые пиролизом твердого сырья, как правило, обладают слаборазвитой пористой структурой и невысокой адсорбционной способностью. Для повышения качества углеродных сорбентов их дополнительно подвергают выдержке в присутствии паров воды и CO_2 при повышенной температуре. В результате такого процесса активации возрастают объем пор, удельная поверхность сорбента, меняется соотношение между объемами микро-, мезо- и макропор.

Пористые углеродные волокна получают пиролизом растительной целлюлозы и синтетических полимерных волокон. Активированные углеродные волокна имеют хорошо развитую систему микропор и высокую удельную поверхность.

В середине 80-х годов XX века группой английских и американских ученых был открыт класс многоатомных молекул углерода C_n , где $n \geq 60$. При исследовании масс-спектров паров графита, полученных при лазерном облучении твердого графита, были обнаружены пики, соответствующие массам 720 и 740. Преимущественно были получены молекулы C_{60} , наряду с ними образовывались молекулы C_{70} , C_{76} , C_{84} и т.д. Все эти молекулы имеют форму замкнутой поверхности, на которой располагаются атомы углерода. Так, структура наиболее распространенного представителя этого класса — C_{60} состоит из 20 правильных шестиугольников (гексагонов) и 12 правильных пятиугольников (пентагонов) (рис. 3.9). Весь этот класс многоатомных молекул углерода получил название *фуллеренов* (по фамилии архитектора Бакминстера Фуллера, сконструировавшего купол павильона США на выставке в Монреале в 1967 г. в виде сочлененных пентагонов и гексагонов).

В 1990 г. ученым удалось синтезировать твердый фуллерен в виде микрокристаллов и с помощью органических растворителей отделить его от массы аморфного углерода. В 1992 г. выяснилось, что существуют и природные фуллерены, их обнаружили в природном минерале — шунгите.

В противоположность известным графиту и алмазу, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, фуллерены имеют молекулярную структуру. Элементом структуры фуллеренов является не атом, а молекула, представляющая собой замкнутую поверхность, имеющую форму сферы или сфероида (рис. 3.9). Основным элементом структуры фуллеренов является шестиугольник, в вершинах которого расположены атомы углерода. Подобные шестиугольники характерны также для графита. Наиболее эффективным способом получения фуллеренов является термическое разложение слоистой структуры графита на малые фрагменты, из которых происходит формирование C_{60} и других замкнутых молекул фуллеренов.

Таким образом, структурные элементы фуллеренов подобны структурным элементам графита. Плоская сетка шестиугольников (в случае графита) свернута и сшита в замкнутую сферу или сфероид. При этом часть шестиугольников преобразуется в пятиугольники.

В 1991 г. в Японии были открыты углеродные нанотрубки. Это гипотетические свертки достаточно длинных полос различной конфигурации, вырезанных из графитового листа. Получаемый при этом объект является протяженной цилиндрической структурой, поверхность которой образована шестичленными углеродными циклами. Нанотрубка может с формальной точки зрения

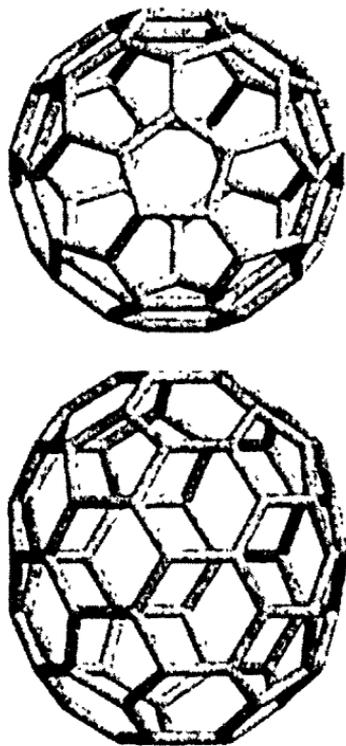


Рис. 3.9. Структура фуллерена C_{60} (вверху) и C_{70} (внизу)

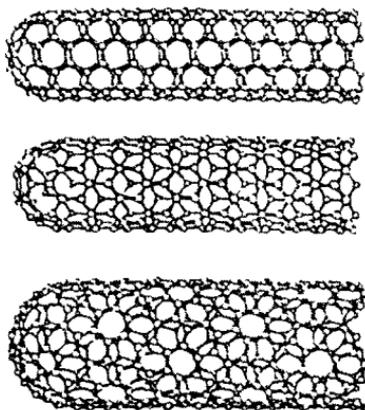


Рис. 3.10. Примеры возможных структур нанотрубок

углеродных материалов с уникальными свойствами для различных областей применения [22].

рассматриваться как фуллерен, если ее концы замкнуты двумя «шапками», содержащими необходимые для замыкания 12 пятиугольных граней. В этом случае нанотрубка называется замкнутой. Чаще рассматриваются открытые нанотрубки. Примеры нанотрубок приведены на рис. 3.10. Состояние исследований фуллеренов и их производных к началу XXI века рассмотрено в учебном пособии [24]. Можно предполагать, что в будущем на основе фуллеренов, нанотрубок и их различных комбинаций возможен синтез пористых

Глава 4

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

4.1. Основные понятия и определения.

Классификация дисперсных систем

Дисперсными называют системы, в которых хотя бы одна из фаз находится в сильно измельченном (дисперсном) состоянии. Вещество, находящееся в состоянии сильного измельчения, называется *дисперсной фазой*, а среда, в которой размещена дисперсная фаза, — *дисперсионной средой*. В отличие от истинных растворов дисперсные системы гетерогенны. Они включают дисперсионную среду и одну или несколько дисперсных фаз. Дисперсные фазы могут иметь малые размеры в одном, двух или трех измерениях. Если все частицы имеют одинаковый размер, то системы называют *монодисперсными*. При различающихся размерах частиц — *полидисперсными*. Степень раздробленности дисперсной фазы может характеризоваться либо *линейным размером частиц* (некоторым эффективным или средним радиусом), либо *дисперсностью D* , либо *удельной поверхностью $A_{уд}$* . Дисперсность представляет собой отношение суммарной поверхности раздела дисперсной фазы (суммарной межфазной поверхности) к суммарному объему этих частиц. Для монодисперсной системы, состоящей из сферических частиц радиуса r , имеем: $D = 3/r$. В некоторых руководствах под дисперсностью понимают величину, обратную наименьшему размеру частиц, например, $D = 1/r_{мин}$.

Третья характеристика степени раздробленности дисперсных систем — удельная поверхность — это отношение суммарной поверхности к общей массе дисперсных частиц, т. е. $A_{уд} = D/d$ (отношение дисперсности к плотности дисперсных частиц). Более полное описание дисперсного состава системы базируется на определении функции распределения частиц по размерам в полидисперсных системах, что будет рассмотрено ниже. Ширина этой функции характеризует полидисперсность системы. В отдельных случаях анализируется функция распределения дисперсных частиц по их форме.

Современная наука о дисперсных системах рассматривает широкий диапазон систем, различающихся размерами дисперсных частиц. Однако единой классификации нет. Согласно Ю.Г. Фролову [6] системы разделяются на грубодисперсные, размер частиц которых превышает 10^{-3} см, микрогетерогенные с размером частиц от 10^{-5} до 10^{-3} см (от 0,1 до 10 мкм), ультрамикроретерогенные с размером частиц от 10^{-7} до 10^{-5} см (от 1 до 100 нм). Е.Д. Шукин с соавторами [25] выделяют две группы систем: грубодисперсные с частицами 1 мкм и выше и с удельной поверхностью $A_{уд} < 1 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокодисперсные, включая ультрамикроретерогенные коллоидные системы с частицами до 1 нм и удельными поверхностями, достигающими $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. В монографии [26] по величине размеров частиц дисперсной фазы системы подразделяются на грубодисперсные (размер частиц в пределах 10^{-3} – 10^{-5} см), коллоиднодисперсные (размер частиц 10^{-5} – 10^{-8} см), молекулярно- и ионно-дисперсные (размер частиц порядка 10^{-8} см, соизмерим с размерами отдельных молекул и ионов).

По кинетическим свойствам дисперсной фазы все дисперсные системы можно разделить на два класса: *свобододисперсные системы*, в которых дисперсная фаза подвижна, частицы обособлены, участвуют в тепловом (броуновском) движении, диффузии и *связнодисперсные системы*, в которых частицы образуют сплошную пространственную сетку — дисперсную структуру. К числу связнодисперсных систем относятся, в частности пористые тела, которые подразделяют на микропористые с размерами пор до 2 нм, переходнопористые — от 2 до 200 нм и макропористые — более 200 нм.

Таблица 4.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Название системы. Типичные примеры
Твердая	Твердая	Твердые гетерогенные системы: неметаллические включения в металлах, чугуны, бетон, композиционные материалы
Жидкая	Твердая	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, расплавы в футеровке, почвы
Газообразная	Твердая	Пористые тела: огнеупоры, адсорбенты, катализаторы
Твердая	Жидкая	Суспензии и золи: включения твердых частиц в жидкие металлы, взвеси, пасты
Жидкая	Жидкая	Эмульсии: природная нефть, капельки металла в шлаках, капельки оксидов в жидкой стали
Газообразная	Жидкая	Газовые эмульсии, пены
Твердая	Газообразная	Аэрозоли: дымы, пыли
Жидкая	Газообразная	Туманы

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз приведена в таблице 4.1. Системы с жидкой дисперсионной средой — самый обширный и наиболее изученный класс дисперсных систем. Сюда относятся разнообразные системы с твердой дисперсной фазой (тип Т/Ж) — высокодисперсные *золи* (в случае свобододисперсных систем) и *гели* (в случае связнодисперсных систем), грубодисперсные малоконцентрированные суспензии и концентрированные пасты. Системы с жидкой дисперсной фазой (Ж₁/Ж₂) — это *эмульсии*. Системы с газовой дисперсной фазой (Г/Ж) — *газовые эмульсии и пены*.

Системы с газообразной дисперсионной средой и твердой фазой (Т/Г) — *аэрозоли*, а системы с жидкой дисперсной фазой (Ж/Г) — *туманы*. Системы с твердой дисперсной средой с большинстве своем относятся к типу (Т₁/Т₂) — горные породы, строительные материалы. Дисперсии типа (Г/Г) — природные и искусственные пористые материалы с закрытой пористостью. В качестве примера систем типа (Ж/Г) с некоторой условностью называют клетки и образованные ими живые организмы. Более подробно типичные классы дисперсных систем рассмотрены в следующем разделе.

Необходимо иметь в виду, что деление на дисперсионную среду и дисперсную фазу возможно лишь в тех системах, в которых дисперсная фаза представляет собой обособленные частицы. Имеется большое число систем, где такое разделение провести затруднительно, обе фазы непрерывны и пронизывают друг друга. Типичный пример — твердые пористые системы с открытой пористостью, близки к таким системам гели и студни, образуемые высокомолекулярными соединениями. Такого рода системы называют *биконтинуальными*.

В зависимости от степени взаимодействия (степени «родственности») дисперсионной фазы с дисперсной средой и связанными с этим устойчивостью фазовой границы, способом получения дисперсные системы делятся на два класса. Это *лиофильные* и *лиофобные* системы. Для *лиофильных систем* характерны высокая степень родственности между дисперсионной средой и дисперсной фазой, что ведет к компенсированности связей на границе раздела, низким значениям межфазного натяжения. В *лиофильных системах* дисперсное состояние является энергетически более выгодным, чем любое другое при том же соотношении компонентов. *Лиофильные системы* получают при самопроизвольном диспергировании одной из фаз (самопроизвольное образование гетерогенной свободнодисперсной системы). В *лиофобных системах* дисперсионная фаза и дисперсная среда менее родственны, поверхностные силы на границе раздела фаз существенно не скомпенсированы. *Лиофобные системы* термодинамически неустойчивы и требуют специальной стаби-

лизации. Получают лиофобные системы в результате принудительного диспергирования (принудительное образование гетерогенной свободнодисперсной системы). В лиофобных системах частицы обладают избытком поверхностной энергии, поэтому в них самопроизвольно идут процессы укрупнения частиц, т. е. происходит снижение поверхностной энергии за счет уменьшения удельной поверхности. Такие системы называют *агрегативно неустойчивыми*.

Если дисперсионной средой является вода, то рассмотренные выше системы называют соответственно *гидрофильными* и *гидрофобными*. Понятие о гидрофильных и гидрофобных системах введено французским физиком Ж. Перреном (1870–1942, Нобелевская премия в 1926 г.) в 1905 г. Позднее, в 1909 г., немецкий физикохимик Г. Фрейндлих (1880–1941) ввел более общие термины: лиофильные и лиофобные системы.

Наряду с удельной поверхностью, $A_{уд}$, при термодинамических расчетах и для характеристики дисперсных частиц используется молярная поверхность — поверхность вещества с суммарной массой 1 моль, A_m . Как удельная, так и молярная поверхности частиц в первом приближении могут быть оценены на основании сведений о форме частиц с помощью элементарных геометрических расчетов. Приведем несколько примеров [26, 27].

Примем, что один моль диспергируемого вещества в форме шара радиусом r_0 дробится на z сферических частиц радиусом r (для простоты примем, что все частицы, получаемые при дроблении, имеют одинаковый радиус). Тогда молярная площадь поверхности z сферических частиц A_m равна:

$$A_m = az = 4\pi r^2 z,$$

где a — поверхность одной частицы. Если принять, что плотность частицы не зависит от ее размера (радиуса частицы), то

$$z = \frac{V_m}{v} = \frac{r_0^3}{r^3}.$$

Здесь V_M и v — молярный объем диспергируемого вещества и объем одной частицы соответственно. Принимая во внимание, что согласно принятому условию исходный моль имеет форму шара, т. е.

$$V_M = \frac{4}{3} \pi r_0^3,$$

находим:

$$A_M = \frac{3V_M}{r}.$$

Другой пример сводится к тому, что из цилиндра объемом V_M , высотой $2r_0$ и радиусом r_0 получают нитевидные частицы радиусом r и длиной $100r$. Если число получаемых нитей указанной формы обозначим z , то легко показать, что $z = r_0^3 / 50r^3$. Если принять, что $r \ll r_0$, то получаем

$$A_M = \frac{2V_M}{r}.$$

Третий пример: из куба объемом V_M и с длиной ребра l_0 получают пластины с размером $l_0 \times l_0 \times l$, где l — толщина пластины. Их число, очевидно, равно отношению l_0/l . Если принять, что $l \ll l_0$, получаем

$$A_M = \frac{2V_M}{l}.$$

Число подобного рода примеров можно увеличить во много раз. Все они показывают, что для ориентировочной оценки поверхности моля или грамма дисперсных частиц необходимо знать форму частицы и ее геометрические размеры. В заключение приведем еще один пример в численной форме — рассмотрим возрастание удельной поверхности (в $\text{см}^2/\text{см}^3$) при дроблении одного см^3 исходного вещества плоскими сечениями, параллельными граням. Результаты расчета приведены в табл. 5.2 и не требуют пояснений.

При уменьшении линейного размера дисперсных частиц в 10^6 раз во столько же раз увеличивается суммарная поверхность, а вместе с ней возрастает доля частиц (молекул, атомов), расположен-

ных на этой поверхности. Поскольку эти частицы находятся в несимметричном силовом поле, как это ранее обсуждалось (рис. 1.1), то они обладают избыточной энергией по сравнению с энергией таких же частиц в объеме. В связи с этим вещества в мелкодисперсном состоянии обладают более высокой реакционной способностью и другими характерными свойствами.

Таблица 4.2

Возрастание удельной поверхности при диспергировании

Длина ребра, см	Поверхность частицы, см ²	Число частиц	Удельная поверхность, см ² /см ²
1	6	1	6
10 ⁻²	6·10 ⁻⁴	10 ⁶	6·10 ²
10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁸	10 ¹²	6·10 ⁴
10 ⁻⁶	6·10 ⁻¹²	10 ¹⁸	6·10 ⁶

Попытаемся очень приблизительно оценить при каких размерах дисперсных частиц можно ожидать проявления каких-либо особенностей, связанных с поверхностными эффектами. Если дисперсные частицы имеют форму, близкую к сферической с радиусом, r , а размер молекул фазообразующего вещества b , то объем приповерхностного слоя $V_{\text{пов}}$ будет

$$V_{\text{пов}} = 4\pi r^2 b.$$

Поскольку при этом объем дисперсной частицы $V_{\text{общ}}$ равен

$$V_{\text{общ}} = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

доля вещества, находящегося непосредственно на поверхности составляет

$$V_{\text{пов}}/V_{\text{общ}} = 3b/r.$$

Если принять размер молекулы приблизительно 1 нм, а радиус дисперсной частицы 100 нм, то на поверхности дисперсной фазы будет находиться 3 % вещества этой фазы.

Начиная со значений 100 нм (и меньше) для радиуса дисперсных частиц, необходимо учитывать влияние дисперсности как дополнительный параметр, определяющий состояние системы.

4.2. Краткая характеристика типичных дисперсных систем

Рассмотрим более подробно ряд типичных свобододисперсных систем: аэрозоли, порошки, суспензии, эмульсии, пены. Коллоидные растворы будут обсуждены в следующей главе.

Аэрозоли. К числу аэрозолей относятся дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и взвешенными твердыми или жидкими частицами. Они могут быть получены либо путем измельчения и распыления веществ, либо путем конденсации из пересыщенных паров и в результате реакций, протекающих в газовой фазе. В зависимости от агрегатного состояния и размеров частиц дисперсной фазы аэрозоли делят на туманы — системы с жидкой дисперсной фазой, размер частиц 0,1–10 мкм, пыли — системы с твердыми частицами размером больше 10 мкм, дымы — размеры твердых частиц не более 10 мкм. Туманы имеют частицы правильной сферической формы, пыли и дымы имеют твердые частицы самой разнообразной формы.

Часто твердые частицы адсорбируют большое количество влаги из воздуха. Такие аэрозоли могут быть отнесены и к дымам, и к туманам. Подобного рода аэрозоли формируются, в частности, над большими городами при высокой влажности воздуха, образуя так называемый «смог» (англ.: smoke — дым, fog — туман).

Все аэрозоли относятся к лиофобным системам, причем не имеется эффективных путей их стабилизации. Время существования аэрозольной системы определяется скоростью ее разрушения, т. е. носит кинетический характер. Устойчивость и укрупнение частиц в дисперсных системах будут рассмотрены в следующем разделе.

Аэрозоли играют важную роль в природных процессах. Кружоворот воды осуществляется путем конденсации испаряющейся влаги с образованием облаков и их последующего выпадения в виде осадков дождя и снега. Облака смягчают климат, защищая поверхность Земли от сильного перегрева или переохлаждения. Подав-

ляющее большинство металлургических производств на разных стадиях сопровождается формированием различных аэрозолей. При этом часто совместно образуются туманы, дымы и пыли, которые, попадая в окружающую среду, загрязняют воздух, водные бассейны, поверхность почвы. Наряду с ухудшением экологической обстановки, с дымом и пылью теряются ценные компоненты, снижается экономическая эффективность металлургических и других производств.

К числу наиболее распространенных побочных летучих продуктов металлургических производств относится диоксид серы, SO_2 . Окисляясь до SO_3 , он дает с парами воды капельки серной кислоты.

Формирующиеся в металлургических агрегатах аэрозоли содержат до 100–1000 г взвешенных частиц в 1 м^3 газа. Их выделение из газовой фазы является одной из важных и сложных задач металлургических производств. Задача осложняется тем, что размеры частиц в технических аэрозолях находятся в пределах 10^{-7} – 10^{-2} см, что обуславливает их разный характер движения. Не вдаваясь в детали, отметим, что наиболее крупные частицы оседают под действием силы тяжести, самые мелкие отфильтровывают в тканевых фильтрах, частицы средних размеров — в электрофильтрах [26].

Порошки. Порошки можно рассматривать как осажденные аэрозоли с твердыми частицами, размер которых может достигать в диаметре 1–2 мм. Размер частиц промышленных порошков является важным показателем их качества. По форме частиц порошки подразделяются на равноосные, имеющие приблизительно одинаковые размеры по трем координатным осям, волокнистые, у которых длина значительно больше других размеров, и плоские, длина и ширина которых значительно больше их толщины.

Постоянный контакт между собой частиц порошка, общая поверхность соприкосновения частиц определяют их важные технологические характеристики, в частности, *текучесть*. Величину текучести оценивают по скорости «вытекания» порошка через калиброванное отверстие диаметром 1,5–4,0 мм. Текучесть зависит от плотности порошка, размеров его частиц, состояния их поверхности, влажности. Повышение степени дисперсности порош-

ка ведет к увеличению поверхности соприкосновения частиц и к уменьшению текучести, увеличение влажности также уменьшает текучесть.

Суспензии. К суспензиям относятся системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой. По степени дисперсности суспензии близки к порошкам. Если порошок поместить в жидкость и перемешать, то получится суспензия. При ее высушивании снова имеем порошок. В технологической практике высококонцентрированные суспензии называют *пастами, пульпами, шламами*. Сам термин «суспензии» происходит от латинского слова «suspension» (подвешивание), т. е. речь идет о системах, в которых частицы дисперсной фазы находятся во взвешенном состоянии в жидкой дисперсионной среде. В зависимости от степени дисперсности твердой фазы суспензии подразделяют на грубые (диаметр частиц более 100 мкм), тонкие (от 100 до 0,5 мкм), мути (от 0,5 мкм до 100 нм). Иногда в эту классификацию включают золи (коллоидные растворы с размером частиц менее 100 нм), хотя по целому ряду признаков они представляют собой особый вид дисперсных систем.

Суспензии — преимущественно объект производственных процессов в химической технологии и в гидрометаллургии. Золи — основной объект исследований классической коллоидной химии. Термин «коллоиды» (от греч. *cola* — клей) для обозначения не кристаллизующихся и слабо диффундирующих систем предложил английский химик Т. Грэм (1805–1869) в 1861 г. Им же введены позднее понятия «золь» и «гель».

Эмульсии. Под эмульсиями понимают дисперсные системы, образованные двумя несмешивающимися жидкостями. Их получают преимущественно путем диспергирования. Эмульсии классифицируют по двум признакам — по размерам частиц и по концентрации дисперсной фазы. Дисперсность эмульсий может колебаться в широких пределах, в большинстве случаев эмульсии относятся к микрогетерогенным системам с размером частиц свыше 100 нм. Для эмульсий характерно самопроизвольное слияние (коалесценция) капель. Для получения высокодисперсных и одновременно устойчивых эмульсий в систему добавляются стабилизаторы, называемые в данном случае *эмульгаторами*.

Для того, чтобы различать, какая из двух жидкостей, входящих в состав эмульсии является дисперсной фазой, а какая — дисперсионной средой, принято совершенно условно называть полярную жидкость «водой», а неполярную — «маслом» (это может быть любая неполярная жидкость). Эмульсии масла в воде называют *прямыми* («масло в воде», м/в), эмульсии воды в масле — *обратными* («вода в масле», в/м). Их различать достаточно просто. Эмульсии первого типа (м/в) смешиваются с водой или другими полярными жидкостями, имеют более высокую электрическую проводимость, плохо смачивают гидрофобную поверхность. Эмульсии второго типа (в/м) этими свойствами не обладают.

В зависимости от концентрации дисперсной фазы эмульсии делят на разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. Разбавленные эмульсии имеют концентрацию дисперсной фазы до 0,1 % (об.), отличаются высокой дисперсностью, размер капель может не превышать 100 нм. В *концентрированных* эмульсиях содержание дисперсной фазы не должно превышать 74 % (об.). Это является максимальной концентрацией, соответствующей плотной упаковке сферических капель одинакового размера при отсутствии их деформации. В эмульсиях такой концентрации капли дисперсной фазы находятся в постоянном контакте и эмульсии устойчивы только в присутствии эмульгаторов. Если концентрация дисперсной фазы превышает 74 % (об.), то эмульсию называют *высококонцентрированной*. В таких эмульсиях движение капель практически отсутствует, капли деформированы, а дисперсионная среда имеет вид тонких прослоек — эмульсионных пленок.

Эмульсии широко распространены в технике и различаются природой и составом как дисперсионной среды, так и дисперсной фазы или дисперсных фаз. В принципе эмульгировать можно любые две несмешивающиеся, но совместимые друг с другом жидкости. Техническое значение имеют, главным образом, стабильные эмульсии, т. е. такие, которые могут существовать, не разрушаясь, длительное время. В металлургической практике, особенно при высоких температурах распространены эмульсии из капель металлов в оксидных или солевых расплавах, обратные эмульсии

из капель солевых или оксидных расплавов в жидких металлах, эмульсии несмешивающихся между собой металлов, солей, оксидов в жидком состоянии.

В жидких металлах эмульгирование может быть осуществлено ультразвуковым или механическим воздействием на систему. Вводимая в систему энергия преимущественно расходуется на преодоление объемных и поверхностных сил. Работа, затрачиваемая на преодоление объемных сил, пропорциональна размеру частиц r в третьей степени, а поверхностных сил — во второй:

$$W = k_1 r^2 \sigma + k_2 r^3,$$

где W — суммарная работа, затраченная на процесс диспергирования, k_1 и k_2 — константы, σ — поверхностное натяжение диспергируемой жидкости. Из приведенной зависимости следует, что при малых размерах частиц энергия затрачивается главным образом на преодоление когезионного сцепления, на увеличение поверхности. При больших размерах частиц — на объемное деформирование расплава. Первая составляющая убывает с уменьшением поверхностного натяжения диспергируемой жидкости, на вторую составляющую большое влияние оказывают вязкость и плотность как диспергируемой жидкости, так и дисперсной среды.

Пены. Под пенами понимают свободнодисперсные системы, состоящие из газообразной дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды, это концентрированные дисперсные системы типа Г/Ж. Пузырьки газа в пенах соприкасаются друг с другом через тонкие прослойки (пленки) жидкости. Пены могут быть получены как дисперсионными, так и конденсационными методами. В первом случае пены получают при барботаже газа через узкое отверстие или при механическом перемешивании системы газ-жидкость. Во втором случае пузырьки газа образуются в виде новой фазы при выделении растворенного газа в случаях повышения температуры или уменьшении давления. Устойчивость пен, как и эмульсий, обеспечивается с помощью стабилизаторов, в качестве которых применяются поверхностно-активные вещества. Рассмотрим простейшие случаи контакта двух пузырьков [26].

При сближении в жидкости двух сферических пузырьков 1 и 2 между ними формируется двухсторонняя пленка, ограниченная

адсорбционными слоями поверхностно-активных веществ, стабилизирующих эту пленку. Кривизна пленки ($1/r_3$) в условиях, близких к равновесию, определяется капиллярным давлением

$$p_1 - p_2 = \frac{2\sigma}{r_3}. \quad (4.1)$$

где p_1 и p_2 — давление внутри пузырьков (давление Лапласа), σ — поверхностное натяжение жидкости (дисперсионной среды). Величины давления Лапласа равны:

$$p_1 = 2\sigma/r_1 \text{ и } p_2 = 2\sigma/r_2. \quad (4.2)$$

Давление Лапласа, как ранее было показано, зависит от кривизны поверхности соответственно $1/r_1$ и $1/r_2$. Если размеры пузырьков одинаковы $r_1 = r_2$ и $p_1 = p_2$, то $r_3 \rightarrow \infty$, т. е. разделяющая пузырьки пленка становится плоской (рис. 4.1, а).

Если размеры пузырьков различны, например $r_1 < r_2$, то $p_1 > p_2$ и разделяющая пленка оказывается изогнутой, обращенной выпуклостью в сторону большого пузырька (рис. 4.1, б). Радиус кривизны этой поверхности определяется из условий

$$\frac{2\sigma}{r_1} - \frac{2\sigma}{r_2} = \frac{2\sigma}{r_3} \quad (4.3)$$

или

$$r_3 = \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}. \quad (4.4)$$

При $r_1 \ll r_2$ $r_3 \approx r_1$.

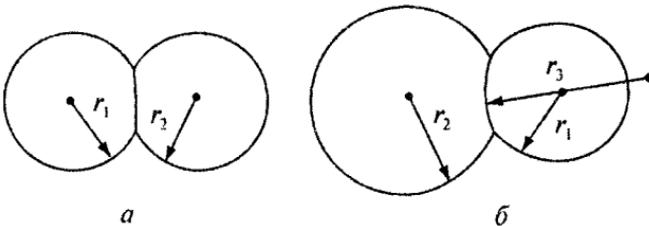


Рис. 4.1. Соприкосновение двух пузырьков одинакового (а) и различных (б) размеров

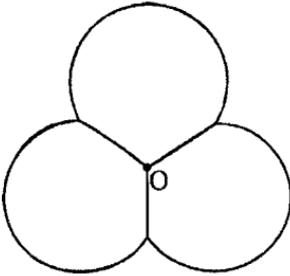


Рис. 4.2. Соприкосновение трех пузырьков одинакового размера

В случае сближения трех одинаковых сферических пузырьков в результате деформации под действием капиллярного давления образуются плоские грани, в зоне соприкосновения которых появляется канал O (рис. 4.2). При сближении большого числа пузырьков одинакового размера формируется трехмерная ячеистая монодисперсная пена. В стабильном состоянии каждая ячейка такой пены представляет собой шестигранник с плоскими гранями.

Реальные пены, как правило, характеризуются большой полидисперсностью. Размеры пузырьков газа в пене могут значительно превышать размеры частиц суспензий или эмульсий. Важнейшими характеристиками пены принято считать ее кратность, дисперсность и устойчивость. Под кратностью n понимается отношение объема пены (V_n) к объему содержащейся в ней жидкости ($V_{ж}$):

$$n = \frac{V_n}{V_{ж}} = \frac{V_r + V_{ж}}{V_{ж}},$$

где V_r — объем газа в пене.

Дисперсность характеризуют средним размером пузырьков газа или распределением этих пузырьков по размерам. За устойчивость пены принимают ее способность сохранять неизменными во времени основные параметры (дисперсность, кратность, объем). Количественной характеристикой устойчивости считается время полураспада, т. е. время, в течение которого на дне сосуда соберется половина исходного количества жидкости. Экспериментальные исследования показали, что с увеличением концентрации поверхностно-активных веществ время полураспада пены возрастает вследствие повышения прочности пленок.

Разбавленные системы типа Г/Ж, в которых содержание пузырьков газа мало, носят название *газовые эмульсии*. Вследствие значительно меньшей плотности газа по сравнению с жидкостью

газовые эмульсии сравнительно быстро расслаиваются, пузырьки всплывают на поверхность где, концентрируясь, образуют пену.

Более подробно строение ячеек пены рассмотрено в книге Е.Д. Шукина с соавторами [25]. Специально пенам посвящена монография В.К. Тихомирова [28].

4.3. Устойчивость и укрупнение дисперсных систем

Устойчивостью дисперсной системы называют ее способность сохранять неизменяемым свое состояние во всем объеме: дисперсность, распределение по объему дисперсной фазы и межчастичное взаимодействие. Принято подразделять устойчивость дисперсных систем на два вида: устойчивость к осаждению дисперсной фазы и устойчивость к агрегации ее частиц. Первый вид устойчивости характеризует способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды, устойчивость к разделению фаз. Этот вид устойчивости называют также *седиментационная устойчивость*. Второй вид устойчивости дисперсных систем связан с укрупнением частиц тем или иным путем и носит название *агрегативной устойчивости*. Иными словами, седиментационная устойчивость — устойчивость к осаждению дисперсных частиц, агрегативная устойчивость — устойчивость к их коагуляции, слипанию. Прежде чем обсуждать существо и механизм этих частных процессов, оценим в целом термодинамическую устойчивость дисперсных систем. Один из способов такой оценки предложен П.А. Ребиндером и Е.Д. Шукиным [25, 26].

Рассмотрим дисперсную систему, содержащую n_1 молей частиц ($n_1 N_A$ частиц, N_A — число Авогадр) растворителя (дисперсионной фазы) и n_2 молей ($n_2 N_A$) частиц диспергированной фазы. Очевидно, что при смешении растворителя и частиц диспергированной фазы должно произойти увеличение энтропии системы. Ребиндер и Шукин используют по нашему мнению без достаточных оснований выражение для изменения энтропии при образовании двухкомпонентного идеального раствора:

$$\Delta S = R \left(n_1 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_1} + n_2 \ln \frac{n_1 + n_2}{n_2} \right).$$

Для типичных дисперсных систем $n_2 \ll n_1$. Поэтому вполне допустимы следующие приближения:

$$\ln \left(1 + \frac{n_2}{n_1} \right) \approx \frac{n_2}{n_1},$$

$$\ln \left(1 + \frac{n_1}{n_2} \right) \approx \ln \frac{n_1}{n_2}.$$

Тогда получаем

$$\Delta S = R n_2 \left[1 + \ln \frac{n_1}{n_2} \right] = \beta R n_2,$$

где $\beta = \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right) + 1 \approx \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right)$.

Величина β мало зависит от отношения n_1/n_2 и изменяется в не очень широких пределах (обычно в интервале 15–30).

Если состав и агрегатное состояния веществ при диспергировании не изменяются, то для монодисперсной системы из $n_2 N_A$ сферических частиц радиусом r изменение энергии Гиббса при смешении определяется соотношением

$$\Delta G = n_2 N_A 4\pi r^2 \sigma - T \Delta S = n_2 N_A \left(4\pi r^2 \sigma - \beta k_B T \right),$$

в котором k_B — постоянная Больцмана ($1,38067 \cdot 10^{-23}$ Дж·К⁻¹), $4\pi r^2$ — геометрическая поверхность сферической частицы.

Для самопроизвольного образования дисперсной фазы необходимо, чтобы $\Delta G < 0$. Этому условию будет соответствовать неравенство

$$4\pi r^2 \sigma < \beta k_B T.$$

Таким образом, термодинамическая устойчивость диспергированной фазы с заданным размером частиц является действитель-

но возможной, однако для этого необходимо, чтобы поверхностное натяжение на границе раздела фаз не превышало некоторого критического значения:

$$\sigma_{\text{крит}} \approx \beta' kT / d^2,$$

где d — линейный размер частицы фазы, $\beta' = \beta / \alpha$, α — безразмерный параметр, зависящий от формы частицы (для сферических частиц $\alpha = 4\pi$).

Для сферических частиц с радиусом около 10^{-8} м значение $\sigma_{\text{крит}}$ составляет десятые и даже сотые доли мДж·м⁻².

Основное возражение, связанное с рассмотренным подходом к оценке изменения энтропии при образовании дисперсной системы заключается в том насколько правомерно применять к гетерогенным системам, а к ним относятся все дисперсные системы, уравнения, предназначенные для расчета изменения энтропии при образовании идеальных гомогенных растворов. Изменение энтропии гетерогенных систем должно складываться из изменений энтропии отдельных фаз, входящих в эту гетерогенную систему.

В предыдущем разделе этой главы было введено понятие о лиофильных и лиофобных дисперсных системах. Дополним эти понятия их качественной термодинамической характеристикой. К числу лиофильных относятся системы с $\sigma < \sigma_{\text{крит}}$, они термодинамически устойчивы. К лиофобным относятся термодинамически неустойчивые системы, у которых $\sigma > \sigma_{\text{крит}}$.

Таким образом, снижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз приводит к стабилизации дисперсных систем и даже диспергированию макроскопических фаз. Один из способов уменьшения поверхностного натяжения заключается в введении в систему небольшого количества ПАВ.

Самопроизвольное диспергирование конденсированной фазы происходит и вблизи критических точек, для которых характерно уменьшение σ до нулевого значения.

Седиментационная устойчивость. Характерным свойством грубодисперсных систем является склонность к оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы. Оседание частиц дисперсной фазы называется *седиментацией*, а всплывание — *обратной седи-*

ментацией. На каждую частицу дисперсной системы действует сила тяжести (гравитационная сила) и подъемная сила Архимеда:

$$F_g = mg = vdg \text{ и } F_A = vd_0g, \quad (4.6)$$

где m и v — масса и объем частицы, g — ускорение свободного падения, d и d_0 — плотность частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно. Эти силы постоянны и направлены в противоположные стороны. Равнодействующая сил, вызывающая седиментацию, равна

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A = m_{\text{от}}g = V(d - d_0)g, \quad (4.7)$$

где $m_{\text{от}}$ — относительная масса частицы (с учетом плотности среды, $m_{\text{от}} = m - vd_0$).

Если $d > d_0$, то $F_{\text{сед}} > 0$, и частица оседает, если $d < d_0$, то $F_{\text{сед}} < 0$, и частица всплывает, т. е. происходит обратная седиментация, которая наиболее характерна для газовых и многих жидких эмульсий.

При ламинарном режиме процесса седиментации возникает сопротивление — сила трения, которая пропорциональна скорости движения частицы:

$$F_{\text{тр}} = Bu,$$

где B — коэффициент трения, u — скорость движения частиц.

Таким образом, в гравитационном поле на частицу действует сила

$$F = F_{\text{сед}} - F_{\text{тр}} = vg(d - d_0) - Bu. \quad (4.8)$$

При достаточно высоком коэффициенте трения наступает момент, когда движущая сила F становится равной нулю, сила седиментации и сила трения уравниваются друг друга. Тогда скорость движения частицы становится постоянной и в соответствии с уравнением (4.8) при $F = 0$ получаем:

$$u = \frac{m_{\text{от}}g}{B} = \frac{vg(d - d_0)}{B}. \quad (4.9)$$

Если частица имеет сферическую форму, то в соответствии с законом Стокса

$$B = 6\pi\eta r \text{ и } F_{\text{тр}} = 6\pi\eta ru, \quad (4.10)$$

где η — динамическая вязкость, r — радиус частицы. Из уравнений (4.9) и (4.10) следует:

$$u = \frac{2g(d-d_0)r^2}{9\eta}. \quad (4.11)$$

Как видно из этого соотношения, постоянная скорость седиментации частицы пропорциональна квадрату ее радиуса, разности плотностей дисперсной частицы и дисперсионной среды, и обратно пропорциональна вязкости среды. Приведенное уравнение справедливо для осаждения (седиментации) частиц в суспензиях, аэрозолях, эмульсиях.

Из уравнения (4.11) следует:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(d-d_0)}}. \quad (4.12)$$

На основании экспериментального определения скорости седиментации частицы и зная величины η , d и d_0 , можно с помощью уравнения (4.12) рассчитать радиус частицы. Из уравнения (4.12) также видно, что на скорость движения частицы можно влиять, меняя плотность и вязкость среды.

Способность дисперсных систем к седиментации оценивается с помощью константы седиментации:

$$S_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{от}}}{B} = \frac{v(d-d_0)}{B} = \frac{u}{g}. \quad (4.13)$$

Обозначение связано с начальной буквой фамилии шведского ученого Т. Сведберга (Т. Svedberg, 1884–1971, лауреат Нобелевской премии, 1926 г., «за работы в области дисперсных систем»).

Для сферических частиц константа седиментации равна

$$S_{\text{сед}} = \frac{2r^2(d-d_0)}{9\eta}. \quad (4.14)$$

Из уравнения (4.14) видно, что величина $S_{\text{сед}}$ зависит как от размеров частиц, так и от природы контактирующих фаз. За единицу константы седиментации принят сведберг ($1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$, $1 \text{ МСб} = 10^6 \text{ Сб}$).

Если частицы суспензии очень малы, то седиментация под действием гравитационных сил протекает чрезвычайно медленно. В этом случае для оценки размера частиц приходится использовать центрифуги с частотой вращения в несколько десятков тысяч оборотов в секунду.

Вернемся к процессу гравитационной седиментации. Уравнения (4.11) и (4.12) справедливы, если частицы дисперсной фазы осаждаются независимо друг от друга, что может быть только в разбавленных системах. В концентрированных растворах в процессе седиментации происходят столкновения частиц, в результате которых малые частицы тормозят движение более крупных, а крупные ускоряют движение малых частиц. Кроме того, в дисперсных системах с твердой дисперсной фазой частицы часто имеют неправильную форму, при свободном оседании они ориентируются таким образом, чтобы создавалось максимальное препятствие их перемещению. При расчете коэффициента трения по уравнению (4.10) можно воспользоваться так называемым «*фактором формы*», равным отношению площадей поверхностей сферической частицы $A_{сф}$ и реальной частицы A_p , имеющих одинаковые объемы:

$$\Phi = A_{сф}/A_p. \quad (4.15)$$

Величина Φ всегда меньше единицы ($\Phi < 1$), определять величину Φ следует экспериментально.

При пользовании законом Стокса в случае отклонения частиц от сферической формы можно использовать «*эквивалентный радиус*». Под ним подразумевается радиус сферической частицы, оседающей с такой же скоростью, что и реальная частица.

Имеются и другие ограничения в применении закона Стокса к процессам седиментации. При движении осаждающейся частицы с большой скоростью может произойти нарушение ламинарного режима. Если величина критерия Рейнольдса больше 2 ($Re > 2$), зависимость силы трения от скорости движения возрастет в большей степени, чем это следует из закона Стокса. Закон Стокса выполняется, если скорость оседания частиц не превышает определенного значения. Уменьшение скорости движения может быть

достигнуто увеличением дисперсности частиц, вязкости и плотности дисперсионной среды в соответствии с уравнением (4.11). Более подробно эти вопросы рассмотрены в учебнике Ю.Г. Фролова [6].

Седиментационный анализ дисперсности. Сущность седиментационного метода анализа дисперсности состоит в измерении скорости осаждения частиц преимущественно в жидкой фазе. По величине скорости осаждения с помощью соответствующих зависимостей рассчитывают размеры частиц. Метод позволяет определить распределение частиц по размерам и подсчитать их удельную поверхность. Седиментационный метод анализа дисперсности в гравитационном поле применим для анализа микрогетерогенных и некоторых дисперсных систем. Он позволяет определять размеры частиц в интервале от 10^{-5} до 10^{-2} см. Этому интервалу соответствуют большинство суспензий и эмульсий, имеющих применение в технологической практике.

Размер дисперсной частицы обычно характеризуют ее радиусом. Радиус однозначно определяется только для частиц сферической формы. Для частиц неправильной формы радиус представляет собой условную величину, зависящую от применяемого метода исследования.

В отличие от поведения частиц в монодисперсных системах частицы в полидисперсных системах осаждаются с различной скоростью. В основу дисперсионного седиментационного анализа полидисперсных систем положено представление о том, что системы состоят из нескольких фракций, которые можно рассматривать как отдельные монодисперсные системы.

Наглядной и удобной характеристикой полидисперсности систем является кривая распределения (рис. 4.3). По оси абсцисс откладываются значения радиусов частиц, на ось ординат наносится отношение приращения массовых долей к разности радиусов соседних фракций $\Delta x/\Delta r_r$. Построив на графике отдельные прямоугольники для каждой фракции и соединив плавной кривой середины их верхних сторон, получают дифференциальную кривую распределения частиц полидисперсной системы по размерам.

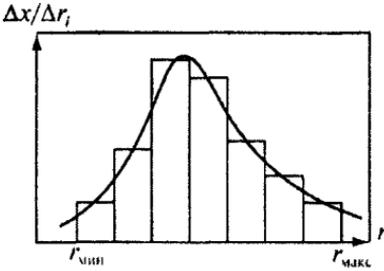


Рис. 4.3. Дифференциальная кривая распределения частиц полидисперсной системы по радиусам

Чем меньше отличается r от r_{\max} и чем больше максимум кривой распределения, тем ближе рассматриваемая система к монодисперсной. Количественно дисперсность полидисперсных систем выражается через средние значения радиусов частиц, их массы, объема, молекулярной массы, других параметров.

Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем. В начале этой главы отмечалось, что дисперсные системы в зависимости

от их механизма образования могут быть разделены на лиофильные и лиофобные, причем последние получаются в результате диспергирования или конденсации с пересыщением. Вследствие этого лиофобные системы обладают избытком поверхностной энергии, если последняя не скомпенсирована введением стабилизаторов. Самопроизвольное снижение поверхностной энергии происходит за счет снижения удельной поверхности. Такого рода системы получили название агрегативно неустойчивых.

Стремление к снижению удельной поверхности ведет к укрупнению частиц, которое может протекать двумя путями. Первый из них, называемый изотермической перегонкой, заключается в самопроизвольном переносе вещества от мелких частиц к более крупным в связи с различием химического потенциала переносимого компонента в частицах различного размера (процесс носит название «эффекта Кельвина»). В результате этого мелкие частицы постепенно растворяются (испаряются), а крупные — растут.

Более характерным и распространенным является второй путь — коагуляция, заключающаяся в слипании, слиянии частиц. Именно под коагуляцией обычно понимают процесс потери агрегативной устойчивости дисперсной системой. В разбавленных системах коагуляция ведет к потере седиментационной устойчивости и в конечном итоге к расслоению (разделению) фаз.

К коагуляции относят как адгезионное взаимодействие частиц с дисперсионной средой, так и слияние, слипание самих дисперсных частиц. Последний процесс имеет собственное название — *коалесценция*. В концентрированных системах коагуляция может привести к образованию объемной структуры, в которой равномерно распределена дисперсионная среда. Внешне укрупнение частиц ведет к увеличению мутности раствора, уменьшению величины осмотического давления. В то же время структурообразование проявляется в увеличении вязкости, уменьшении текучести.

Обратный процесс образования устойчивой свободнодисперсной системы из осадка или структурированной дисперсной системы (геля) называется *пептизацией*.

Структурообразование в дисперсных системах. Остановимся подробнее на процессе структурообразования, которым сопровождается коагуляция лиофобных агрегативно неустойчивых дисперсных систем. При достижении некоторой критической концентрации дисперсных частиц в жидкой или газообразной дисперсионных средах может происходить спонтанное возникновение объемной пространственной структурной сетки. Главными элементами такой структурной сетки являются контакты между частицами и сами частицы, образующие в совокупности пространственные ячейки во всем объеме дисперсной системы. Дисперсная система при этом становится структурированной, т. е. переходит в совершенно новое состояние.

Возникновение пространственных структур, означающее переход от свободнодисперсных к связнодисперсным (связанно-дисперсным) агрегированным системам кардинально изменяет их структурно-механические свойства. Системы полностью утрачивают агрегативную устойчивость, но при этом становятся седиментационно устойчивыми. Наличие структурной сетки удерживает частицы дисперсных фаз, зафиксированные в сетке, от оседания (осаждения). Образование структурной сетки ведет к тому, что дисперсная система теряет текучесть, легкоподвижность, с ростом дисперсности растет вязкость.

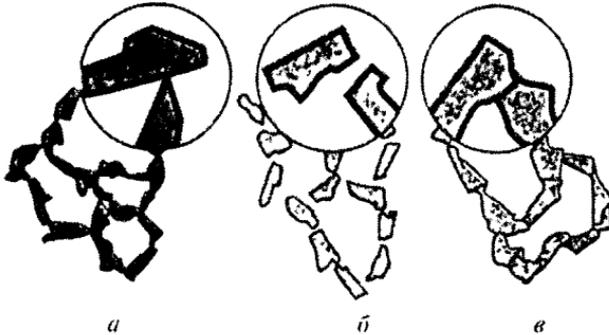


Рис. 4.4. Основные виды контактов между частицами дисперсных фаз, образующихся в дисперсных системах (пояснения в тексте)

Н. Б. Урьевым [29] выделяются два основных параметра, определяющих свойства структурированных дисперсных систем:

- энергия сцепления (взаимодействия) в контактах между частицами дисперсных фаз,
- число контактов между частицами в единице объема дисперсной системы.

Энергия взаимодействия (равным образом сила взаимодействия) зависит от природы контактов (рис. 4.4). Различают три вида контактов:

- непосредственный атомный контакт, возникающий в порошках (рис. 4.4, *а*),
- коагуляционный, возникающий в суспензиях или эмульсиях через тонкую прослойку жидкости (рис. 4.4, *б*),
- прочный фазовый контакт, характерный для конденсационных структур дисперсных материалов (рис. 4.4, *в*).

Первые два вида контактов мало различаются между собой и ведут к образованию относительно малопрочных структур. Их общая особенность — обратимость по прочности. Будучи разрушены, они после прекращения внешнего воздействия на структуру способны восстанавливаться до первоначального состояния.

Это свойство носит название *тиксотропия*, и оно характерно для многих видов порошкообразных и пастообразных суспензий. Структуры с прочными фазовыми контактами полностью лишены этого свойства. Такие структуры с прочными контактами образуются путем кристаллизации из пересыщенных растворов или расплавов, при полимеризации, спекании, пластической деформации, при удалении каким-либо образом жидкой дисперсионной среды.

Во многих случаях процессы структурообразования сопровождаются возникновением и сосуществованием всех трех видов структур.

Глава 5

КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ И ИХ СВОЙСТВА

Основные понятия и определения. Коллоидные растворы (золи) представляют собой высокодисперсные системы с жидкой дисперсионной средой. По оценкам П. А. Ребиндера и более поздних исследователей [30, 31] размеры коллоидных частиц лежат в пределах от 1 до 100 нм. Предельно малый размер фазовых дисперсных частиц составляет около 1 нм (3–5 молекулярных диаметров). Частицы дисперсной фазы вместе с окружающей их сольватной оболочкой из молекул (ионов) дисперсионной среды называются *мицеллами*. Золи с водной дисперсионной средой называются *гидрозолями*, с органической средой — *органозолями*. В соответствии с общей классификацией дисперсных систем золи делят на лиофильные и лиофобные.

Впервые устойчивые коллоидные растворы, содержащие высокодисперсные частицы (5–100 нм), получил английский ученый М. Фарадей (1791–1867) в 1857 г. Это были коллоидные растворы золота. Синтезированные в середине XIX века коллоидные препараты золота в неизменном виде до сих пор хранятся в Королевском институте в Лондоне [32]. Коллоидные растворы интенсивно исследовались во второй половине XIX и в начале XX веков, что позволило установить основные особенности коллоидного состояния. Преимущественно, однако, исследовались не ультрадисперсные системы, а коллоидные растворы с частицами более крупных размеров, принимая во внимание экспериментальные возможности того периода времени.

К числу важнейших особенностей коллоидного состояния веществ относятся: броуновское движение и диффузия коллоидных частиц, гетерогенная природа коллоидных растворов, седиментационные равновесия, рассеяние света.

Броуновское движение и диффузия коллоидных частиц. Хотя беспорядочное хаотическое тепловое движение молекул в телах было обнаружено английским ботаником Р. Броуном (1773–1858) еще в 1827 г., теория его была разработана независимо друг от друга немецким ученым А. Эйнштейном (1879–1955) в 1905 г. и польским физиком М. Смолуховским (1872–1917) в 1906 г. Сущность явления заключается в том, что молекулы дисперсионной среды, жидкости или газа, при беспорядочном тепловом движении сталкиваются с частицей дисперсной фазы, в результате чего она получает огромное число ударов со всех сторон. Если дисперсная частица имеет большой размер и число ударов очень велико, то в соответствии с законами статистики результирующий импульс оказывается равным нулю, и тепловое движение молекул дисперсионной среды не ведет к заметному перемещению дисперсной частицы. Кроме того, дисперсные частицы достаточно большой массы инерционны и мало чувствительны к ударам молекул.

Очень малые частицы в ультрадисперсных (ультрамикрогетерогенных) системах имеют значительно меньшую массу и поверхность. Хотя суммарное число ударов молекул дисперсионной среды несопоставимо меньше, возрастает вероятность неравномерного распределения импульсов, получаемых с разных сторон. Помимо различного числа ударов, необходимо принимать во внимание различную энергию молекул, сталкивающихся с дисперсной частицей, а также малую инерционность частицы. Вся эта совокупность факторов ведет к тому, что дисперсная частица малых размеров приобретает колебательное, вращательное и поступательное движение.

Броуновское движение является следствием теплового движения молекул дисперсионной среды и прямым образом отражает действие законов статистики. Для количественной оценки броуновского движения было введено понятие о *среднем сдвиге* частицы. Поскольку частица движется в трехмерном пространстве, то

квадрат среднего расстояния, проходимого частицей за любой промежуток времени, равен

$$\bar{l}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2,$$

где x, y, z — координаты трехмерного пространства. Экспериментально под микроскопом наблюдается только проекция смещения частицы на одну из плоскостей за какое-то время. Поэтому

$$\bar{l}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2.$$

Это соотношение справедливо, так как берутся средние величины. При достаточно длительном времени наблюдения и равновероятных отклонениях частицы ее направление движения будет находиться между направлениями x и y под углом 45° к каждой координате. Отсюда

$$\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{\Delta}^2$$

или

$$\bar{l}^2 = 2\bar{\Delta}^2 \text{ и } \bar{\Delta}^2 = 1/2\bar{l}^2,$$

где $\bar{\Delta}$ — среднее значение сдвига (смещения) за время τ по направлению x или y .

Постулируя единство природы теплового движения и броуновского движения, Эйнштейн и Смолуховский установили количественную связь между средним сдвигом частицы (амплитудой смещения) и ее коэффициентом диффузии. Не останавливаясь на деталях вывода, который имеется в учебной литературе [6, 18, 25], приведем конечный результат:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau \text{ или } \bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}. \quad (5.1)$$

Уравнение (5.1) выражает закон Эйнштейна-Смолуховского в соответствии с которым квадрат среднего сдвига пропорционален коэффициенту диффузии и времени. Это уравнение может быть несколько преобразовано. Согласно уравнению Эйнштейна для коэффициента диффузии

$$D = \frac{k_B T}{B} = \frac{RT}{N_A B}, \quad (5.2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, равная отношению универсальной газовой постоянной R к числу Авогадро N_A ($6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$), B — коэффициент трения. Заменяя коэффициент диффузии в уравнении (5.1) его значением из уравнения (5.2), получаем

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{2k_B T}{B} \tau = \frac{2RT}{N_A B} \tau. \quad (5.3)$$

Из уравнения (5.3) следует, что для конкретной рассматриваемой системы средний сдвиг частицы зависит только от температуры и времени. При этом скорость среднего сдвига ($\bar{\Delta} / \tau$) зависит только от промежутка времени между измерениями расстояния, на которое передвигается частица. Скорость среднего сдвига уменьшается с ростом этого промежутка времени.

Если принять справедливость закона Стокса для движения частиц $D = b\eta/r$, то с учетом уравнения (5.3) получаем:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{k_B T \tau}{3\pi\eta r}. \quad (5.4)$$

Из уравнения (5.4) следует, что частицы перемещаются тем быстрее, чем выше температура, меньше размер частиц (r) и вязкость среды.

Отличительная особенность броуновского движения частиц в газообразной дисперсионной среде обусловлена малыми вязкостью и плотностью газов. Это позволяет жидким и твердым частицам аэрозолей перемещаться с большими скоростями. Другая особенность броуновского движения в газообразной дисперсионной среде связана с тем, что число молекул в единице объема дисперсионной среды для газа значительно меньше, чем для жидкости. Соответственно число столкновений частицы с молекулами газа меньше и ее пробег между столкновениями существенно больше. При уменьшении давления газа средний сдвиг частицы может быть увеличен в сотни раз.

Теоретические и экспериментальные исследования тепловой природы броуновского движения коллоидных частиц привели к выводу о том, что ультрадисперсные системы должны подчиняться тем же законам молекулярно-кинетической теории, каким сле-

дуют молекулярные системы (газы, растворы). В частности, для коллоидных частиц справедливо одно из основных уравнений молекулярно-кинетической теории, позволяющее оценивать среднюю кинетическую энергию частицы:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m \bar{u}^2 = \frac{3}{2} k_B T, \quad (5.5)$$

где m и \bar{u} — масса и средняя скорость движения соответственно. Уравнение (5.5) позволяет рассчитывать среднюю скорость движения и энергию коллоидной частицы любого размера, если она принимает участие в тепловом движении.

Большой вклад в подтверждение теоретических представлений Эйнштейна и Смолуховского внесли работы уже упоминавшегося ранее шведского физико-химика Т. Сведберга, впервые применившего ультрацентрифугирование при исследовании коллоидных систем.

Оптические свойства коллоидных систем. Специфика оптических свойств коллоидных систем определяется их основными признаками — гетерогенностью и дисперсностью. Гетерогенность и связанное с ней наличие фазовой поверхности, ведет к изменению направления световых и любых других лучей на границе раздела фаз (отражение, преломление), также к неодинаковому поглощению (пропусканию) этих лучей сопряженными фазами. Все дисперсные системы в той или иной мере обладают фазовой и соответственно оптической неоднородностью. Лучи, направленные как на микрогетерогенные, так и на грубодисперсные системы, отражаются и преломляются под разными углами. Степень снижения интенсивности выходящих из системы лучей в направлении их падения тем выше, чем больше неоднородность и объем системы, выше дисперсность и концентрация дисперсной фазы. Увеличение дисперсности приводит к дифракционному рассеянию лучей, к явлению *опалесценции*. При изучении коллоидных растворов для определения размера и формы частиц, удельной поверхности, концентрации дисперсной фазы используют преимущественно световую и электронную микроскопию, методы, основанные на рассеянии лучей, двойном лучепреломлении и др. Описание принципов работы оп-

тических приборов не входит в нашу задачу. Остановимся только на некоторых методах исследования. Явление рассеяния света коллоидными системами в 1857 г. впервые наблюдал М. Фарадей при изучении уже упоминавшихся золей золота. Более подробно это явление было описано английским физиком Дж. Тиндалем (1820–1893) в 1868 г. и получило известность как эффект Тиндаля (конус Тиндаля). Теоретический анализ рассеяния света сферическими частицами, размер которых значительно меньше длины волны падающего света (размер не более $0,1\lambda$), выполнил в 1871 г. английский физик Дж. У. Стретт (1842–1919, Нобелевская премия в 1904 г.), более известный в литературе под именем лорда Рэля. Рэлей исходил из предпосылки, что дисперсные частицы находятся настолько далеко друг от друга, что можно пренебречь вторичным рассеянием, и поэтому интенсивность рассеянного света (I_p) связана с интенсивностью падающего света (I_o) соотношением

$$I_p = I_o \left[F \frac{\nu \nu^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \right], \quad (5.6)$$

где ν — число частиц в единице объема, ν — объем одной частицы, R — расстояние от частиц в направлении, составляющем угол θ с направлением падающих лучей. Коэффициент F зависит от показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды:

$$F = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2. \quad (5.7)$$

Таким образом, в окончательном виде выражение для интенсивности неполяризованного света, рассеянного во всех направлениях, будет таково:

$$I_p = I_o \frac{24\pi^3 \nu \nu^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2. \quad (5.8)$$

Эта зависимость носит название уравнения Рэля, которое составляет основу оптических методов исследования коллоидных растворов по светорассеянию.

Из соотношения (5.7) следует, что рассеяние может отсутствовать и в неоднородной среде, если показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды равны между собой ($n_1 = n_0$).

Закон обратно пропорциональной зависимости интенсивности рассеянного света от четвертой степени длины волны не выполняется для дисперсных систем с частицами, поглощающими свет, например, металлическими частицами.

Явление рассеяния света лежит в основе таких методов исследования дисперсных систем, как *ультрамикроскопия*, *турбидиметрия*, *нефелометрия*.

Ультрамикроскопия отличается от обычной микроскопии тем, что исследуемый объект, например, дисперсную систему, освещают сбоку мощным потоком света. Наблюдают рассеянный свет частицами, взвешенными в среде, имеющей иной показатель преломления. Применение ультрамикроскопа позволяет наблюдать движение частиц в виде светящихся точек обязательно на темном фоне. С помощью ультрамикроскопа можно определять концентрацию дисперсных частиц, наблюдать флуктуации концентрации и броуновское движение. Ультрамикроскоп позволяет исследовать ультрамикрорегерогенные системы с диаметром частиц менее 100 нм.

Турбидиметрический метод исследования основан на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Интенсивность падающего светового потока ослабляется в результате его рассеяния дисперсной системой. Если уподобить рассеянный свет поглощенному, то можно получить простую зависимость, аналогичную известному закону Бугера-Ламберта-Бера, для ослабления интенсивности проходящего света:

$$-dI = kI dx, \quad (5.9)$$

где dI — ослабление интенсивности проходящего света I через слой исследуемой системы толщиной dx , k — коэффициент пропорциональности по смыслу аналогичный коэффициенту поглощения, но в данном случае характеризующий способность системы рассеивать свет, коэффициент k называют мутностью. Интегрирование уравнения (5.9) следует проводить в пределах от I_0 до I и соответственно от $x = 0$ до l — толщины слоя дисперсной системы. В результате получаем:

$$\ln(I_o / I_n) = kl \text{ или } I_n = I_o e^{-kl}. \quad (5.10)$$

В этом уравнении I_n — интенсивность света, прошедшего через дисперсную систему. Предполагается, что изменение интенсивности светового потока происходит только за счет рассеяния, уравнение (5.10) справедливо только для систем, которые не поглощают свет. В свою очередь, мутность связана с оптической плотностью D соотношением:

$$\ln(I_o / I_n) = kl = 2,3 \lg(I_o / I_n) = 2,3D. \quad (5.11)$$

Точность турбидиметрического метода исследования дисперсных систем не высока, так как интенсивность рассеяния относительно малая величина, а определяется она по разности двух больших величин — интенсивностей падающего и проходящего света.

Нефелометрический метод исследования, как и предыдущий метод, основан на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной системой, но в данном случае эта величина определяется непосредственно. В основе метода лежит уравнение Рэля (5.8), из которого вытекает, что интенсивности света, рассеянного двумя золями с частицами одинаковой формы и одинаковых размеров, относятся как концентрации частиц определяемого вещества. Если же в сравниваемых золях объемные или массовые концентрации равны, то интенсивности рассеянного света (мутности зольей) будут относиться как объемы частиц или кубы их диаметров
при $V = \text{const}$

$$I_{p1} / I_{p2} = k_1 / k_2 = v_1 / v_2, \quad (5.12)$$

при $C = \text{const}$

$$I_{p1} / I_{p2} = k_1 / k_2 = d_1^3 / d_2^3. \quad (5.13)$$

Имея стандартные золи или градиуровочные кривые, можно легко определить размер частиц и концентрацию исследуемого золя (при постоянной данной длине волны).

Электрокинетические свойства коллоидных систем. Впервые электрокинетические явления в дисперсных системах наблюдал в 1808 г. немецкий ученый Ф. Ф. Рейсс (1778–1852), работавший

в то время в России. В своих опытах Рейсс обнаружил перемещение жидкости в пористых телах при наложении электрического поля. Это явление получило название *электроосмоса*. В другой серии опытов Рейсс установил перемещение дисперсной фазы в дисперсионной среде также при наложении электрического поля. Это явление получило название *электрофореза*. Исследования Рейсса носили качественный характер, позднее они были продолжены рядом исследователей. В 1852 г. было установлено, что объемная скорость электроосмоса v пропорциональна силе тока I при прочих фиксированных параметрах, а отношение v/I не зависит от площади сечения и толщины пористой диафрагмы. В 1859 г. было обнаружено явление, обратное электроосмосу, когда при протекании жидкости через пористое тело возникает разность потенциалов. Это явление получило название *потенциала протекания* (потенциала течения). Потенциал протекания жидкости не зависит от размера пористой диафрагмы, количества фильтруемой жидкости, он пропорционален объемной скорости фильтрации. В 1878 г. было количественно изучено явление, обратное электрофорезу, — возникновение разности потенциалов при осаждении дисперсной фазы. Это явление получило название *потенциал седиментации* (или потенциал оседания, эффект Дорна).

Все электрокинетические явления, из числа которых наибольшее практическое применение получили электрофорез и электроосмос, обусловлены наличием двойного электрического слоя на границе раздела фаз и определяются диффузной (подвижной) частью межфазной разности потенциалов. Часть межфазного потенциала, приходящаяся на диффузный слой ионов, получила название электрокинетического или дзета (ζ) — потенциала. Чем больше абсолютная величина ζ -потенциала, тем сильнее выражены электрокинетические явления. Все факторы, влияющие на толщину диффузного слоя, вызывают изменение ζ -потенциала.

Более подробно электрокинетические явления рассматриваются в курсах коллоидной химии [6, 18, 25].

В заключение отметим, что основными признаками коллоидного состояния вещества являются гетерогенность, наличие поверхности раздела и дисперсность. Как отмечал один из крупнейших специалистов в области коллоидной химии в России Н. П. Песков (1880–1940) «с фактом существования у коллоидных систем поверхности раздела связаны все самые существенные и самые характерные свойства коллоидов» (1932 г.). В то же время изменение степени дисперсности приводит к непрерывным количественным изменениям свойств системы, если степень дисперсности не выходит за пределы, характерные для коллоидных растворов (размер частиц до 100 нм).

Глава 6

НАНОМАТЕРИАЛЫ

6.1. Основные понятия и определения

В научно-популярной литературе широко распространено мнение, что история наноматериалов и нанотехнологий ведет свое начало с 1959 г., когда известный американский физик Ричард Филипс Фейнман (1918–1988), профессор теоретической физики Калифорнийского технологического института, автор известных лекций по физике («Фейнмановские лекции по физике») и будущий лауреат Нобелевской премии по физике (1965 г.) «за фундаментальные работы по квантовой электродинамике, имевшие глубокие последствия для физики элементарных частиц», выступил с краткой речью на ежегодном собрании Американского общества физиков. Его речь была опубликована под названием «На дне места много» (другой вариант: «Внизу полным-полно места», «There's plenty room at the bottom») [33, 34]. Из текста этой краткой речи особо выделяют фразу: «...принципы физики, насколько я их знаю, не запрещают манипулировать отдельными атомами». В ближайшие последующие годы какого-либо влияния на развитие науки выступление Фейнмана не оказало. О нем вспомнили гораздо позднее, в 1981 г., когда был изобретен микроскоп принципиально нового типа, работающий на основе туннельного эффекта и позволяющий не только видеть одиночные атомы на экране компьютерного монитора, но и манипулировать ими [34].

В 1985–1986 гг. американский исследователь Эрик Дрекслер в своей книге «Машины созидания: пришествие эры нанотехнологии» описал молекулярные машины будущего, правда, отдаленного: они будут перерабатывать отходы, производить энергию и очищать воду. Более близкая задача — сознательное манипулирование атомами и молекулами, когда эти частицы занимают в конечной структуре то место, которое определено им человеком.

В 1981–1984 гг. в научный обиход были введены такие термины как «нанокристаллические материалы», «наноструктуры», «нанокompозиты» и другие. Главный акцент был сделан на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в наноматериалах, как основе для существенного изменения свойств твердых тел как путем модификации их структуры и электронного строения, так и в результате новых возможностей легирования элементами независимо от их природы и атомных размеров.

Первая часть термина «наноматериалы» происходит от греческого слова (*нанос* — карликовый), отсюда название единицы измерения длины — «нанометр» — одна миллиардная доля метра: $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ ангстрем}$. Приставка «нано» входит в названия возникающих новых научных направлений: нанофизика, нанохимия, нанoeлектроника, нанотехнология, наноиндустрия, наноматериалы и т. д., подчеркивая тем самым, что размер изучаемых объектов соизмерим по порядку величины с 1 нм, т. е. находится на уровне размеров атомов и молекул.

Известный российский ученый в области поверхностных явлений А. И. Русанов в 2002–2003 гг. ввел в научный обиход термин «нанотермодинамика» мотивируя это следующим образом: «...приставка «нано» нанизывается куда угодно, и после появления «нанонауки» и «нанохимии» стало очевидно, что неизбежно будет введен термин «нанотермодинамика». И я решил: пусть это сделаю я сам — человек, всю жизнь занимающийся термодинамикой наночастиц, только раньше они назывались коллоидными частицами. При этом, конечно, я учитывал, что идти против моды — вещь безнадежная, а ассимиляция коллоидной химией «нанотерминов» может даже поспособствовать популяризации этой науки» [35].

Пока еще терминология, используемая в совокупности «нанонаук» не отличается единообразием. Наночастицы можно определить как объекты размером от 1 до 10 нм, состоящие из одного или нескольких элементов. Их можно рассматривать как плотноупакованные частицы с произвольной формой и структурой. Ближним к понятию «наночастица» является понятие «кластер», четкой границы между ними, вероятно, нет. Кластер (англ. cluster — объединение), совокупность двух или более однородных элементов (атомов или молекул), которая может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами. Г. Б. Сергеев [36] использует термины «наночастица» и «кластер» как равноправные.

В монографии А.А. Абрамяна с соавторами [37] в главе «Термины и определения» среди 19 терминов с приставкой «нано» к характеристике индивидуальной наночастицы относятся два определения: «Нанокристалл — единица наноструктуры, наименьшее количество вещества в кристаллической форме» и «Наноструктура — два и более нанокристалла, соединенные между собой силами Ван-дер-Ваальса при участии электронного газа». Там же дается определение кластера, совпадающее с приведенным выше.

Нанообъекты представляют собой системы из многих частиц и применяемая для нанообъектов терминология весьма разнообразна: «нанокристалл», «нанофаза», «наносистема», «наноструктура», «нанокомпозит». Основу всех названных объектов составляют индивидуальные наночастицы. Согласно Г. Б. Сергееву в сферу интересов нанохимии входит исследование и получение частиц и объектов, в которых размер хотя бы одном направлении был менее 10 нм. Согласно другим подходам к числу нанообъектов различной формы (пленки, частицы, трубки и т. д.) относятся такие, у которых хотя бы один из трех размеров лежит в пределах 100 нм. Вероятно, правильнее частицы размером 100 нм относить к ультрадисперсным и рассматривать полученные на их основе материалы как макроскопические.

В наночастицах значительное число атомов находится на поверхности и их доля увеличивается с уменьшением размера частиц. Соответственно возрастает и вклад поверхностных атомов

в энергию рассматриваемой системы. Отсюда возникает ряд следствий термодинамического характера. Например, температура плавления наночастиц зависит от их размеров. С размером, влияющим на реакционную способность, связаны и такие свойства частиц, как изменение температуры полиморфных превращений, повышение растворимости, сдвиг химического равновесия.

Интересно отметить, что около ста лет назад российский исследователь коллоидных растворов А. В. Думанский (1880–1967) впервые высказал мнение о том, что при высоких степенях дисперсности нельзя свойства больших масс переносить на диспергированные частицы [38].

6.2. Пути получения и свойства наночастиц

Эксперименты и теоретические исследования в области термодинамики малых частиц позволяют утверждать, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Для наномасштабных частиц возможны реакции, в которые не вступают вещества, находящиеся в компактном состоянии. Центральная проблема нанохимии — установление влияния размера частиц на их химическую активность. В работе [39] делается следующее заключение: «размерные эффекты в химии» — это явления, выражающиеся в качественном изменении химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества. Следует, однако, отметить, что размер получаемых наночастиц трудно регулировать и воспроизводить, часто он определяется способом синтеза. Это затрудняет накопление экспериментальных данных, которые позволяли бы судить о влиянии размера частиц на их реакционную способность.

Существует два основных способа получения наночастиц — дробление (дезинтеграция) макроскопической фазы вещества и агрегация свободных молекул (ионов) в кластеры. В первом случае, как правило, затрачивается работа на разрыв межчастичных связей, во втором случае, преимущественно, процесс протекает

самопроизвольно. Оба пути практически достаточно легко реализуемы. В чем их принципиальное различие? В результате механического воздействия на твердые тела происходит разрыв связей и образуются частицы в химически активном состоянии. Этот путь можно назвать «механохимической активацией» [40]. Изучение методов и механизмов механоактивации твердых тел составляет основное содержание механохимии [41, 42]. В результате второго пути образуются равновесные и устойчивые структуры, однако они гораздо менее реакционноспособны.

Следует иметь в виду, что такие привычные для макроскопических тел понятия, как фаза, фазовая диаграмма, фазовый переход, агрегатное состояние, становятся тем менее определенными, чем меньше размеры частицы. В процессе дезинтеграции твердых тел наблюдаются как их аморфизация, так и полиморфные превращения нонокристаллических структур.

Измельчение вещества преследует целью не только его химическую активацию, но и простое увеличение площади контакта реагирующих твердых частиц. При этом значительная часть вещества переходит в состояние поверхностного слоя и роль поверхностных явлений возрастает. В частности, следует учитывать кривизну поверхности частиц, так как толщина поверхностного слоя составляет заметную величину от радиуса кривизны поверхности. Основной тезис при рассмотрении свойств наночастиц — чем меньше частицы вещества, тем более значительную роль играют в них поверхностные явления.

Если размер наночастицы соизмерим с толщиной поверхностного слоя, то наночастица не может содержать внутри себя объемную фазу. Пространственная структура такой наночастицы отличается от структуры объемной фазы и скорее ближе к структуре искривленного поверхностного слоя. Наночастица будет более рыхлой по сравнению с объемной конденсированной фазой и к тому же неоднородной.

Если же размер наночастицы значительно превосходит толщину поверхностного слоя, то внутри наночастицы присутствует объемная фаза вещества. Но и в этом случае поверхностный слой оказывает влияние на структуру наночастицы благодаря

наличию поверхностного натяжения. Особенности применения понятия поверхностного натяжения к твердым телам рассмотрены в разделе 1.5.

Можно представить себе такую качественную картину влияния поверхностных явлений на состояние наночастиц. Если наночастица достаточно велика (больше 10 нм), чтобы говорить о ее поверхностном натяжении, то последнее будет создавать внутренние напряжения в частице, степень сложности которых зависит от ее формы. Положительное поверхностное натяжение будет сжимать частицу, а отрицательное — растягивать ее. По мере уменьшения размера частицы область воображаемой объемной фазы, на которую воздействует поверхностное натяжение, сокращается и частица (при размере 1 нм) приобретает свойства поверхностного слоя. Для частицы, находящейся в газовой среде, поверхностный слой менее плотен, чем в объемной фазе, и может быть такой случай, когда по мере уменьшения своего размера частица сначала уплотняется (при положительном поверхностном натяжении), а затем разрыхляется.

Как уже отмечалось, кроме процесса диспергирования макроскопических фаз, возможно образование наноструктур путем самопроизвольного агрегирования свободных молекул или ионов. Среди наноструктур, получаемых агрегативными методами, наибольший интерес представляют мицеллы поверхностно-активных веществ (мицеллы ПАВ). Под мицеллой ПАВ понимают ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к соответствующему растворителю, а лиофобные группы соединяются друг с другом, образуя ядро мицеллы (рис. 6.1). Мицеллы ПАВ можно назвать типичными наноструктурами как по размеру (от 3 нм и больше), так и по своим характеристикам. В отличие от молекулярных агрегатов, которые являются зародышами новых фаз, и потому могут находиться лишь в неустойчивом равновесии с материнской фазой, мицеллы — подлинно равновесные и устойчивые образования. Как подчеркивается А. И. Русановым [43], мицеллы не имеют, в отличие от выше рассмотренных твердых наночастиц, макроскопических аналогов и существуют благодаря своему уникальному строению только в виде малых форм.

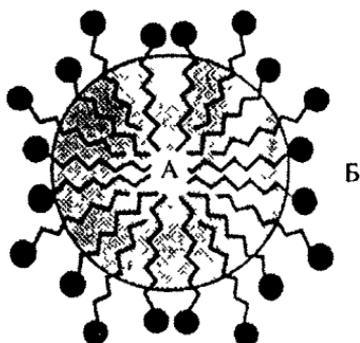
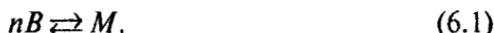


Рис. 6.1. Мицелла в водном растворе поверхностно-активного вещества: А — углеводородная область, Б — водная фаза

Ориентированные дифильные молекулы обладают способностью перемещаться в тангенциальном направлении (вдоль границы полярной и неполярной областей наночастицы), но не могут перемещаться по нормали к поверхности. Таким образом, мицеллы как бы соединяют в себе свойства жидких и твердых тел.

Мицеллы не растут постепенно, а возникают почти скачком при достижении критической концентрации мицеллообразования. Теория мицеллообразования базируется на основе закона действия масс, объединение n молекул в мицеллу M рассматривается наподобие химической реакции



В действительности процесс проходит стадии последовательного присоединения: $B + B = B_2$, $B_2 + B = B_3$ и т. д. Если принять, что на каждой из стадий величина константы равновесия имеет одно и то же значения, то для всей реакции (6.1) можно записать:

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^n} = (KC)^{n-1}, \quad (6.2)$$

где α — степень мицеллизации (доля вещества, находящегося в мицеллярном состоянии), C — брутто-концентрация вещества B .

Число агрегации n играет роль стехиометрического коэффициента. Для обычных химических реакций он порядка нескольких единиц, но в данном случае огромен, что вызывает резкое изменение степени мицеллизации при прохождении произведения KC через единицу (следует напомнить, что если показатель степени велик, то любое число меньше единицы в этой степени — почти нуль, а число больше единицы — очень велико).

Это создает впечатление излома на кривых концентрационной зависимости различных свойств раствора при прохождении через критическую концентрацию мицеллообразования. На самом деле соответствующие кривые непрерывны, излома нет. До критической концентрации мицеллообразования концентрация частиц в растворе увеличивалась пропорционально числу прибавляемых молекул, а выше критической концентрации мицеллообразования — пропорционально числу мицелл, число молекул в каждой из которых равно числу агрегации [43].

6.3. Краткая характеристика методов синтеза нанокристаллических порошков

Газофазный синтез (конденсация паров). Изолированные наночастицы могут быть получены испарением металла, сплава, полупроводникового соединения при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара вблизи холодной поверхности или на ней. Принято считать, что это самый простой способ получения нанокристаллических порошков, особенно в лабораторных масштабах. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества при испарении в атмосфере разреженного инертного газа быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа, образуют кластеры. Размер частиц зависит от давления газа и в меньшей степени от скорости испарения. Получаемые испарением и конденсацией нанокристаллические частицы размером до 20 нм имеют сферическую форму, более крупные частицы могут быть ограничены [36, 44].

Плазмохимический синтез. Наиболее широко применяется для получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов, оксидов. Основным условием получения высокодисперсных порошков является проведение реакции синтеза соединений в условиях, далеких от равновесия, и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. Для получения наночастиц необходима высокая скорость охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная плаз-

ма в пределах 4000–8000 К. В качестве исходного сырья применяют соответствующие элементы или их соединения. Недостатком метода является широкое распределение частиц по размерам.

Близко к плазмохимическому методу по объектам синтеза и технологии примыкает газофазный синтез с использованием лазерного нагрева реагирующей смеси [44, 45]. Размер нанокристаллических частиц уменьшается с ростом интенсивности лазерного излучения благодаря повышению температуры и скорости нагрева газов-реагентов. Газофазный синтез с лазерным излучением оказался эффективным методом получения молекулярных кластеров, в частности, фуллеренов.

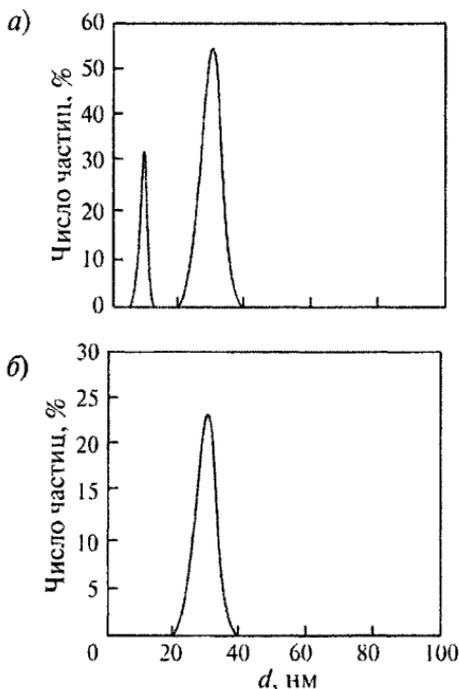


Рис. 6.2. Типичные кривые распределения металлических наночастиц, полученных восстановлением металлов из их соединений в токе водорода: *a* — никель, *б* — железо

Термическое разложение и восстановление. Существо метода заключается в термическом разложении различных соединений с образованием синтезируемого вещества и выделением газообразной фазы. Получение высокодисперсных металлических порошков методом термического разложения солей описано в работе [46]. Пиролиз осуществляется в вакууме или в атмосфере инертного газа.

Возможно сочетание пиролиза с конденсацией наночастиц на холодной поверхности в атмосфере инертного газа. Металлические высокодисперсные порошки могут быть получены восстановлением соединений металлов (гидроксидов, нитратов, карбонатов и т. п.) в токе водорода при относительно невысоких температурах (до 500 К). В этом случае удается достичь узкого распределения частиц по размерам, типичные кривые распределения для железа и никеля приведены на рис. 6.2.

Широко применяемые в промышленности металлические катализаторы обычно получают пропиткой пористого материала раствором какого-либо из соединений необходимого металла. Пропитанный пористый носитель сушат, а затем прокаливают в токе водорода для восстановления металла. В результате в порах носителя образуются дисперсные каталитически активные металлические частицы.

Механосинтез. В основе механосинтеза (механо-химического синтеза) лежит механическая обработка твердых смесей, при которой происходит измельчение и пластическая деформация веществ, ускоряется массоперенос, а также осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомном уровне, активируется химическое взаимодействие между твердыми компонентами. Термодинамические основы механохимических процессов подробно рассмотрены в монографии А. И. Русанова [40].

В результате механического воздействия в приконтактных областях твердого вещества создается поле напряжений. Релаксация (снятие напряжений) может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения дефектов в кристаллах, возбуждения химических реакций в твердой фазе. Преимущественное направление релаксации зависит от свойств вещества, условий нагружения, размеров и формы исходных частиц.

Механическое воздействие при измельчении материалов является импульсным, поэтому возникновение поля напряжений и его последующая релаксация происходят не все время пребывания частиц в реакторе, а только в момент соударения частиц и в короткое время после него. Механическое воздействие не только импульсное, но и локальное, так как происходит не во всей массе твердого вещества, а лишь там, где возникает и затем релаксирует поле напряжений.

Механическое истирание является наиболее производительным способом получения больших количеств нанокристаллических порошков различных материалов: металлов, сплавов, интерметаллических соединений, керамики, композиционных материалов. Для размолта и механохимического синтеза могут применяться мельницы различных конструкций: шаровые, вибрационные, планетарные. Средний размер порошков может составлять от 5–10 до 200 нм.

Как отмечается в монографии А. И. Гусева [44], методом механохимического синтеза были получены порошки боридов, карбидов, силицидов переходных металлов из чистых исходных компонентов (металла, углерода, бора, кремния). Средний размер частиц составлял 6–20 нм.

Осаждение из коллоидных растворов. Способ получения наночастиц с помощью коллоидных растворов заключается в синтезе раствора из исходных компонентов и прерывании реакции в определенный момент времени, после чего дисперсная коллоидная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное твердое. Среди всех методов получения изолированных наночастиц и нанопорошков метод осаждения из коллоидных растворов обладает наиболее высокой селективностью и позволяет получать стабилизированные нанокластеры с очень узким распределением по размерам, что весьма важно для использования наночастиц в качестве катализаторов или в устройствах микроэлектроники. Основная проблема метода осаждения из коллоидных растворов связана с тем, как избежать коалесценции наночастиц. Преимущественно стабилизация коллоидных частиц достигается с помощью молекул лиганда, в качестве ко-

торых служат обычно органические соединения. В кластерах, стабилизированных лигандами, можно выделить металлическое ядро, в котором ближайшими соседями произвольно выбранного атома металла являются только металлические атомы, и внешнюю оболочку из металлических атомов, частично связанных с молекулами лиганда.

Для создания высокодисперсных порошков из коллоидных растворов применяется также криогенная сушка. Раствор распыляется в камеру с криогенной средой и вследствие этого замерзает в виде мелких частиц. Затем давление газовой среды понижают так, чтобы оно было меньше, чем равновесное давление над замороженным растворителем, и нагревают материал при непрерывной откачке для возгонки растворителя. В результате образуются тончайшие пористые гранулы одинакового состава, прокаливанием которых получают порошки. Криохимия атомов и наночастиц металлов подробно описана в учебном пособии Г. Б. Сергеева [36].

Как уже выше отмечалось, основные направления в получении наночастиц — дезинтеграция (измельчение, диспергирование) исходных материалов и агрегация молекул или ионов. В соответствии с этим всю довольно большую совокупность методов получения наночастиц можно разделить на две группы. В первую группу методов, условно называемых «физическими», входят методы, основанные на диспергировании исходных материалов (механохимическое дробление, плазмохимические методы). Получаемые наночастицы обладают высокой реакционной способностью, что облегчает изготовление наноматериалов и нанокompозитов.

Во вторую группу входят методы, называемые иногда «химическими», характерной особенностью которых является получение наночастиц путем агрегации молекул, атомов, ионов (конденсация при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического восстановления, лазерное испарение). Эти методы позволяют получать наночастицы, изучать их поведение, но на их основе сложно создавать наноматериалы или нанокompозиты, иными словами, переходить от изолированных наночастиц к компактным твердым телам с зернами нанометрического размера.

6.4. Применение термодинамических зависимостей при описании наночастиц

В этом разделе рассмотрены различные подходы к описанию методами классической термодинамики поведения частиц наноразмеров.

Применимость термодинамики к малым объектам. Еще в 1967 г., до всеобщего интереса к природе и свойствам ультрадисперсных частиц, А. И. Русанов в одной из своих монографий [2] рассмотрел вопрос о применимости методов термодинамики к малым объектам. Автор отмечает, что термодинамика в ее классическом виде оперирует со статистически средними величинами, которые хорошо отражают действительность при условии достаточно большого числа молекул в системе и малости флуктуаций. Чем меньше система и чем больше флуктуации, тем хуже согласуются опытные данные с термодинамическими оценками. В этом смысле можно говорить об ограничениях в применимости термодинамики к малым объектам.

Возникает также вопрос о целесообразности при рассмотрении малых объектов выделять поверхностную и объемную части при применении, в частности, метода слоя конечной толщины, так как малые объекты следовало бы считать целиком неоднородными. При рассмотрении дисперсных систем неоднократно подчеркивалось, что по мере уменьшения размеров объекта его поверхностные свойства начинают играть все большую роль.

В работе [2] отмечается, что в микрогетерогенных равновесных системах малым объектом является только одна фаза (дисперсная фаза), а другая фаза (жидкая или газообразная) достаточно велика, и в целом рассматриваемые системы не являются малыми. Метод рассмотрения малых объектов, основанный на выделении двух объемных фаз и разделяющего их поверхностного слоя, является строгим независимо от действительного наличия или отсутствия внутренней объемной фазы. Последняя используется лишь как эталон сравнения при введении понятия о поверхностном натяжении, причем известно о какой фазе идет речь, и заданы значения температуры и химического потенциала внешней среды, которые определяют состав этой фазы.

Кратко изложим основные подходы, развиваемые, в частности, в работе [47]. Наночастицы занимают промежуточное положение между фазами и атомами, а фазы и атомы рассматриваются в термодинамике с принципиально разных позиций. Фазы представляют собой макроскопические образования, при термодинамическом описании которых принято учитывать только внутреннюю энергию. Внешняя энергия, связанная с положением макроскопической фазы в пространстве, ее движением какого-либо интереса не представляет. В химической термодинамике рассматриваются макроскопические неподвижные системы в отсутствие внешних полей. В случае атомов (или простых молекул) оперируют, наоборот, только внешней энергией. Внутренняя энергия считается постоянной и ее можно отбросить. Ведь интерес всегда представляет не абсолютное значение внутренней энергии, а ее изменение в том или ином процессе.

Для наночастиц одинаково важны и внутренняя, и внешняя энергия. Наночастицы способны участвовать в броуновском движении и здесь проявляется их внешняя энергия. С другой стороны, наночастицы могут испытывать фазовые превращения, перестройку структуры и здесь проявляется их внутренняя энергия. Возникает вопрос, что лучше: рассматривать наночастицы как маленькие фазы или как большие молекулы. Автор [35, 47] считает более целесообразным химический подход, принимающий во внимание внешнюю энергию (энергию движения) при одновременном учете возможных изменений внутренней энергии.

При последовательном рассмотрении наночастиц как химического образования появляется возможность их термодинамического описания не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии. Совокупность наночастиц одной природы и возрастающего размера предлагается рассматривать как своего рода «гомологический ряд», а наночастицы одного состава, но разного строения как «изомеры». В основе термодинамического описания лежит главная величина всей химической термодинамики — химический потенциал. Вводится понятие о химическом потенциале наночастицы. При этом предлагается рассматривать наночастицу, включающую, как правило, большое число атомов и молекул,

как единую, большую и сколь угодно сложную молекулу или, если она заряжена, многозарядный ион. И то, и другое предлагается называть «надмолекула». Как и для любого химического индивидуума, для надмолекулы можно ввести понятие о химическом потенциале ее.

К сожалению, последующее рассмотрение в работах [35, 47] базируется на выражениях для химического потенциала, принятых в статистической механике, и нам пришлось бы существенно отклониться от характера изложения для пояснения целого ряда величин. В этом нет большой необходимости. Следует отметить, что изучению состояния наночастиц методами термодинамики на фоне огромного числа исследований, посвященных получению наноразмерных частиц, кинетике и механизму формирования из них наноструктурных материалов, посвящено крайне ограниченное число работ. Рассмотрим одну из них, в которой автор не выходит за пределы метода классической термодинамики [48].

При выборе метода термодинамического описания автор [48] исходит из того, что наночастицы относятся к малым объектам и характерными особенностями их являются сильно искривленная поверхность и сопоставимые между собой объемы поверхностного слоя и всей частицы. Применение методов классической термодинамики для описания нанообъектов возможно только при условии, что состояние этих объектов можно определить такими параметрами как температура и давление, не выходя в область квантовомеханического состояния исследуемого малого объекта. Все это приводит к необходимости оценить нижний допустимый размер малого объекта, для которого пригодно такое термодинамическое описание. Рассмотрим разобранный в работе [48] метод Гиббса для описания частиц малых размеров.

С позиций классической термодинамики нижний предел малой частицы как физического объекта новой фазы определяется критическим размером ее зародыша в материнской фазе. Все частицы, размер которых больше размера критического зародыша, могут существовать в материнской фазе и обладают способностью роста.

В отличие от макрообъектов, в малых объектах величина поверхностной энергии и значения химических потенциалов зависят от размера частиц. Это следует из уравнения Томсона (1.41). Для удобства дальнейшего рассмотрения запишем уравнение Томсона для выпуклой поверхности

$$RT \ln \left[\frac{p(r)}{p_0} \right] = \frac{2\sigma V_m}{r}. \quad (6.3)$$

Как и ранее, мы имеем в виду фазу β (сферическую каплю радиусом r) в парообразной среде α . Напомним, что в уравнении (6.3) $p(r)$ — равновесное давление пара над частицей (каплей) с радиусом r , p_0 — равновесное давление пара над плоской поверхностью, V_m — молярный объем жидкости β . Чтобы быть независимыми от применимости газовых законов, Фольмер [49] рекомендует некоторые преобразования уравнения Томсона (по существу они аналогичны тем, которые приведены ранее при рассмотрении химического потенциала компонента при наличии искривленной поверхности), которые ведут к следующему выражению

$$\mu_i(r) - \mu_i^0 = 2\sigma v_i / r, \quad (6.4)$$

где $\mu_i(r)$ и μ_i^0 — химические потенциалы i -го компонента в капле радиусом r и в объеме паровой фазы соответственно.

Таким образом, уравнение (6.4) устанавливает зависимость химического потенциала i -го компонента в жидкой однородной фазе малого размера (капле) от размера этой капли, принимая во внимание, что она имеет сферическую форму. Выражения (6.3) и (6.4), как уже отмечалось в первой главе при рассмотрении капиллярных явлений, справедливы как для системы пар — жидкость, так и для систем, включающих твердую и жидкую фазы. Для этого достаточно в уравнении (6.3) вместо давления использовать концентрации. Как было показано А. И. Русановым [2] для малых объектов в системах капля жидкости — пар или кристалл — расплав с уменьшением размеров объекта его поверхностное натяжение пропорционально уменьшается согласно зависимости $\sigma = kr$, где k — коэффициент пропорциональности. В этом выражении r изменяется в пределах от критического значения ($r_{кр}$) до значения, соот-

ветствующего размеру объекта, при котором объемом поверхностного слоя можно пренебречь (r_0), т. е. $r_{кр} < r < r_0$. При значениях $r = r_{кр}$ малый объект как самостоятельная фаза теряет смысл, так как в результате флуктуации в любой момент времени может исчезнуть. В то же время все частицы, у которых $r > r_0$, относятся уже к макрообъектам. Для описания таких объектов могут быть применены фундаментальные уравнения Гиббса, рассмотренные в первой главе учебного пособия.

Из изложенного следует, что малые объекты существуют в диапазоне размеров от $r_{кр}$ до r_0 , при этом объем их поверхностного слоя сопоставим с объемом ядра, которое имеет свойства массивной фазы (рис. 6.3). В объеме поверхностного слоя неравномерно распределены избыточная энергия, плотность, масса компонентов и т. п. В представленной схеме использовано введенное Гиббсом понятие о поверхности натяжения. В предшествующем изложении, как и в ряде учебных курсов, это понятие не рассмат-

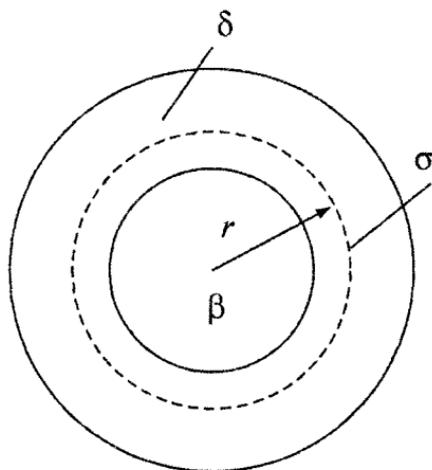


Рис. 6.3. Схематическое изображение малой частицы (наночастицы):
 β — ядро, δ — поверхностный слой,
 σ — поверхность натяжения

ривается. В работах А. И. Русанова [2, 40, 43] при обсуждении термодинамического поведения малых объектов представление о поверхности натяжения используется широко, наиболее детальное описание выбора поверхности натяжения содержится в работе [2] (с. 18–19, 374–375). Проще всего рассматривать поверхность натяжения, как разделяющую поверхность, отвечающую минимуму функции $\sigma = f(r)$, $\partial\sigma/\partial r = 0$. В случае искривленных поверхностей только для поверхности натяжения соблюдается равенство между поверхностным натяжением и работой образования единицы поверхности. При термодинамическом описании систем с искривленными поверхностями раздела применение поверхности натяжения наиболее удобно в математическом отношении и приводит к наиболее простым формулам. Поверхность натяжения — это разделительная поверхность, удовлетворяющая некоторым дополнительным условиям [5] (с. 53).

Введение понятия о поверхности натяжения позволяет описать поведение наночастицы в соответствии с рекомендациями А. И. Русанова [2] одной из форм фундаментального уравнения Гиббса:

$$Ad\sigma = -S^\beta dT^\beta + V^\beta dp^\beta - \sum m_i^\beta d\mu_i^\beta, \quad (6.5)$$

где площадь A и объем ядра относятся к поверхности натяжения. В работе [48] принципы выбора поверхности натяжения не обсуждаются. В уравнении (6.5) m — масса i -го компонента. Все изложенное в работе [48] базируется на разделе монографии [2], посвященном методам термодинамического описания малых объектов (термин «наночастицы» тогда еще не употреблялся). Добавлением является только рассмотрение поверхностного натяжения отдельных граней кристаллических частиц, что также в соответствующем разделе изложено в монографии [2].

В небольшом учебном пособии П. Булера [27] предпринята попытка максимально просто описать термодинамические свойства нанодисперсных частиц. При этом следует иметь в виду, что ряд понятий, общепринятых в классической термодинамике, П. Булером отвергается, имеются и терминологические особенности. В частности, вместо термина «поверхностное натяжение» автором

[27] используется только термин «удельная поверхностная энергия вещества», полностью исключается употребление понятия «энталпия» и т. п. Тем не менее в работе [27] содержится попытка наиболее элементарного описания нанодисперсных частиц методами термодинамики. Используются следующие термодинамические характеристики:

Молярная площадь поверхности, A , $\text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$,

Внутренняя энергия нанодисперсного вещества, $U^H = U + U^A$,
Дж·моль⁻¹,

Внутренняя энергия массивного вещества, U , Дж·моль⁻¹,

Поверхностная энергия, $U^A = \sigma A$, Дж·моль⁻¹,

Удельная поверхностная энергия, σ , Дж·м⁻²,

$$\sigma = \left(\frac{\partial U^A}{\partial A} \right)_{p, T},$$

Свободная энергия (энергия Гиббса) нанодисперсного вещества, $G^H = G + G^A$ Дж·моль⁻¹,

Свободная энергия (энергия Гиббса) массивного вещества, G ,
Дж·моль⁻¹,

Поверхностная свободная энергия (энергия Гиббса), $G^A = -\sigma A$,
Дж·моль⁻¹.

Приводятся соответствующие обозначения и для энтропии массивного вещества и вещества в нанодисперсном состоянии. Используя принятые в работе [27] понятия, рассмотрим некоторые процессы для нанодисперсных систем.

Зависимость поверхностной энергии нанодисперсного вещества от площади его поверхности. Удельная поверхностная энергия вещества σ равна

$$\sigma = \left(\frac{\partial U^A}{\partial A} \right)_{p, T}, \quad (6.6)$$

где U^A — избыток внутренней энергии в поверхности одного моля вещества, если площадь A увеличивается на 1 м². При обсуждении зависимости поверхностной энергии вещества от площади его поверхности автор [27] исходит из того, что при начальной пло-

щади поверхности A_0 молярная внутренняя энергия вещества равна U . С ростом молярной площади поверхности A внутренняя энергия вещества увеличивается за счет избытка U^A , т. е. за счет поверхностной энергии. поэтому суммарная молярная энергия дисперсного вещества U^H равна, как выше указано

$$U^H = U + U^A, \quad (6.7)$$

Интегрирование уравнения (6.6) при постоянном значении σ ведет к выражению

$$U^A = \sigma(A - A_0). \quad (6.8)$$

Для нанодисперсных систем $A \gg A_0$ и уравнения (6.7) и (6.8) можно представить в следующем виде

$$U^A = \sigma A. \quad (6.9)$$

$$U^H = U + \sigma A. \quad (6.10)$$

С учетом ранее рассмотренных зависимостей для дисперсных систем получаем следующие выражения для поверхностной энергии нанодисперсных частиц (V^M — объем одного моля, молярный объем):

частицы сферической формы, радиус r ,

$$U^A = \frac{3\sigma V^M}{r}; \quad (6.11)$$

частицы в форме нити, радиус нити r ,

$$U^A = \frac{2\sigma V^M}{r}; \quad (6.12)$$

частицы в форме пластин, толщина d ,

$$U^A = \frac{2\sigma V^M}{d}. \quad (6.13)$$

Как видно из этих уравнений, поверхностная энергия вещества обратно пропорциональна радиусу шара и нитей или толщине пластины. Поскольку поверхностная энергия Гиббса равна поверхностной внутренней энергии с обратным знаком, то для величины G^A нанодисперсных частиц различной формы

будут справедливы зависимости (6.11)–(6.13), но взятые со знаком минус.

Изменение термодинамических функций при плавлении нанодисперсного вещества. При плавлении изменяются площади поверхности одного моля от $A_{\text{ТВ}}$ до $A_{\text{Ж}}$ и поверхностные энергии Гиббса:

$$G_{\text{ТВ}}^A = -\sigma_{\text{ТВ}} A_{\text{ТВ}}; \quad (6.14)$$

$$G_{\text{Ж}}^A = -\sigma_{\text{Ж}} A_{\text{Ж}}. \quad (6.15)$$

В уравнениях (6.14) и (6.15) $\sigma_{\text{ТВ}}$ и $\sigma_{\text{Ж}}$ — удельные поверхностные энергии твердого и жидкого вещества при температуре плавления. Если сферическая частица плавится, то образовавшаяся жидкость сохраняет сферическую форму и при температуре плавления сохраняется равенство $G_{\text{ТВ}}^H = G_{\text{Ж}}^H$.

Принимая во внимание зависимости:

$$G_{\text{ТВ}}^H = G_{\text{ТВ}} + G_{\text{ТВ}}^A, \quad (6.16)$$

$$G_{\text{Ж}}^H = G_{\text{ТВ}}^H = G_{\text{Ж}} + G_{\text{Ж}}^A \quad (6.17)$$

и учитывая, что для массивного вещества при температуре плавления $G_{\text{ТВ}} = G_{\text{Ж}}$, получаем

$$G_{\text{ТВ}}^A = G_{\text{Ж}}^A. \quad (6.18)$$

На основании уравнений (6.18), (6.14) и (6.15) можно записать

$$\sigma_{\text{ТВ}} A_{\text{ТВ}} = \sigma_{\text{Ж}} A_{\text{Ж}} \quad (6.19)$$

отсюда следует

$$\sigma_{\text{ТВ}} = \sigma_{\text{Ж}} \frac{A_{\text{Ж}}}{A_{\text{ТВ}}}. \quad (6.20)$$

Принимая во внимание известную зависимость между площадью поверхности сферы и ее объемом, получаем следующее соотношение

$$\frac{A_{\text{Ж}}}{A_{\text{ТВ}}} = \left(\frac{V_{\text{Ж}}}{V_{\text{ТВ}}} \right)^{2/3}. \quad (6.21)$$

Уравнения (6.20) и (6.21) позволяют получить выражение для расчета удельной поверхностной энергии твердого вещества при температуре плавления:

$$\sigma_{\text{ТВ}} = \sigma_{\text{ж}} \left(\frac{V_{\text{ж}}}{V_{\text{ТВ}}} \right)^{2/3}. \quad (6.22)$$

Зависимость температуры фазового превращения нанодисперсного вещества от площади его поверхности. К фазовым превращениям отнесем полиморфное превращение и плавление. Обозначим через G_1 и G_2 энергии Гиббса двух нанодисперсных фаз 1 и 2 данного вещества, имеющих молярные площади A_1 и A_2 . При температуре фазового превращения $T_{\text{фп}}$ фазы 1 и 2 находятся в равновесии

$$G_1^H = G_2^H. \quad (6.23)$$

Если увеличить площадь поверхности фазы 1 на величину dA_1 , то температура фазового превращения изменится на величину dT , площадь поверхности фазы 2 — на величину dA_2 , а энергии Гиббса G_1^H и G_2^H изменятся на величины $dG_1^H = dG_1^A$ и $dG_2^H = dG_2^A$. для фазового превращения при $T_{\text{фп}} + dT$ справедливо равенство

$$G_1^H + dG_1^A = G_2^H + dG_2^A. \quad (6.24)$$

Если вычесть из уравнения (6.24) уравнение (6.23), то получаем для фазового превращения при температуре $T_{\text{фп}} + dT$ равенство

$$dG_1^A = dG_2^A \quad (6.25)$$

С учетом уравнений

$$dG_1^A = -S_1^A dT - \sigma_1 dA_1 \quad (6.26)$$

$$dG_2^A = -S_2^A dT - \sigma_2 dA_2 \quad (6.27)$$

в приближении $dA_1 = dA_2 = dA$ получаем выражение

$$\frac{dT}{dA} = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{S_2^A - S_1^A}. \quad (6.28)$$

В этом уравнении S_2^A и S_1^A , σ_2 и σ_1 — поверхностные энтропии и удельные поверхностные энергии фаз 1 и 2.

Для процесса плавления уравнение (6.28) можно записать следующим образом:

$$\frac{dT_{\text{пл}}}{dA} = -\frac{\sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\text{тв}}}{S_{\text{ж}}^A - S_{\text{тв}}^A}. \quad (6.29)$$

Для сферических частиц $dA = -\frac{3V}{r^2} dr$. Подстановка этого значения в уравнение (6.29) приводит к следующей зависимости:

$$\frac{dT_{\text{пл}}}{dr} = \frac{3V(\sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\text{тв}})}{(S_{\text{ж}}^A - S_{\text{тв}}^A)r^2}. \quad (6.30)$$

Для нитевидных частиц $dA = -\frac{2V}{r^2} dr$. Соответственно получаем:

$$\frac{dT_{\text{пл}}}{dr} = \frac{2V(\sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\text{тв}})}{(S_{\text{ж}}^A - S_{\text{тв}}^A)r^2}. \quad (6.31)$$

Введем обозначение, которое содержит только термодинамические характеристики процесса плавления — $\alpha_{\text{пл}}$, термодинамический коэффициент плавления:

$$\alpha_{\text{пл}} = \frac{\sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\text{тв}}}{S_{\text{ж}}^A - S_{\text{тв}}^A} = \frac{\Delta_{\text{пл}}\sigma}{\Delta_{\text{пл}}S^A}. \quad (6.32)$$

Тогда на основании уравнений (6.30), (6.31) и (6.32) для сферических и нитевидных частиц получаем следующие зависимости:

$$\frac{dT_{\text{пл}}}{dr} = \alpha_{\text{пл}} \frac{3V}{r^2} \quad \text{и} \quad \frac{dT_{\text{пл}}}{dr} = \alpha_{\text{пл}} \frac{2V}{r^2}.$$

В учебном пособии П. Булера приводится полученная экспериментально (Buffat Ph., Borel J.-P. // Phys. Rev. A. 1976. Vol. 13. P. 2287) зависимость температуры плавления золота от радиуса его сферических наночастиц [27]. Эта кривая воспроизводится на рис. 6.4.

На основании представленной на рис. 6.4 зависимости в учебном пособии [27] рассчитаны коэффициент плавления для сферических наночастиц золота ($1,122 \text{ нм} \leq r \leq 6,700 \text{ нм}$) $\alpha_{\text{пл}}$, изменение удельной поверхностной энергии (поверхностного натяжения) $\Delta_{\text{пл}} S^A$. Коэффициент $\alpha_{\text{пл}}$ увеличивается с уменьшением радиуса наночастиц.

Автором [27] рассмотрены возможности оценки целого ряда других термодинамических характеристик наночастиц исходя исключительно из формы частиц и их размеров. Все остальные особенности наночастиц не принимаются во внимание.

Размерные эффекты в нанохимии. Напомним уже приводившееся определение понятия размерных эффектов в химии [36, 50] «...это явление, выражающееся в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, происходящее в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров». Доказано, что проявление размерных эффектов — одно из основных отличий нанохимии от химических превращений при обычных условиях проведения реакции.

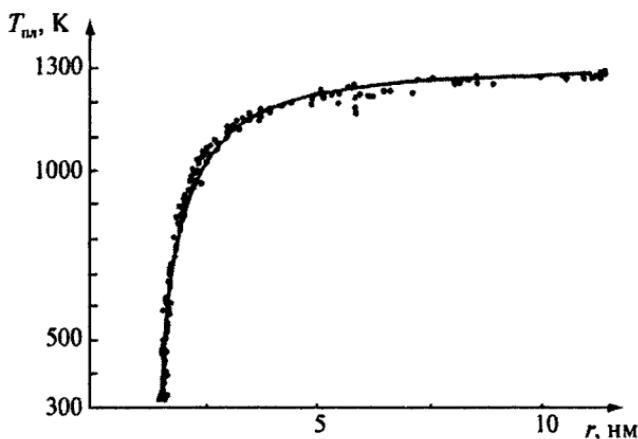


Рис. 6.4. Зависимость температуры плавления ($T_{\text{пл}}$, К) от радиуса (r , нм) сферических наночастиц золота

Различают два типа размерных эффектов: внутренний (собственный) и внешний. Внутренний размерный эффект связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах индивидуальных частиц или получаемых в результате их самоорганизации ансамблей, т. е. связан со свойствами самих частиц малых размеров. Внешний размерный эффект является зависящим от размеров частиц ответом на какое-либо внешнее воздействие (внешнее поле или действие сил), не связанное с внутренним размерным эффектом.

Внутренний размерный эффект связан с электронными и структурными свойствами частиц, определяющими их химическую активность, энергию связи и кристаллографическую структуру. Одним из проявлений внутреннего размерного эффекта является уже упоминавшееся снижение температуры плавления нанобъектов, которое может быть очень значительным.

Внешний размерный эффект проявляется при самых разнообразных внешних воздействиях, включая нагревание, охлаждение, внешнее давление и другие виды воздействий.

Внутренний размерный эффект может возникать при изменении структуры частицы и локализации электронов в ней, происходящих под влиянием изменения поверхности. С размером частицы, влияющим на ее реакционную способность, связаны такие свойства частиц, как изменение температуры полиморфных превращений, увеличении растворимости, сдвиг химического равновесия.

Результаты экспериментальных исследований, теоретический анализ, относящиеся к термодинамическому описанию поведения малых частиц, показали, что размер частицы является активной переменной, определяющей вместе с другими термодинамическими переменными состояние системы и ее реакционную способность. Размер частицы можно рассматривать как своего рода эквивалент температуры. Это указывает на то, что с наноразмерными частицами возможно осуществление реакций, не идущих с веществами в компактном состоянии. При размере частиц диаметром менее 1–2 нм наблюдались явления перехода металл — неметалл, что может заметно отражаться на реакционной способности частиц. Подробно наблюдаемые в различных областях химии наночастиц размерные эффекты рассмотрены в обзоре [50] (по состоянию на 2002 г.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Русанов А. И.** Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1960. 179 с.
2. **Русанов А. И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
3. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. В двух томах. Т. 1. М.: Химия, 1969. 592 с.
4. **Глазов В. М.** Основы физической химии: Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа. 1981. 456 с.
5. **Адамсон А.** Физическая химия поверхностей. Пер с англ. М.: Мир, 1979. 568 с.
6. **Фролов Ю. Г.** Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Изд. 3-е. М.: Альянс, 2004. 462 с.
7. **Арсентьев П. П., Коледов Л. А.** Металлические расплавы и их свойства. М.: Металлургия, 1976. 375 с.
8. **Морачевский А. Г.** Физико-химические свойства жидких металлов и сплавов: учеб. пособие. Л.: Изд-во ЛПИ, 1986. 80 с.
9. Физическая химия неорганических материалов: в 3-х томах / Под ред. В. Н. Еременко. Т. 2: Поверхностное натяжение и термодинамика металлических расплавов. Киев: Наукова думка, 1988. 191 с.
10. **Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И.** Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1988. 200 с.
11. **Семенченко В. К.** Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гос. изд-во тех.-теорет. литер., 1957. 491 с.
12. **Попель С. И.** Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
13. **Морачевский А. Г., Сладков И. Б.** Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): справочн. изд. СПб.: Химия, 1996. 312 с.

14. Справочник по расплавленным солям. Т. 2. Термодинамика и поверхностное натяжение / Пер. с англ. под ред. и с дополнениями А. Г. Морачевского. Л.: Химия, 1972. 159 с.
15. Степанов В. П. Межфазные натяжения в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УИФ «Наука», 1993. 304 с.
16. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справочн. изд. М.: Металлургия, 1993. 304 с.
17. Ниженко В. И., Флока Л. И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
18. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. СПб.: 1995. 400 с.
19. Ребиндер П. А. Взаимосвязь поверхностных и объемных свойств растворов поверхностно-активных веществ // Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 1978. С. 157–181.
20. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 310 с.
21. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
22. Кузнецов Б. Н. Синтез и применение углеродных сорбентов // Соросовск. Образоват. журн. 1999. № 12. С. 29–34.
23. Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. 513 с.
24. Фуллерены: Учебное пособие / Л. Н. Сидоров, М. А. Юровская и др. М.: Изд-во «Экзамен», 2005. 688 с.
25. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 444 с.
26. Попель С. И. Физикохимия дисперсных систем в металлургии: Учеб. пособие. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2002. 51 с.
27. Булер П. Нанотермодинамика. СПб.: ООО «Янус», 2004. 172 с.
28. Тихомиров В. К. Пены. М.: Химия, 1983. 265 с.
29. Урьев Н. Б. Структурированные дисперсные системы // Соросовск. Образоват. Журн. 1998. № 6. С. 42–47.
30. Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 11. С. 995–1005.
31. Сумм Б. Д., Иванова Н. И. Коллоидно-химические аспекты нанохимии — от Фарадея до Пригожина // Вестник Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 2001. Т. 42, № 5. С. 300–305.
32. Меретуков М. А. Кластеры золота // Цветные металлы. 2005. № 9. С. 24–29.

33. Фейнман Р. Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в мир физики // Рос. химич. ж. 2002. Т. 46, № 5. С. 4–6.
34. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко и др. / Пер. с англ. под ред. Р. А. Андриевского. М.: Мир, 2002. 278 с.
35. Русанов А. И. Удивительный мир наноструктур // Ж. общ. химии. 2002. Т. 72, № 4. С. 532–549.
36. Сергеев Г. Б. Нанохимия: учебное пособие. 2-е изд. М.: КДУ, 2007. 336.
37. Основы прикладной нанотехнологии / А. А. Абрамян, В. И. Балабанов, В. И. Беклемишев и др. М.: МАГИСТР-ПРЕСС, 2007. 208 с.
38. Думанский А. В. Избранные труды. Коллоидная химия. Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 1990. 344 с.
39. Сергеев Г. Б. Нанохимия металлов // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 915–935.
40. Русанов А. И. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука, 2006. 221.
41. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1979. 256 с.
42. Болдырев В. В. Свойства и применение металлических порошков. Киев: Наукова думка, 1986. 78 с.
43. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб.: Химия, 1992. 280 с.
44. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: Уро РАН, 1998. 199 с.
45. Карлов Н. В., Кириченко М. А., Лукьянчук Б. С. Макроскопическая кинетика термохимических процессов при лазерном нагреве: состояние и перспективы // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 3. С. 223–248.
46. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. 224 с.
47. Русанов А. И. Нанотермодинамика: химический подход // Рос. хим. ж. 2006. Т. 50, № 2. С. 145–151.
48. Лисовский А. Ф. О применении термодинамики для исследования наночастиц // Сверхтвердые материалы. 2007. № 5. С. 31–37.
49. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / Пер. с нем. М.: Наука, 1986. 208 с.
50. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанохимии // Рос. химич. журн. 2002. Т. 46, № 5. С. 22–29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
<i>Глава 1</i> Термодинамическое описание поверхностного слоя в гетерогенных системах	7
1.1. Поверхностный слой на границе раздела фаз	7
1.2. Общие условия равновесия поверхностного слоя с объемными фазами	11
1.3. Поверхностное натяжение и капиллярные явления	16
1.4. Методы определения поверхностного натяжения жидких фаз	27
1.5. Поверхностное натяжение различных индивидуальных жидких веществ и поверхностная энергия твердых тел	33
<i>Глава 2</i> Поверхностное взаимодействие контактирующих конденсированных фаз: адгезия, смачивание, растекание	45
<i>Глава 3</i> Адсорбция на твердых и жидких поверхностях	59
3.1. Адсорбция газов и паров на твердых поверхностях	60
3.2. Адсорбция на жидких поверхностях. Поверхностно-активные вещества	74
3.3. Адсорбция из растворов на твердых поверхностях	81
3.4. Углеродные адсорбенты, их синтез и свойства	86
<i>Глава 4</i> Дисперсные системы	91
4.1. Основные понятия и определения. Классификация дисперсных систем	91
4.2. Краткая характеристика типичных дисперсных систем	98
4.3. Устойчивость и укрупнение дисперсных систем	105
<i>Глава 5</i> Коллоидные растворы и их свойства	116
<i>Глава 6</i> Наноматериалы	126
6.1. Основные понятия и определения	126
6.2. Пути получения и свойства наночастиц	129
6.3. Краткая характеристика методов синтеза нанокристаллических порошков	133
6.4. Применение термодинамических зависимостей при описании наночастиц	138
Библиографический список	151

Андрей Георгиевич МОРАЧЕВСКИЙ
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ
И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ
Учебное пособие
Издание второе, стереотипное

Зав. редакцией химической литературы
М. В. Макеева
Выпускающие *Е. П. Королькова, Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10
от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
192029, Санкт-Петербург, Общественный пер., 5.
Тел./факс: (812) 412-29-35, 412-05-97, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 04.03.15.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108 1/32.
Печать офсетная. Усл. п. л. 8,40. Тираж 500 экз.

Заказ № .

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в ОАО «Издательско-полиграфическое предприятие «Правда Севера».
163002, г. Архангельск, пр. Новгородский, д. 32.
Тел./факс (8182) 64-14-54; www.ippps.ru