



У

чебное

пособие

*О. В. Альмяшева
В. В. Гусаров
О. А. Лебедев*

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

*Санкт-Петербург
2004*

Министерство образования и науки РФ

Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»

О. В. Альмяшева В. В. Гусаров О. А. Лебедев

Поверхностные явления

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
2004

УДК 541.18 (075)

ББК Г58 я7

А 57

Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Лебедев О.А. Поверхностные явления: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004. 28 с.

Содержит основные сведения о термодинамической и кинетической теориях поверхностных явлений, об эффектах, оказываемых поверхностью на свойства дисперсных материалов, о применении поверхностных явлений в практических целях.

Предназначено для студентов первого курса всех факультетов ЭТУ «ЛЭТИ».

Рецензенты: кафедра термодинамики и кинетики СПбГУ; д-р хим. наук, проф. Е.Г. Семин (СпбПУ).

Утверждено

Редакционно-издательским советом утверждается
в качестве учебного пособия

© СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2004

ISBN 5-7629-0601-9

Введение

Поведение и свойства вещества в поверхностном слое (на границе контакта фаз) и в объеме существенно различаются. Изучение причин имеющихся различий и систематическое использование поверхностных явлений в практике привели к появлению новых направлений в науке и технике, таких как химия и физика поверхности, коллоидная химия, химия сорбентов, теория и технология адгезионных процессов и др.

В частности, изучение процессов адгезии позволило понять причины смачивания и прилипания тел друг к другу и разработать многочисленный ассортимент клеев, дающих прочное сцепление с металлами, керамикой, стеклом, резиной, деревом и другими материалами (*адгезия* характеризуется образованием связи между молекулами разнородных веществ, в отличие от *когезии* – явления, характеризующегося образованием межмолекулярных связей между молекулами одного и того же вещества).

Повышенный интерес к поверхностным явлениям наблюдается в последние годы в связи с появлением наноматериалов, развитием нанотехнологий, разработкой теории фракталов применительно к описанию материалов, разрывающей грани между поверхностными (двумерными) и объемными (трехмерными) объектами. Указанные темы будут рассмотрены в последних разделах данного издания.

Сорбция: адсорбция и абсорбция. Сорбент и сорбат. Физическая адсорбция, хемосорбция

Сорбция (от лат. *sorbeo* – поглощаю) – процесс поглощения одного вещества поверхностью или объемом другого. Вещество, частицы которого поглощаются (газ, жидкость или растворенный компонент), называется «*сорбат*» (иногда – «*сорбтив*»). Поглотитель (чаще всего твердое тело) называется *сорбентом*. Сорбат может поглощаться сорбентом только поверхностью (процесс адсорбции) или всем объемом (процесс абсорбции).

Адсорбция – процесс концентрирования вещества в пограничном слое на границе контакта фаз. По агрегатному состоянию фаз границы контакта делят на следующие группы: твердое тело – твердое тело, твердое тело – жидкость, твердое тело – газ, жидкость – жидкость, жидкость – газ (сокращенно, Т–Т, Т–Ж, Т–Г, Ж–Ж, Ж–Г соответственно).

Абсорбция – это процесс объемного поглощения вещества, который,

начинаясь с поверхности поглощающего тела, со временем распространяется на весь его объем.

Физическая адсорбция имеет место в том случае, когда частицы адсорбата и адсорбента связываются только относительно слабыми силами межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсовыми силами). Процесс физической адсорбции сопровождается выделением сравнительно небольшого количества теплоты – в пределах 8...20 кДж/моль.

В тех случаях, когда имеет место химическое взаимодействие адсорбата и адсорбента, процесс адсорбции называют *хемосорбцией*. Образование химической связи приводит к формированию нового химического соединения на поверхности адсорбента. Тепловой эффект процесса хемосорбции имеет, как правило, порядок 100 кДж/моль и является экзотермическим. Пример хемосорбции – адсорбция кислорода металлами. Хемосорбция может распространяться с поверхности адсорбента на его объем, переходя в обычную гетерогенную химическую реакцию.

Величина адсорбции

Адсорбционная способность любого адсорбента определяется в первую очередь его удельной площадью поверхности s_0 :

$$s_0 = s/m,$$

где s – площадь поверхности адсорбента; m – его масса: $m=dV$ (d – плотность адсорбента, кг/м³, V – объем, м³). Отсюда

$$s_0 = s/(dV) = (1/d)(s/V) = (1/d)\delta,$$

где $\delta = s/V$ – степень дисперсности (раздробленности) адсорбента.

Удельная площадь поверхности адсорбента s_0 , а следовательно, и его адсорбционная способность, будут тем больше, чем больше его степень дисперсности δ или чем меньше линейные размеры частиц, на которые раздроблен адсорбент.

Активные (хорошо поглощающие) адсорбенты обладают весьма большой удельной площадью поверхности. Например, наиболее часто применяемые в научных целях и производственной практике поглотители – активированный уголь, силикагель, цеолиты – имеют s_0 до нескольких сотен и даже тысяч метров квадратных на 1 г (!).

Способность адсорбента поглощать адсорбат характеризуется величиной адсорбции. *Величина адсорбции* – это избыток массы адсорбата в пограничном слое над массой его в равном объеме окружающей среды, отнесенный к единице поверхности адсорбента.

Иногда величину адсорбции выражают в молях адсорбата, отнесенных к 1 м^2 (или к 1 см^2) поверхности адсорбента.

Поскольку довольно часто поверхность адсорбента неизвестна, величину адсорбции выражают в молях адсорбата, отнесенных к 1 г адсорбента (моль/г).

Поверхностное натяжение на границе соприкасающихся фаз

Явление адсорбции связано с особым энергетическим состоянием частиц на поверхности поглотителя (адсорбента), отличающимся от энергетического состояния частиц, находящихся в его объеме.

Рассмотрим строение поверхности раздела фаз (Ж–Г, Ж–Ж, Ж–Т, Т–Т, Т–Г) на примере случая контакта жидкой и газообразной фаз (рис.1). Выделим два молекулярных слоя в жидкости: 1 – на границе раздела фаз, 2 – в глубине жидкости. Вокруг молекул условно проведем сферы действия межмолекулярных сил. Молекулы жидкости, находящиеся на поверхности (слой 1), обладают некоторым избытком энергии по сравнению с молекулами внутри жидкой фазы (слой 2). В самом деле, равнодействующая сил притяжения, которые испытывают молекулы слоя 2, равна нулю. Силы, действующие на молекулы слоя 1, не скомпенсированы, они стремятся как бы втянуть эти молекулы внутрь жидкости и тем самым уменьшить поверхность раздела фаз. Подобная нескомпенсированность межмолекулярных сил у молекул поверхностного слоя (жидкости – в данном случае) выражается как некоторый избыток энергии поверхностного слоя по сравнению со значением энергии в таком же объеме, взятом внутри поглощающего вещества. Эта избыточная энергия может быть снижена за счет возникновения адсорбционного взаимодействия частиц адсорбента с молекулами, атомами или ионами адсорбата.

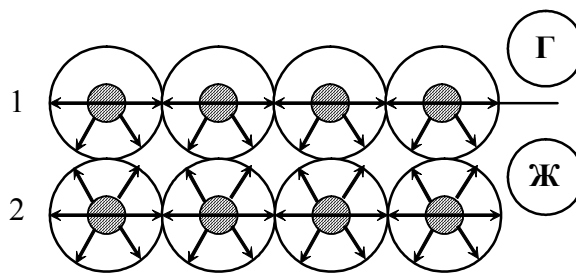


Рис. 1. Условное изображение строения границы раздела жидкой и газообразной фаз

Избыток свободной энергии в поверхностном слое, отнесенный к еди-

нице поверхности поглощающего тела носит название *поверхностного натяжения* (σ). Единицы измерения σ – ньютон на метр или джоуль на метр квадратный.

Поверхностное натяжение, таким образом, не полная энергия поверхности: оно представляет собой максимальную полезную работу, затрачиваемую на образование единицы поверхности (1 м^2), т. е. это, фактически, удельный изобарно-изотермический потенциал поверхности.

За счет такой избыточной энергии и происходит, как уже указывалось, притяжение поверхностью адсорбента молекул газов и растворенных веществ.

В табл. 1 приведены значения поверхностного натяжения различных жидкостей и твердых веществ.

Таблица 1

Значения поверхностного натяжения некоторых жидкостей и твердых веществ при 20°C

Вещество	Вода (H_2O)	Этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Ацетон ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}$)	Бензол (C_6H_6)	Хлороформ (CHCl_3)	Толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$)	Ртуть (Hg)
σ , мДж/м ²	72.8	22.1	22.7	28.9	26.6	28.5	472

При образовании поверхности площадью Δs изменение свободной энергии Гиббса $\Delta G = \sigma \Delta s$, где σ является интенсивным фактором, а Δs – экстенсивным фактором в системе.

Из курса физической химии известно, что

$$(\partial G / \partial T)_p = -S \quad \text{и} \quad (\partial \Delta G / \partial T)_p = -\Delta S.$$

Здесь S – энтропия, нижний индекс « p » указывает на то, что соответствующие частные производные берутся при условии постоянства давления в системе.

Пренебрегая изменением значения поверхности Δs с температурой, можно определить изменение энтропии при образовании новой поверхности следующим образом:

$$(\partial \Delta G / \partial T)_p = \Delta s (\partial G / \partial T)_p, \quad \text{откуда} \quad \Delta S = -\Delta s (\partial \sigma / \partial T)_p.$$

Поскольку поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается, т. е. $(\partial \sigma / \partial T)_p < 0$, то из выражения для ΔS следует, что $\Delta S > 0$, а это означает, что образование новой поверхности сопровождается *увеличением энтропии*. Оно происходит с поглощением тепла из окружающей среды, т. е. сопровождается охлаждением системы, если не подводить требуемое количество тепла извне.

Согласно уравнению $G=H-TS$, изменение энтальпии $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$.

После подстановки значения ΔS , изменение энтальпии можно записать в виде

$$\Delta H = \sigma\Delta s - T\Delta s \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_p = \Delta s \left[\sigma - T \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_p \right].$$

Для высокодисперсных продуктов значение ΔH может достигать от нескольких килоджоулей на моль до нескольких их десятков, что нередко недооценивается исследователями, применяющими термодинамические методы к описанию дисперсных систем. Например, теплота образования бромида серебра (AgBr) в крупнокристаллическом состоянии на 14.2 кДж/моль больше, чем в высокодисперсном. Такой эффект может сильно влиять на положение равновесия во всех процессах, происходящих с участием данного вещества, а также и на другие его свойства.

Почему поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается? При повышении температуры вещество расширяется, силы взаимного притяжения между молекулами внутри вещества и в поверхностном слое ослабляются, что и приводит к уменьшению σ с ростом температуры. Существует температура, при которой значение σ становится равным нулю, – *критическая температура*, и выше этой температуры вещество уже не может находиться в конденсированном состоянии.

Условия самопроизвольного протекания процесса при постоянстве T и p : $dG < 0$, т. е. $\sigma ds < 0$. Таким образом, при постоянстве поверхностного натяжения σ самопроизвольно могут протекать только те процессы, которые сопровождаются уменьшением поверхности. Следовательно, условие равновесия дисперсной системы соответствует минимуму поверхности s , т. е. $ds = 0$ и $d^2s > 0$.

Самопроизвольное протекание процессов в направлении уменьшения суммарной поверхности s при постоянстве σ приводит к уменьшению дисперсности, т. е. к укрупнению частиц. Этим и обусловлено слияние мелких капель в туманах, дождевых облаках и эмульсиях, агрегация высокодисперсных частиц в более крупные образования. Все это приводит к разрушению дисперсных систем: туманы и дождевые облака проливаются дождем, эмульсии расслаиваются, коллоидные растворы коагулируют, т. е. разделяются на осадок дисперсной фазы (коагулят) и дисперсионную среду и т. д.

В отсутствие каких-либо воздействий жидкость стремится уменьшить свою поверхность, поскольку это приводит к уменьшению энергии Гиббса.

Именно поэтому жидкость стремится принять *форму сферической капли*, так как из всех мыслимых фигур шар при заданном объеме имеет наименьшую поверхность. Таковую же форму и по той же причине приобретает пузырек газа в жидкости.

Если в той или иной системе значение поверхности не может изменяться ($s = \text{const}$), то из выражения $\Delta G = s\Delta\sigma$ следует, что самопроизвольное протекание процесса ($sd\sigma < 0$) возможно за счет уменьшения σ на границе раздела фаз. Это и является причиной адсорбционных процессов, состоящих в изменении концентрации и состава веществ на границе раздела фаз.

Все самопроизвольные процессы на границах раздела фаз происходят в направлении уменьшения свободной поверхностной энергии. Следовательно, положительная адсорбция, приводящая к повышению концентрации вещества в пограничном слое, возможна только в том случае, если при этом уменьшается поверхностное натяжение (и тем самым уменьшается изобарный потенциал поверхности).

Поверхностное натяжение твердых тел влияет на многие их свойства. Поскольку в кристаллах силы взаимного притяжения частиц в различных направлениях неодинаковы, поверхностное натяжение разных граней кристалла также неодинаково. Наименьшее суммарное значение изобарного потенциала всей поверхности кристалла $\Sigma(\sigma s)$ достигается при определенном соотношении в размерах его граней, в отличие, например от жидкости, где оно достигается при шарообразной форме тела. С этим связано то обстоятельство, что кристаллам, в отличие от жидкостей, присуща определенная геометрическая форма. Та форма кристалла, которая отвечает наименьшему значению суммарной поверхностной энергии всех граней $\Sigma(\sigma s)$, обладает наибольшей устойчивостью (*принцип Гиббса–Кюри*).

Так как при увеличении поверхности изобарный потенциал вещества возрастает, то при повышении степени дисперсности (степени раздробленности) вещества или увеличении его пористости увеличивается способность вещества к выделению из данной фазы в любом процессе, т. е. увеличиваются давление насыщенного пара, растворимость, химическая активность и пр.

Поверхностное натяжение растворов

Поверхностное натяжение растворов зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от концентрации последнего и от температуры.

Изотерма поверхностного натяжения – это зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации растворенного вещества при постоянной температуре. Растворенные вещества или понижают поверхностное натяжение растворителя, и в таком случае их называют поверхностно-активными веществами (ПАВ), или повышают поверхностное натяжение и называются поверхностно-инактивными веществами (ПИАВ), или не влияют на поверхностное натяжение растворителя.

На рис. 2 представлена σ раствора как функция концентрации C поверхностно-активных и поверхностно-инактивных веществ: 1 и 2 – растворы ПАВ с большей и меньшей поверхностными активностями соответственно, 3 – раствор поверхностно-инактивного вещества.

Разность концентраций растворенного вещества в поверхностном слое и в таком же слое внутри объема раствора называют поверхностным избытком этого вещества и обозначают греческой буквой Γ (гамма). ПАВ положительно адсорбируются в поверхностном слое и, следовательно, для них $\Gamma > 0$, поскольку это приводит к

уменьшению поверхностного натяжения: $d\sigma/dC < 0$. По отношению к воде, например, поверхностно активны соли жирных кислот – мыла.

Напротив, поверхностно-инактивные (неактивные) вещества адсорбируются отрицательно, т. е. их концентрация в поверхностном слое меньше, чем в объеме раствора ($\Gamma < 0$). При этом поверхностное натяжение несколько возрастает: $d\sigma/dC < 0$ в результате того, что в растворах, например сильных электролитов, поверхностные молекулы воды втягиваются внутрь раствора с большей силой, чем они же в чистой воде.

Адсорбция поверхностно-активных веществ уменьшает энергию химических связей в поверхностном слое твердого тела и, соответственно, уменьшает прочность последнего (*эффект П. А. Ребиндера*). Это явление положено в основу физико-химической механики. В присутствии поверхностно-активных веществ ускоряются процессы механического разрушения материалов, а следовательно, облегчается механическая обработка металлов, бурение горных пород и др.

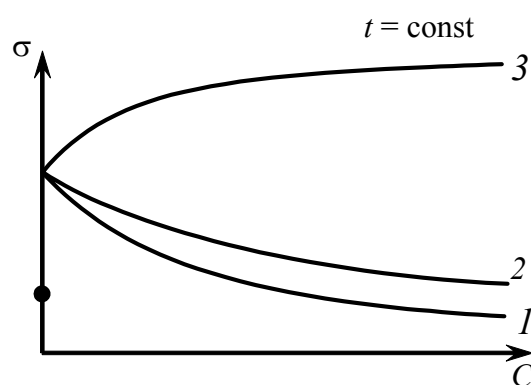


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения раствора σ от концентрации C

Изотерма адсорбции Ленгмюра. Уравнение Фрейндлиха

Как указывалось, поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной свободной энергией Гиббса. Однако твердые тела, в отличие от жидкостей, не могут изменять площадь поверхности самопроизвольным изменением формы. Поэтому тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса в системах, где твердая фаза находится в контакте с газом или с жидким раствором, проявляется главным образом в способности к удерживанию на поверхности молекул газа или растворенного вещества. Последнее возможно, если молекулы растворенного вещества взаимодействуют с поверхностью сильнее, чем с молекулами растворителя (адсорбция).

Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата и от условий протекания, в частности, от давления газа (или от концентрации растворенного вещества) и от температуры. Зависимость адсорбируемого количества газа (или другого вещества) Γ от давления (или концентрации) адсорбата при постоянной температуре называется *изотермой адсорбции* (рис. 3).

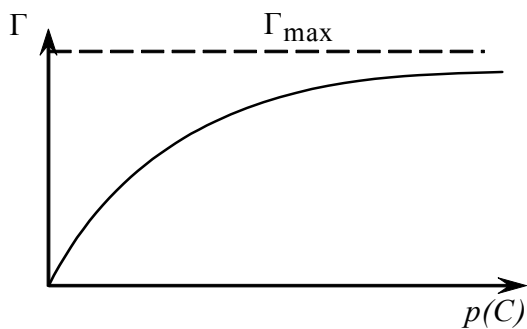


Рис. 3. Вид изотермы адсорбции

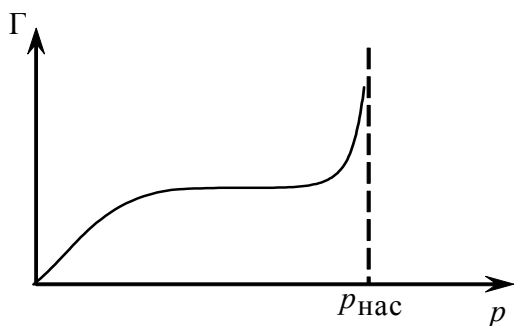


Рис. 4. Вид изотермы адсорбции при наличии явления капиллярной конденсации

С ростом давления увеличивается количество адсорбируемого вещества. Влияние давления более всего сказывается в области низких давлений, где адсорбируемое количество газа прямо пропорционально его давлению. В дальнейшем ход кривой меняется – имеет место постепенное насыщение поверхности адсорбента.

Поскольку в узких капиллярах давление насыщенного пара $p_{\text{нас}}$ более низкое, чем давление над плоской поверхностью (в узких капиллярах при хорошем смачивании мениск всегда вогнут), пар, еще не достигнув значений $p_{\text{нас}}$ по отношению к плоской поверхности, уже насыщен или даже пересыщен по отношению к жидкой фазе, находящейся в тонких капиллярах; пар конденсируется в них, постепенно их заполняя, т. е. происходит *капиллярная конденсация*. Наличие этого явления отражается на изотерме тем, что при приближении к

ним, постепенно их заполняя, т. е. происходит *капиллярная конденсация*. Наличие этого явления отражается на изотерме тем, что при приближении к

$p_{\text{нас}}$ кривая круто поднимается вверх (рис. 4). Положение кривой зависит от характера пор адсорбента.

При адсорбции происходит постепенное заполнение молекулами адсорбируемого вещества поверхности адсорбента: сначала заполняются наиболее активные участки, а затем и вся поверхность. После ее заполнения молекулы могут образовывать второй, третий и т. д. слои. Поэтому различают *мономолекулярную* и *полимолекулярную* адсорбции. При условии мономолекулярности адсорбционного слоя, очевидно, ограничена и его толщина. В этом случае величина адсорбции не может превышать предельного значения $\Gamma = \Gamma_{\text{max}}$.

Д. Ленгмюр ввел ряд упрощений с целью вывода уравнения изотермы адсорбции:

- Все места, на которых закрепляются адсорбируемые частицы, одинаковы, и адсорбция на одном из них не влияет на состояние другого.
- Взаимодействие между адсорбированными частицами пренебрежимо мало.
- Адсорбционный слой мономолекулярен, т. е. состоит из одного слоя молекул. При этом связь адсорбата с адсорбентом достаточно прочна, что исключает перемещение адсорбционного комплекса вдоль поверхности адсорбента (локализованная адсорбция).

Пусть однородная поверхность адсорбента – поглощающего вещества частично занята молекулами газа. Равновесие установится тогда, когда число молекул газа, конденсирующихся на поверхности в единицу времени, станет равным числу молекул, покидающих ее за то же время. Число же конденсирующихся молекул, выраженное в моль на секунду, пропорционально давлению газа p и доле поверхности, которая остается свободной. Если вся поверхность имеет площадь, равную единице, и занятая доля поверхности равна θ , то доля $(1 - \theta)$ свободна. Очевидно, что $\theta = \Gamma/\Gamma_{\text{max}}$, т. е. θ , таким образом, есть степень заполнения адсорбента адсорбатом.

Скорость связывания молекул поверхностью (скорость адсорбции) $v_1 = k_1 p(1 - \theta)$, так как для того, чтобы молекула адсорбировалась, она должна удариться о поверхность и попасть на незанятое место. В связи с тем, что число ударов пропорционально давлению p , а вероятность попадания на незанятое место пропорциональна доле свободной поверхности $(1 - \theta)$, и получается вышеприведенное уравнение.

Молекула *десорбируется*, когда ее энергия окажется достаточной для того, чтобы оторваться от поверхности. Число таких молекул будет, очевидно, пропорционально общему числу адсорбированных молекул, т. е. $v_2 = k_2\theta$.

В этих уравнениях k_1 – константа скорости процесса адсорбции, а k_2 – десорбции.

Адсорбционное равновесие наступает в том случае, когда

$$v_1 = v_2 \text{ или } k_1 p(1-\theta) = k_2\theta,$$

откуда

$$k_1/k_2 = K_p = \theta/[p(1-\theta)],$$

где K_p – константа адсорбционного равновесия при заданной температуре.

Из последнего уравнения находим θ :

$$\theta = K_p p / (1 + K_p p) \text{ или } \theta = (k_1/k_2) \cdot p / (1 + (k_1/k_2) p).$$

Подставив вместо θ его значение через Γ/Γ_{\max} , получим

$$\Gamma = \Gamma_{\max} K_p \cdot p / (1 + K_p p)$$

Данное уравнение и есть уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра для одного компонента, где p – равновесное давление адсорбата (газа).

Изотерма адсорбции Ленгмюра в координатах $\Gamma = f(p)$ является гиперболой (рис. 5).

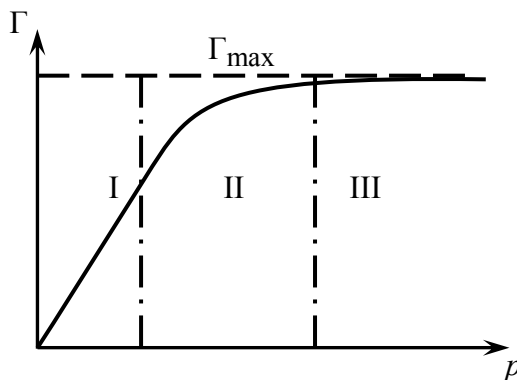


Рис. 5. Изотерма адсорбции Ленгмюра

При малых p ($1 \gg K_p p$) получим $\Gamma = \Gamma_{\max} K_p p$. Следовательно, фактически при малых p выполняется закон Генри (область I на рис. 5).

В области больших давлений ($K_p p \gg 1$) имеем $\Gamma = \Gamma_{\max}$, т. е. происходит насыщение и количество адсорбированного газа не изменяется при повышении давления (область III на рис. 5).

Таким образом, уравнение Ленгмюра хорошо отражает особенности изотермы в области низких и в области высоких давлений, но не всегда хорошо передает зависимость $\Gamma(p)$ в промежуточной области II (см. рис. 5).

Таким образом, уравнение Ленгмюра хорошо отражает особенности изотермы в области низких и в области высоких давлений, но не всегда хорошо передает зависимость $\Gamma(p)$ в промежуточной области II (см. рис. 5).

Чтобы адсорбированная молекула могла покинуть поверхность адсорбента, она должна иметь некоторую энергию, значение которой должно быть не меньше определенного значения $E_{ад}$. Чем больше $E_{ад}$ (энергия адсорбции), тем меньше число молекул, улетающих с поверхности в газовую фазу.

Константа k_1 сравнительно слабо зависит от температуры: наоборот, k_2 определяющая долю адсорбированных молекул, которые имеют энергию, большую, чем энергия адсорбции $E_{ад}$, зависит от температуры существенно, причем эта зависимость подчиняется закону Больцмана:

$$k_2 = k_0 e^{-E_{ад}/(RT)},$$

откуда

$$K_p = k_1/k_2 = (k_1/k_0) e^{E_{ад}/(RT)},$$

т. е. с ростом температуры константа адсорбционного равновесия K_p уменьшается, а следовательно, уменьшается и величина Γ – количество адсорбированного вещества.

Процесс адсорбции экзотермичен: *адсорбция* вещества протекает с *выделением* тепла, *десорбция* – с *поглощением* тепла. Следовательно, согласно принципу Ле-Шателье – Брауна, с *ростом температуры количество адсорбированного вещества уменьшается, с понижением температуры процесс адсорбции усиливается.*

Если адсорбируется не один газ, а несколько, то приходится учитывать константы адсорбционного равновесия для каждого. Например, имеем N адсорбирующихся газообразных компонентов, тогда для i -го компонента

$$\theta_i = K_{pi} / \left(1 + \sum K_{pi} p_i \right),$$

где p_i – парциальное давление i -го компонента.

Представления, развитые Ленгмюром, в значительной степени идеализируют и упрощают действительную картину адсорбции. На самом деле поверхность большинства адсорбентов неоднородна; между адсорбированными частицами имеет место взаимодействие; во многих случаях имеет место не мономолекулярная адсорбция, а полимолекулярная, когда адсорбированные молекулы наслаиваются друг на друга. Вид уравнений, выражающих Γ как функцию концентрации (или давления), зависит от характера неоднородно-

сти поверхности. Технически важные адсорбенты имеют, как указывалось ранее, огромную удельную поверхность (до 1000 м²/г). Хорошо развитая поверхность обуславливает собой значительное молекулярное силовое поле, создавая избыток межфазной энергии на границе.

Взаимодействие между адсорбированными молекулами иногда выражено очень резко и в случае притяжения приводит даже к тому, что адсорбированный газ начинает вести себя как *двумерная жидкость*.

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха для адсорбции на неоднородной поверхности имеет вид $\theta = K_p p^{1/n}$.

После замены θ на Γ / Γ_{\max} , будем иметь:

$$\Gamma = \Gamma_{\max} K_p p^{1/n} = K p^{1/n},$$

где K и n – эмпирические параметры, постоянные для данных адсорбента и газа при данной температуре.

Уравнение Фрейндлиха не отражает особенностей изотермы в области низких и высоких давлений, но для обширной области промежуточных давлений (область II на рис. 5) хорошо согласуется с опытными данными.

Обычно, это уравнение применяют в логарифмическом виде:

$$\lg \Gamma = \lg K + (1/n) \lg p.$$

Очевидно, это уравнение прямой линии в координатах $(\lg \Gamma) - (\lg p)$ и, как всякая прямая, требует для своего определения лишь двух точек.

Влияние характера поверхности на протекание адсорбционных процессов

В процессах адсорбции большое значение имеет характер частиц соприкасающихся фаз: *полярны* они или *неполярны*. Адсорбенты, состоящие из неполярных частиц (неполярная поверхность), плохо взаимодействуют с полярными молекулами, например такими, как молекулы воды. Вода не смачивает неполярные поверхности, т. е. они *гидрофобны* (пример – активированный уголь). Адсорбенты из полярных частиц хорошо смачиваются водой, т. е. они *гидрофильны* (пример – силикагель (SiO₂·nH₂O), широко применяющийся для осушки газов в химической промышленности). При взаимодействии этих адсорбентов с неполярной жидкостью, например с бензолом (C₆H₆), картина обратная: бензол хорошо смачивает уголь и не смачивает силика-

гель. Уголь хорошо адсорбирует растворенные вещества из водных растворов, почти не поглощая воду, в случае же органических растворителей поглощает молекулы самого растворителя. Силикагель энергично адсорбирует воду и слабоорганические жидкости, хорошо адсорбирует растворенные вещества из органических растворителей.

Используя поверхностно-активные вещества (ПАВ), можно менять характер поглощающей поверхности: гидрофобную поверхность делать гидрофильной (или наоборот).

Практическое использование адсорбции

Явление адсорбции широко используется в современной технике и технологии. Список примеров, который далек от полного описания областей практического применения адсорбции, приводится ниже.

1. В *гетерогенном* катализе решающую роль обычно играет процесс адсорбции твердым катализатором реагирующих веществ (как в газовой среде, так и в растворах).

2. Твердые адсорбенты применяются в различных *процессах очистки* газов или жидких растворов от нежелательных примесей или загрязнений. Необходимо особо отметить применение активированного угля в противогазах, предложенное академиком Н. Д. Зелинским во время первой мировой войны. Адсорбенты являются основной составляющей фильтров для очистки питьевой воды от токсичных примесей. Явление адсорбции широко используется в технологии *извлечения и иммобилизации** радионуклидов и других экологически опасных техногенных отходов. Адсорбция лежит в основе процессов *очистки и осушки газов* в производственных условиях, а также *осветления и обесцвечивания растворов* в производствах сахара, глюкозы, нефтепродуктов, фармацевтических препаратов и др.

3. Адсорбция является одним из приемов *извлечения ценных продуктов*, находящихся в виде примесей в газе или в растворах. Например, адсорбционными методами выделяются те или иные редкие металлы при переработке полиметаллических руд.

4. Адсорбция – важнейшая стадия *процесса крашения*. Например, при крашении шерсти вначале имеет место адсорбция красителя, за которой следует уже химическая реакция в адсорбционном слое.

* Иммобилизация радионуклидов – заключение радионуклидов в особо прочные кристаллические или стеклообразные матрицы и захоронение их в геологические формации.

5. Свойства многих порошкообразных материалов, в частности строительных материалов, могут существенно изменяться при адсорбции на их поверхности тех или иных веществ. На этом основана, например *гидрофобизация цемента*.

6. Сорбция и десорбция газов играют большую роль в *электровакуумной технике*. Азот, кислород, водород и другие газы сорбируются стеклом и металлическими частями вакуумных приборов. Для создания глубокого вакуума из прибора газ надо удалять длительной откачкой. Очевидно, чем круче поднимается изотерма адсорбции газа при малых давлениях (концентрациях), тем труднее произвести полную десорбцию его с твердых деталей прибора и тем длительнее должна быть откачка. Откачку проводят с одновременным нагреванием прибора, что облегчает десорбцию газов. Остатки газов в электронных лампах могут сильно влиять на электронную эмиссию с поверхности катода и на другие параметры прибора. У оксидных катодов, например, намного увеличивается работа выхода электронов и понижается электронная эмиссия при «отравлении» их кислородом, диоксидом углерода и др. газами.

Активированный уголь – прекрасный поглотитель остатков газов, могущих десорбироваться из стекла и металлических частей прибора, поэтому он применяется в *ловушках для газов*, охлаждаемых до температуры жидкого воздуха ($-193\text{ }^{\circ}\text{C}$). В вакуумной технике широко применяются и другие газопоглотители, которые вводят в приборы для поглощения остающихся после откачки и выделяющихся во время работы газов. Такие сорбенты (*геттеры*) сокращают время, необходимое для удаления газов вакуумными насосами, и поддерживают в приборах вакуум, обеспечивающий их нормальную и продолжительную работу. В качестве геттеров используют барий, титан, цирконий, лантан, церий, торий, ниобий, тантал и др. Для разных условий нужно выбирать различные поглотители. Например, в области высоких температур ($\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) хорошим поглотителем O_2 , CO_2 , CO , N_2 является порошкообразный цирконий.

7. Во *флотационных процессах* обогащения руд цветных металлов большую роль играет смачивание твердых тел, в большой степени зависящее от состояния поверхности и от наличия на ней тех или иных адсорбированных веществ. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) содержат в своем составе как полярные, так и неполярные группы. В роли полярных групп выступают обычно радикалы NH_2 , OH , SH , COOH , SO_3H и др., в роли неполяр-

ных – углеводородные цепи или циклы. Если твердая адсорбирующая поверхность была вначале гидрофильной, то после добавления поверхностно-активных веществ, располагающихся на ней полярными группами к поверхности, а неполярными – наружу, поверхность становится гидрофобной. Если же поверхность была вначале гидрофобной, то в результате адсорбции ПАВ она становится гидрофильной.

На различной смачиваемости частиц смеси гидрофобного и гидрофильного порошков и основано разделение и обогащение руд цветных и редких металлов методом флотации (рис. 6).

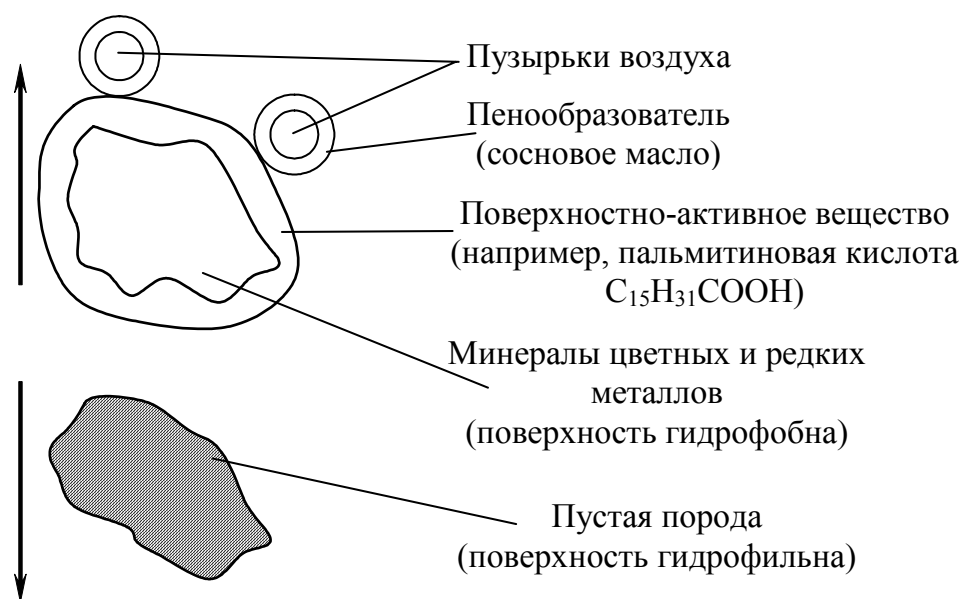


Рис. 6. Схема флотационного процесса

Руда измельчается до порошкообразного состояния, после чего приготавливается суспензия в специальных чанах, куда вводятся флотореагенты (сосновое масло и пальмитиновая кислота) и подается воздух. Ценная составляющая руды благодаря адсорбции ПАВ имеет гидрофобную поверхность. Пена, образующаяся за счет продувки воздуха и вспенивания соснового масла, выносит ценную составляющую руды на поверхность раствора, а пустая порода, будучи гидрофильной, смачивается водой и оседает на дно чана.

8. Адсорбционные процессы лежат в основе различных видов *хроматографии*. Термин «хроматография» происходит от греческих слов «хрома» – *цвет* и «графо» – *пишу*, что можно перевести как «цветопись». Этот метод впервые применил русский ботаник М. С. Цвет для разделения окрашивающих пигментов растений (1903 г.), что и привело к появлению названия «хроматография». Хроматография в настоящее время широко применяется

для глубокого разделения и очистки веществ, причем разрешающая способность хроматографического метода разделения сделала возможным появление новой марки чистоты – «хроматографически чистый». Существуют хроматографические методы, основанные на явлении адсорбции – концентрировании вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними. Как указывалось ранее, термодинамическим обоснованием адсорбции является стремление к снижению поверхностного натяжения. Твердая фаза, на которой происходит адсорбция, – адсорбент, обладающий сильно развитой поверхностью. Через неподвижный адсорбент как бы фильтруется поток жидкого раствора (или газовая смесь).

Рассмотрим подробно процессы хроматографии на примере *разделительной жидкостно-адсорбционной хроматографии*. Если в растворе присутствуют несколько веществ, способных адсорбироваться на данном адсорбенте, то между ними будет происходить конкуренция за место на поверхности. Какие-то вещества в соответствии с их природой и концентрацией будут адсорбироваться преимущественно – в результате раствор будет обедняться определенными компонентами. Разумеется, единичный акт адсорбции не сможет дать полного разделения веществ, но если он будет произведен достаточное число раз приведением обедненного определенным компонентом раствора в контакт с новыми порциями адсорбента, то может быть достигнута необходимая степень отделения одного вещества от другого. В этом и заключается сущность хроматографического разделения веществ.

Метод жидкостно-адсорбционной хроматографии по способу его выполнения подразделяется на *проявительный (элюэнтный)*, *вытеснительный* и *фронтальный*. В хроматографическую колонку (рис. 7) – трубку, заполненную адсорбентом необходимой степени измельчения (силикагели разных марок, оксиды алюминия, магния или кальция, активированный уголь и др.), подается раствор содержащий компоненты *A* и *B*, причем вещество *B* адсорбируется на адсорбенте в колонке сильнее, чем вещество *A*. При проявительном методе (рис. 7, *a*), называемом также элюэнтным, или методом промывания, после подачи в колонку жидкой смеси *A + B*, которая адсорбируется поглотителем, подают жидкость *E* (проявитель или элюэнт), адсорбирующуюся слабее обоих компонентов смеси *A* и *B*. Проходя через слой адсорбента проявитель постепенно вымывает оба компонента, но, преимущественно, компонент *A*, так как он адсорбируется слабее. Через определенное время наблюдается разделение компонентов *A* и *B* по зонам адсорбции (рис. 7, *a*). В

конечном итоге, компоненты A и B будут выведены из адсорбционной колонки промывающей жидкостью, причем порции A и порции B будут отделены друг от друга чистым проявителем.

При вытеснительном методе (вытеснительном промывании – см. рис. 7, б) применяется промывающая жидкость D , адсорбирующаяся сильнее, чем компоненты A и B . В результате с адсорбента вытесняются оба компонента A и B , но компонент A вытесняется быстрее. Возникают три зоны: нижняя, содержащая только компонент A , верхняя – с компонентом B и промежуточная, содержащая оба компонента – A и B . На выходе из колонки определенную часть каждого компонента можно получить в чистом виде, но некоторая доля их так и остается в смеси.

При фронтальном методе (рис. 7, в) через колонку пропускают только разделяемую смесь. Компонент A адсорбируется в меньшей степени, и поэтому распределение компонентов в колонке будет отвечать варианту, показанному на рис. 7, в. В конечном итоге удастся получить в чистом виде лишь компонент A , причем не весь, а только его часть.

Все описанные методы применимы и для разделения смеси газов, в этом случае метод хроматографии носит название газоадсорбционного.

Адсорбционные процессы играют решающую роль в синтезе пленочных структур на поверхности твердофазных матриц методом молекулярного наслаивания (МН). Данный метод был впервые предложен и разработан в 60 – 70-е годы В. Б. Алесковским и его учениками [2]. В настоящее время метод МН используется в технологии изделий электронной техники, катализаторов, биопрепаратов, предкерамических порошков, функциональных оптических покрытий и др. Отметим, что в мировой литературе данный метод рассматривается как основа химической технологии XXI века. Суть метода заключается в циклической химической обработке поверхности различными

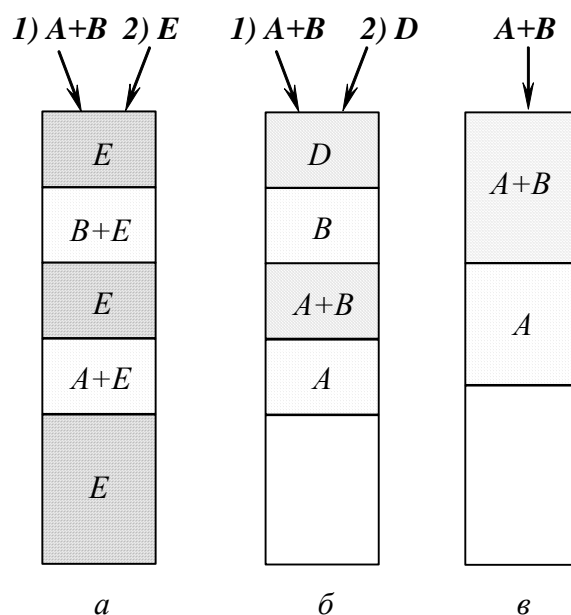


Рис. 7. Схематическое распределение компонентов разделяемой смеси $A+B$ в колонках трех методов хроматографии: a – проявительный, $б$ – вытеснительный, $в$ – фронтальный

газообразными или жидкофазными реагентами. Каждый цикл состоит из стадий химической адсорбции реагентов, протекания поверхностных химических реакций, десорбции продуктов реакций. В результате на поверхности формируется мономолекулярный слой регулируемого состава и структуры. Слой заданных химического состава, структуры и толщины образуется при n -кратном повторении описанного цикла.

Системы с фрактальной размерностью

Измерение площади поверхности систем с развитым поверхностным рельефом на практике оказывается достаточно сложной проблемой. В таких системах на молекулярном уровне границы между поверхностью и объемом размываются.

Площадь поверхности обычно определяют построением *изотерм адсорбции*. Измеряется количество молей вещества m , которое адсорбируется на поверхности из газа или из раствора при различных давлениях p и определенной температуре T :

$$m = f_T(p).$$

При интерпретации изотерм адсорбции обычно используют *изотермы адсорбции Ленгмюра*. Площадь поверхности при этом определяется выражением $s = m^* N_A \sigma'$, где m^* – число молей вещества, образующих при адсорбции мономолекулярный слой (определяется из *уравнения адсорбции Ленгмюра*); σ' – площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного вещества; N_A – число Авогадро. Для многих веществ поверхность, занимаемая при адсорбции одной молекулой, хорошо известна и практически не зависит от химической природы адсорбента.

В недавних работах рядом авторов показано, что конкретные значения площади поверхности образца зависят от размера адсорбируемых молекул, т. е. являются функцией длины минимального шага δ , которым измеряются расстояния на рассматриваемых поверхностях. Объекты, обладающие подобным свойством, называют фрактальными. Такие поверхности нельзя уже считать двумерными образованиями. В некоторых своих проявлениях они приближаются к объемным – трехмерным – структурам. К настоящему времени не сложилось однозначного определения фрактальной системы –

фрактала, но наиболее часто используют определение, предложенное Мандельбротом [3]: *фракталом* называется структура, состоящая из частей, которые в каком-то смысле подобны целому. По отношению к поверхности данное определение означает, что фрактальными будут такие поверхности, каждый элемент которых имеет рельеф, подобный рельефу всей поверхности (рис. 8).

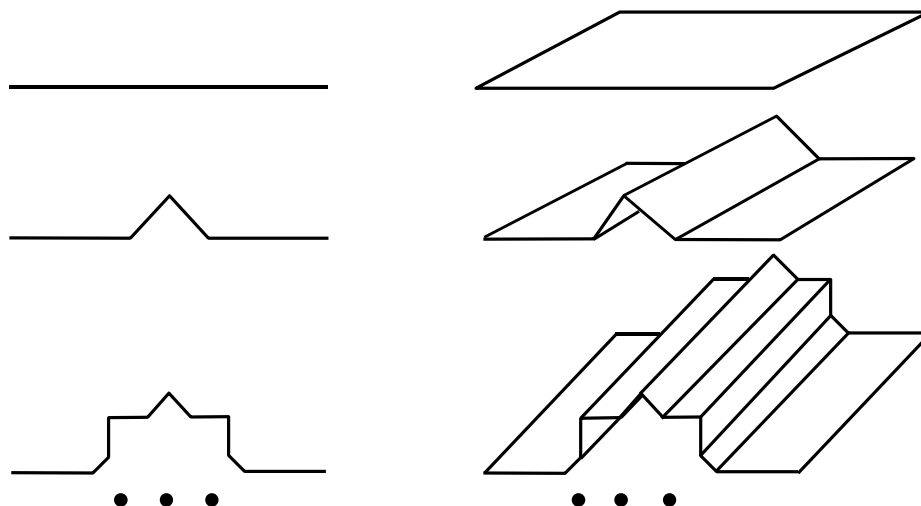


Рис. 8. Схема построения триадной кривой и поверхности Кох.
Пример фрактальной поверхности с $D = 2.262\dots$

Из приведенного определения непосредственно следует, что при уменьшении длины шага δ (размера адсорбируемой молекулы $\sigma' = \delta^2$) будет увеличиваться измеряемая площадь поверхности тела. Для характеристики подобных систем вводится понятие *фрактальной (дробной) размерности*.

Остановимся на вопросе определения фрактальной размерности. Если имеется единичный отрезок длиной δ , то длину кривой L можно определить, укладывая на ней $N(\delta)$ раз единичный отрезок: $L = N(\delta)\delta$.

Площадь поверхности определяется укладыванием на ней определенного числа $N(\delta)$ единичных площадей, равных δ^2 : $s = N(\delta)\delta^2$.

Аналогично, объем V можно определить как $V = N(\delta)\delta^3$.

Если построить зависимости $N(\delta)$ в координатах $(\lg N) - (\lg (1/\delta))$ для обычных кривых, поверхностей и объемов, то коэффициенты пропорциональности D будут равны 1, 2 и 3 соответственно.

В некоторых случаях анализ экспериментально построенных зависимостей $N(\delta)$ ($m^* N_A = N(\delta)$) для объектов с развитым рельефом поверхности – силикагелей, активированного угля и др. дает значения $D > 2$ (см. рис. 9, табл. 2).

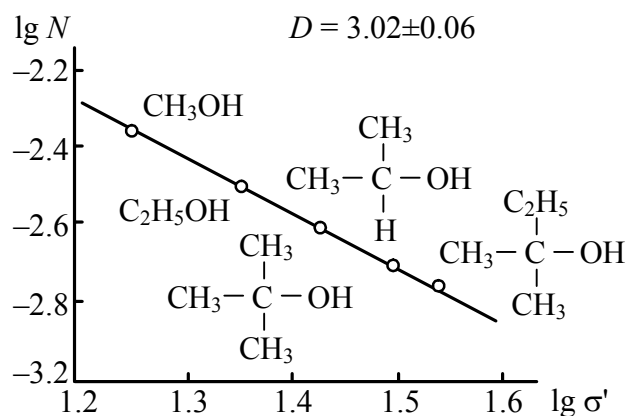


Рис. 9. Зависимость логарифма числа молей адсорбированных молекул (мономолекулярный слой) – ($\lg N$) на пористом силикагеле как функция логарифма площади сечения молекул ($\lg \sigma'$), Å^2

Таким образом показатель степени зависимости $N(\delta) \sim (1/\delta)^D$ для этих объектов свидетельствует о настолько развитом рельефе поверхности, что имеет место некоторое промежуточное состояние поверхности между обычной поверхностью ($D = 2$) и объемным (трехмерным) телом ($D = 3$).

Отметим, что фрактальная размерность отражает ха-

актер рельефа поверхности и в общем случае не зависит от самой удельной поверхности. Так, аэросил, обладающий высокими значениями удельной поверхности (до $300 \text{ м}^2/\text{г}$), имеет такие же значения фрактальной размерности поверхности, как и плавленый периклаз с удельной поверхностью на два порядка меньшей, чем удельная поверхность у аэросила.

Таблица 2

Фрактальная размерность поверхностей по результатам измерения молекулярной адсорбции

Образцы	Фрактальная размерность D
Гранулы активированного угля из оболочек кокосовых орехов (Цуруми НС-8)	2.71 ± 0.14
Гранулы активированного угля из оболочек кокосовых орехов (Фуджизава В-СГ)	2.80 ± 0.16
Пористый силикагель	2.94 ± 0.04
Активированный оксид алюминия марки F-20 (Алькао корп.)	2.70 ± 0.03
Пористый пигмент $\alpha\text{-FeOON}$ для магнитных лент	2.57 ± 0.04
Аэросил – ультрадисперсный кремнезем (Degussa)	2.02 ± 0.06
Периклаз – дробленый электроплавленый магнезит	1.95 ± 0.04

Обнаруженный в последние годы факт существования молекулярных фрактальных поверхностей значительно влияет на развитие многих областей науки и технологии, связанных с теорией поверхностных явлений, например, таких как катализ, теория и технология адсорбции, напыления покрытий и др.

Нанокристаллические системы

Большую, если не решающую, роль поверхностные явления играют в процессах синтеза и формирования физико-химических и других свойств *нанокристаллических* систем [4], [5]. *Нанокристаллическими* принято называть системы, состоящие из зерен, размер которых не превышает 40 нм. Системы, образованные зернами кристаллов с размером в диапазоне от 40 до 100...150 нм, обычно называют субмикрорекристаллическими. В последнее десятилетие интерес к *нанокристаллам* и материалам на их основе – *наноматериалам* – существенно возрос. Это объясняется тем, что было обнаружено явление резкого изменения свойств веществ при уменьшении размеров частиц ниже некоторого порогового значения.

Научный интерес к нанокристаллическому состоянию порошкообразных и компактных, в частности поликристаллических, материалов связан с ожиданием появления различных размерных эффектов у их свойств в случаях, когда размеры частиц и кристаллитов соизмеримы с характерным масштабом того или иного физического явления или характерной длиной соответствующего физического параметра. В качестве таких размерных параметров выступают, например, длина свободного пробега электронов, длина когерентности в сверхпроводниках, длина волны упругих колебаний, размер экситона в полупроводниках, размер магнитного домена в ферромагнетиках и т. п.

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью модификации и даже принципиального изменения свойств материалов при переходе к нанокристаллическому состоянию. В технологическом аспекте появление новых «структурных элементов» материала – частиц нанометровых размеров привело к созданию технологий принципиально нового типа – «*нанотехнологий*».

Роль поверхности в нанокристаллах может оказаться настолько большой, что при определенных размерах частиц в них могут инициироваться структурные и фазовые переходы.

Рассмотрим частицу малых размеров. Энергия Гиббса такой частицы в фазовом состоянии α определяется выражением

$$G^{\alpha} = G_V^{\alpha} + G_S^{\alpha} ,$$

где G_V^{α} – объемный вклад в энергию Гиббса; $G_S^{\alpha} = \sigma^{\alpha} s$ – поверхностный вклад в энергию Гиббса. Энергия Гиббса частицы в фазовом состоянии β

$$G^\beta = G_V^\beta + G_S^\beta .$$

Если $G_V^\alpha < G_V^\beta$ (термодинамически устойчива объемная фаза α) и $\sigma^\alpha > \sigma^\beta$, то при некоторых значениях удельной поверхности s может оказаться, что

$$G^\beta = (G_V^\beta + G_S^\beta) < G^\alpha = (G_V^\alpha + G_S^\alpha) ,$$

т. е. термодинамически устойчивой становится фаза β . Приведенное соотношение показывает, что при малых размерах частиц (больших значениях удельной поверхности) термодинамически устойчивыми становятся системы с меньшими значениями поверхностной энергии. Понижение поверхностного натяжения частицы может быть реализовано переходом от одной кристаллической структуры к другой или трансформацией ее в аморфное твердое либо жидкое состояние. Так как поверхностная энергия минимальна для плотноупакованных структур, то наиболее характерными для нанокристаллов должны быть гранецентрированная кубическая (ГЦК) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ) решетки. Эксперименты подтверждают указанный вывод: структуры нанокристаллов ниобия, тантала, молибдена, вольфрама имеют ГЦК- и ГПУ-решетки, в то время как макрокристаллы перечисленных металлов обладают объемно-центрированной кубической (ОЦК) структурой. Другим фактором, влияющим на кристаллическую структуру наночастиц, является гидростатическое давление, вызванное действием поверхностного натяжения. Гидростатическое давление приводит к перестройке структуры в направлении повышения плотности нанокристаллов по сравнению с частицами больших размеров. Примером такой трансформации является переход кристаллов селенида кадмия (CdSe) из структуры вюрцита в более плотноупакованную ГЦК-структуру (рис. 10).

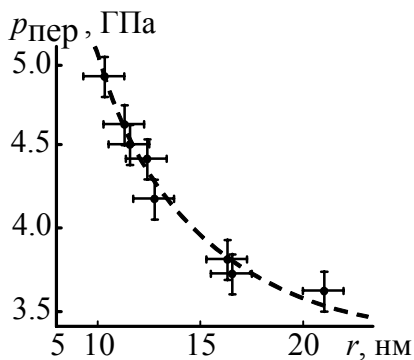


Рис. 10. Зависимость давления полиморфного перехода в кристаллах селенида кадмия (CdSe) от их размера

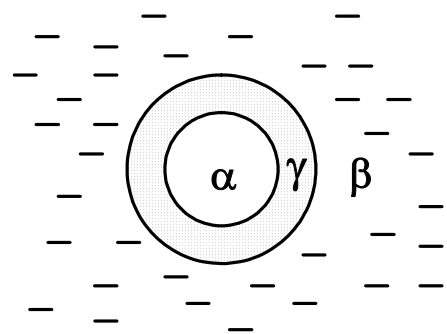


Рис. 11. Схематическое изображение твердой частицы в контакте со своим расплавом

Значительна роль поверхности кристаллов и в процессе плавления наноразмерных частиц. Рассмотрим шарообразную частицу радиуса r , находящуюся в равновесии со своим расплавом (рис. 11).

Данную термодинамическую систему необходимо рассматривать, как трехфазную (α – объемная твердая фаза, β – объемная жидкая фаза, γ – поверхностная фаза, сформированная на границе контакта объемных фаз). В условиях термодинамического равновесия в данной системе с учетом давления Лапласа, вызванного действием сил поверхностного натяжения, необходимо выполнение следующих равенств:

$$T_{\alpha} = T_{\beta} = T_{\gamma}, \quad \mu_{\alpha} = \mu_{\beta} = \mu_{\gamma}, \quad (p_{\alpha} - p_{\beta}) = 2\sigma/r,$$

где T_{α} , T_{β} , T_{γ} – температуры в фазах α , β , γ , соответственно; μ_{α} , μ_{β} , μ_{γ} – химические потенциалы вещества в фазах α , β , γ ; p_{α} и p_{β} – давления в фазах α и β . На основании приведенных выше соотношений может быть получена формула Томсона, описывающая зависимость температуры плавления частицы, находящейся в равновесии со своим расплавом, в зависимости от ее радиуса:

$$T_m(r) = T_m (1 - (\nu/L)(2\sigma/r)),$$

где $T_m(r)$ – температура плавления частицы радиуса r ; T_m – температура плавления макрочастицы ($r \rightarrow \infty$); ν – удельный объем; L – удельная теплота плавления макрочастицы. Формула Томсона содержит внутреннее противоречие, так как, согласно этой формуле, малая частица должна расплавиться при температуре, меньшей, чем температура расплава, в равновесии с которым она находится. Указанное противоречие обусловлено сделанными при выводе допущениями о постоянстве объема системы твердое тело – расплав и независимости изменений объема и массы фаз.

В последующих работах различных авторов при выводе зависимости $T_m(r)$ были сделаны более реалистичные предположения (см., например, [6]). Далее приводятся некоторые из наиболее известных выражений для $T_m(r)$:

$$T_m(r) = T_m \left(1 - 2/(\rho_s L r) \left(\sigma_s - \sigma_l (\rho_s / \rho_l)^{2/3} \right) \right),$$

$$T_m(r) = T_m \left(1 - 3/(\rho_s L r) \left(\sigma_s - \sigma_l (\rho_s / \rho_l)^{2/3} \right) \right),$$

$$T_m(r) = T_m \left(1 - 2 / (\rho_S L) \left(\sigma_{sl} / (r - \delta) - \sigma_l / r \cdot \left(1 - \rho_S / \rho_l \right) \right) \right),$$

где σ_S и σ_l – поверхностные натяжения твердой и жидкой частиц; σ_{sl} – поверхностное натяжение на границе раздела твердой и жидкой фаз; ρ_S и ρ_l – плотности твердой и жидкой частиц; δ – толщина слоя расплава на твердой частице.

Существует и принципиально иной подход к описанию термодинамики процесса плавления. В ряде работ показано, что толщина жидкой (жидкоподобной) поверхностной фазы – оболочки толщиной δ растет с увеличением температуры, причем переход поверхностной фазы в жидкое (жидкоподобное) состояние происходит при температуре, значительно меньшей, чем температура плавления объемной фазы того же состава. В этом случае процесс плавления можно рассматривать как трансформацию *жидкой неавтономной (поверхностной) фазы* с ростом ее толщины при повышении температуры в *жидкую автономную (объемную) фазу* [7]. Интересным теоретическим выводом из описанного механизма плавления, который подтверждается и экспериментальными исследованиями, является тот факт, что в расплаве вблизи точки плавления должны существовать твердые (твердоподобные) частицы очень малых (нанометровых) размеров. Характер зависимости температуры плавления от размера частиц при этом оказывается аналогичным описанным ранее.

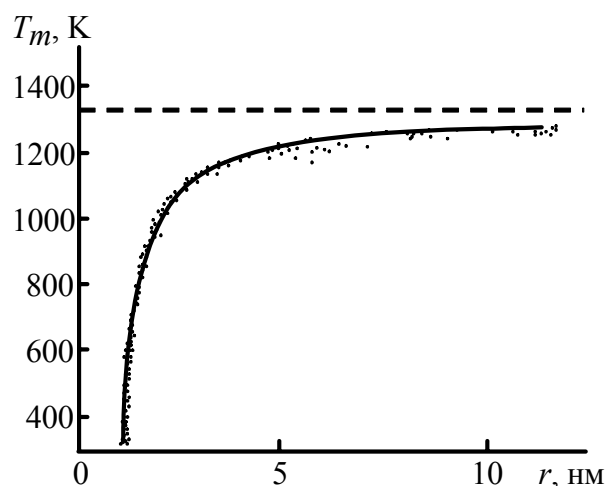


Рис. 12. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц

Многочисленные эксперименты по плавлению нанокристаллов металлов и некоторых соединений (см., например, рис. 12) показывают достаточно хорошее согласование приведенных теоретических зависимостей с экспериментальными данными.

Список литературы

1. Курс общей химии / Под ред. Н. В. Коровина. М.: Высш. шк. 1990.
2. Алесковский В. Б. Курс химии надмолекулярных соединений. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1990.
3. Федер А. Фракталы. М.: Мир, 1991.
4. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: Методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
5. Смирнов В. М. Химия наноструктур: Синтез, строение и свойства. СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996.
6. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967.
7. Gusarov V.V. The thermal effect of melting in polycrystalline systems // Thermochim. Acta. 1995. Vol. 256, № 2. P. 467- 472.

Оглавление

Введение.....	3
Сорбция: адсорбция и абсорбция. Сорбент и сорбат. Физическая адсорбция, хемосорбция.....	3
Величина адсорбции	4
Поверхностное натяжение на границе соприкасающихся фаз.....	5
Поверхностное натяжение растворов	8
Изотерма адсорбции Ленгмюра. Уравнение Фрейндлиха.....	10
Влияние характера поверхности на протекание адсорбционных процессов	14
Практическое использование адсорбции.....	15
Системы с фрактальной размерностью	20
Нанокристаллические системы.....	22
Список литературы	27

Альмяшева Оксана Владимировна, Гусаров Виктор Владимирович,
Лебедев Олег Андреевич
Поверхностные явления
Учебное пособие

Редактор И.Б. Синешева

Подписано к печати 02.07.04. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Гарнитура «Times New Roman». Печ л. 1.75
Тираж 800 экз. Заказ .

Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ»
198376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5