

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# **ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ**

Учебно-методическое пособие для вузов

Составители:  
Т.А. Кравченко,  
А.С. Соляникова

Воронеж  
Издательский дом ВГУ  
2015

## Содержание

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	5
1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИМИИ .....	6
1.1. Введение понятий .....	6
1.2. Изотермы адсорбции .....	9
1.2.1. Уравнение изотермы адсорбции Генри .....	9
1.2.2. Уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.....	11
1.2.3. Уравнение полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) .....	13
1.2.4. Теплота адсорбции .....	15
1.3. Термодинамическое равновесие поверхностного слоя с объемными фазами. ....	17
1.3.1. Общее условие равновесия поверхностного слоя с объемными фазами .....	17
1.3.2. Фундаментальные уравнения поверхностного слоя. Адсорбционная формула Гиббса.....	22
1.4. Энергия адсорбционных сил.....	25
1.4.1. Энергия адсорбции неполярных молекул на неполярном адсорбенте .....	25
1.4.2. Электростатические силы .....	27
1.4.3. Водородная связь .....	30
1.5. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. ....	31
1.5.1. Уравнение изотермы адсорбции из растворов.....	31
1.5.2. Адсорбция Гиббса.....	35
1.5.3. Константа равновесия адсорбции из бинарных жидких смесей.....	37
1.6. Свободная энергия и энтропия адсорбции .....	39
1.7. Адсорбция пористыми адсорбентами. Уравнения изотерм адсорбции на неоднородных поверхностях Фрейндлиха и Темкина .....	44
1.8. Адсорбция на неоднородной поверхности.....	48
1.8.1. Изотермы адсорбции .....	48
1.8.2. Кинетика адсорбции .....	50
1.9. Адсорбция и катализ.....	52
1.9.1. Ленгмюровская кинетика каталитических реакций.....	55
1.9.2. Кинетика сложных каталитических реакций по Темкину.....	56
1.9.3. Прекурсор в адсорбции и катализе .....	60
2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИИ .....	63
2.1. Адсорбция и разделение заряда на границе раздела фаз. $\psi'$ - потенциал .	63
2.1.1. Разделение зарядов. Уравнения электрокапиллярности Фрумкина и Липпмана .....	64
2.1.2. Равновесные и кинетические изотермы адсорбции .....	68
2.2. Представления о строении двойного электрического слоя (ДЭС) .....	72

# 1. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ХИМИИ

## 1.1. Введение понятий

Поверхностные явления на границе двух фаз обусловлены тем, что в отличие от объема фазы вблизи поверхности раздела молекулы окружены другими молекулами неравномерно и взаимодействуют не только друг с другом, но и с молекулами соседней фазы. В результате состав фаз, плотность энергии (полной и свободной) и энтропия в поверхностном слое отличаются от их значений в объеме.

*Адсорбция.* Избыток концентрации молекул данного компонента системы на единицу площади поверхности раздела в состоянии термодинамического равновесия называется адсорбцией компонента, а избыток энергии и энтропии – соответственно поверхностной энергией и поверхностной энтропией.

*Поверхностное натяжение.* Стремление системы уменьшить свою поверхностную энергию обуславливает существование поверхностного натяжения, действие которого выражается в уменьшении площади контакта фаз (направленное стремление капли принять сферическую форму). Поверхностное натяжение – термодинамическая характеристика поверхности раздела фаз, определяемая как работа обратимого изотермического образования единицы площади поверхности раздела фаз. Поверхностное натяжение жидкости на границе с другими фазами рассматривают также как силу, действующую на единицу длины контура поверхности и стремящуюся сократить поверхность до минимума при данном соотношении объемов фаз. Поверхностное натяжение – мера нескомпенсированности межмолекулярных сил у границы раздела фаз, вследствие чего свободная энергия в поверхностном слое больше, чем в объемах соприкасающихся фаз. Поверхностное натяжение жидкости тождественно ее удельной свободной поверхностной энергии. В реальных твердых телах дополнительный вклад в свободную энергию вносят дефекты кристаллической решетки, ребра и вершины кристаллов, границы зерен (в поликристаллических телах). Поверхностное натяжение на разных кристаллических гранях различно. Тенденция системы к уменьшению ее свободной энергии приводит к тому, что в отсутствии внешних силовых воздействий жидкость принимает форму шара, а кристалл такую геометрическую форму, которая отвечает минимуму суммы свободных поверхностных энергий всех граней. Поверхностное натяжение твердых тел определяется по значению краевого угла смачивания.

*Капиллярные явления.* Поверхностные явления, связанные с поверхностным натяжением и вызываемые искривлением жидкой поверхности раздела, называются капиллярными явлениями. Капиллярное давление, т.е. разность давления в фазах, находящихся по обе стороны мениска, препятст-

вует появлению и росту зародышей новой фазы в пересыщенных парах и растворах, что объясняет возможность перегрева жидкости, задержку образования тумана в чистых средах и т.п.

*Поверхностная активность.* Важное поверхностное явление – поверхностная активность, проявляющаяся в понижении поверхностного натяжения при адсорбции одного из компонентов раствора. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) имеют огромное практическое значение как регуляторы поверхностных явлений. Они влияют на смачивание, диспергирование, адгезию и др. Поверхностная активность – способность вещества при адсорбции снижать поверхностное натяжение. Мера поверхностной активности – максимальное значение величины энергии Гиббса

$$G = -\frac{d\sigma}{dc}, \quad (1.1)$$

$\sigma$  – поверхностное натяжение,  $c$  – концентрация вещества.

Поверхностные явления в значительной мере определяют пути получения и долговечность важных строительных и конструкционных материалов. Важное значение имеют в химической защите от коррозии, металлургии, производстве керамики, полимерных материалов, водоочистке, флотации, опреснении воды и др. Для техники важны такие поверхностные явления как трение, смазочное действие, износ, контактное взаимодействие, электрические и электрохимические явления на поверхности твердых тел.

*Сорбция* – это процесс поглощения твердым телом или жидкостью вещества из окружающей среды. Поглощающее тело называется сорбентом, поглощаемое – сорбатом. Поглощение всей массой сорбента – абсорбция, поверхностью – адсорбция. Сорбция, обусловленная взаимодействием химического типа между поверхностью сорбента и сорбатом, называется хемосорбцией. При сорбции паров твердым сорбентом часто происходит капиллярная конденсация. Важнейшие сорбенты – активный уголь, силикагель, цеолиты. Сорбенты – твердые или жидкие вещества, применяющиеся для поглощения газов, паров и растворенных веществ. Особое место занимают синтетические ионообменные смолы (ионообменники).

Любые гетерогенные процессы: разложение или образование твердого химического соединения, растворение твердых тел, газов в жидкости, испарение, возгонка и т.п., а также гетерогенный катализ и электрохимические процессы происходят через поверхность раздела. Состояние вещества на поверхности отличается от объемного вследствие различия молекулярных полей. Это различие вызывает особые поверхностные явления на границе раздела фаз. Например, на границе жидкости с газом или с другой жидкостью действует поверхностное натяжение. Оно определяет шарообразную форму пузырьков газа и капель жидкостей. Когда поверхности раздела невелики, то особенностями свойств вещества у поверхности раздела можно пренебречь. Однако в случае высокодисперсных систем, отличиями пре-

небредь нельзя. И по мере увеличения степени дисперсности эти отличия начинают играть определяющую роль.

Поверхностные явления представляют большой теоретический и практический интерес. Можно судить о природе взаимодействия молекул. Вещества с высокоразвитой поверхностью весьма распространены в природе: почвы, растительные и животные ткани. Их используют в технике (наполнители резин, пластмасс, пигменты, твердые смазки), в гетерогенном катализе и при разделении веществ, в полупроводниковой технике, электрохимии, металлургии, защите от коррозии, диспергировании различных материалов, крашении, моющих средствах, нанохимии.

Представим себе поверхность твердого тела на границе с газом. Внутри твердого тела частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие его решетку, правильно чередуются в соответствии с кристаллической структурой, причем взаимодействия уравновешены. Состояние частиц на поверхности иное, их взаимодействия не уравновешены, и поэтому поверхность твердого тела притягивает молекулы вещества из соседней газовой фазы. В результате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объеме газа. Газ адсорбируется на поверхности твердого тела. Адсорбция – концентрирование вещества на поверхности раздела фаз адсорбент-адсорбат. Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше развита поверхность (удельная поверхность). От нескольких  $\text{м}^2/\text{г}$  до сотен и тысяч  $\text{м}^2/\text{г}$ , если увеличение поверхности связано с наличием в твердом теле узких пор (активный уголь, силикагель, цеолиты).

Шееле (1773, Швеция), Фонтана (1777, Франция): поглощение газов углем; Ловитц (1785, Россия): поглощение органических веществ углем; Зелинский создал угольный противогаз; Цвет (1903, Россия) применил адсорбенты для разделения биоактивных веществ (хроматографическое разделение смесей).

*Типы адсорбционных взаимодействий.*

*Дисперсионные силы* – электрокинетические, вызванные согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. При сближении молекул движения флуктуирующих диполей разных молекул перестают быть независимыми и вызывают притяжение (часто вызывают дисперсию света). *Ориентационные силы* – электростатические, проявляющиеся при адсорбции полярных молекул на поверхностях, несущих электростатические заряды (ионы, диполи). *Индукционные силы* – индукция за счет дипольных моментов в адсорбенте, наведенных адсорбирующимся диполем.

Все эти силы – силы притяжения уравниваются силами отталкивания, быстро увеличивающимися на коротких расстояниях. Особенностью адсорбционных взаимодействий является то, что адсорбирующаяся молекула взаимодействует не с одним центром на поверхности адсорбента (ионом, атомом или молекулой, образующими его решетку), но со многими сосед-