06.-10.04.20 г. Гр.23 Физколлоидная химия

**Тема: Поверхностные явления. Адсорбция**

**Поверхностная энергия и поверхностное натяжение**

Многие процессы – испарение, сублимация и конденсация, адсорбция, диффузия, гетерогенный катализ, химические реакции в гетерогенных системах – протекают на границе раздела фаз. В этих процессах вещество либо переходит через поверхностный слой, либо поглощается им, либо вытесняется из него в объем. С поверхностными свойствами веществ связаны также процессы смачивания, трения, смазочного действия, адгезии.

*Молекулы конденсированных фаз, находящиеся в поверхности раздела, обладают избыточной энергией по сравнению с молекулами в объеме из-за нескомпенсированности их межмолекулярных взаимодействий.*

Нескомпенсированность межмолекулярных взаимодействий, в свою очередь, обусловлено различием состава и строения контактирующих фаз. Это порождает возникновение на поверхности раздела *поверхностных сил* и избытка энергии – *поверхностной энергии*.

Наиболее просто связь между поверхностными свойствами и термодинамическими характеристиками контактирующих фаз проявляется для однокомпонентных двухфазных систем (например, жидкость на границе с ее насыщенным паром).

На поверхности раздела фаз молекулы испытывают сильное притяжение со стороны жидкой фазы и почти никакого притяжения со стороны паровой фазы. Равнодействующая сил направлена в сторону жидкости и стремится втянуть молекулы внутрь жидкой фазы. Эта равнодействующая сила называется *внутренним молекулярным давлением*. Его причиной является межмолекулярное взаимодействие, и чем оно больше, тем больше внутреннее давление. Так, для воды оно равно 15∙108 Па, а для бензола – 3,8∙105 Па. Вы видите, таким образом, что для обеих жидкостей внутреннее давление довольно велико. Именно поэтому жидкости малосжимаемы.

Две вышеупомянутые фазы (жидкость и пар) могут существовать в равновесии только при наличии устойчивой границы раздела между ними, не проявляющей тенденции к самопроизвольному увеличению, т. е. термодинамически устойчивой (при данных температуре и объеме системы). С макроскопической точки зрения это означает, что с поверхностью связана некоторая энергия, так что общая энергия системы не является суммой энергии двух объемных фаз, а включает еще и избыточную энергию, пропорциональную площади поверхности раздела фаз:

.

Входящая в это уравнение величина *σ* – это удельная (приходящаяся на единицу площади) *поверхностная энергия*. Наличие на поверхности раздела фаз избытка энергии означает, что для образования новой поверхности нужно совершить работу, поэтому величина *σ* одновременно представляет собой *работу обратимого изотермического образования единицы поверхности*; эту величину также называют *поверхностным натяжением*.

Поверхностное натяжение можно трактовать и как *силу*, действующую тангенциально к поверхности раздела фаз и препятствующую ее увеличению.

Отметим, что понятие «поверхностное натяжение» было введено голландскими физиками значительно ранее, чем появилось понятие «энергия» и означало силу, стягивающую гипотетическую пленку (аналогичную эластичной пленке) на поверхности жидкости и противодействующую ее растяжению.

В поверхностном слое действуют только межмолекулярные силы, и поэтому проводимую аналогию поверхностного слоя с эластичной пленкой нельзя признать полной, так как при растяжении такой пленки сила возрастает пропорционально деформации (по закону Гука), в то время как для однофазной границы жидкость-газ независимо от величины площади пленки *σ=const*.

Реальная межфазная граница имеет поверхностный слой конечной толщины, в пределах которого термодинамические параметры (концентрация компонентов, давление, температура и др.) испытывают резкие изменения. П.А. Ребиндер отмечал, что поверхностные слои каждой фазы толщиной около 0,5 нм обладают особыми свойствами, так как находятся в поле действия молекулярных силы соседней фазы. Частица дисперсной фазы не может состоять из одних лишь поверхностных слоев, она должна иметь «ядро», содержащее однородную массу вещества. В этом случае размер частицы во всех трех измерениях должен превышать, по крайней мере, удвоенную толщину поверхностного слоя, т. е. 1 нм, что составляет нижний предел размера коллоидных частиц.

По Гиббсу межфазную поверхность следует рассматривать как конечный по толщине слой, в котором осуществляется переход от свойств, характерных для одной фазы, к свойствам, характерным для другой. Этот неоднородный по свойствам поверхностный слой Гиббс назвал *физической поверхностью разрыва*.

Термодинамическое описание поверхности разрыва основано на рассмотрении закономерностей изменения по мере ее пересечения (в нормальном направлении) усредненных значений плотностей термодинамических функций, например, плотности свободной энергии *a* (*A = a∙V*). Чтобы получить связь между характером распределения плотностей термодинамических функций в поверхности разрыва и макроскопическими характеристиками поверхности и объемных фаз используется два метода: *метод избыточных величин Гиббса* и *метод слоя конечной толщины*, развитый Гуггенгеймом и затем А.И. Русановым.

В методе слоя конечной толщины поверхность разрыва рассматривается как реальный слой, который отличается от объемных фаз тем, что обладает избыточной энергией *σs*. В этом методе вводится параметр толщины поверхностного слоя.

Гиббс предпочел идти по пути более схематичного описания термодинамики поверхностных явлений. В его методе свойства реальной системы сопоставляются со свойствами идеализированной системы, в которой плотности термодинамических величин сохраняют постоянное (объемное) значение вплоть до некоторой математической (имеющей нулевую толщину) *разделяющей поверхности*. Разность (положительная или отрицательная) между значениями термодинамической функции в реальной системе и системе сравнения, отнесенная к площади поверхности, рассматривается как удельное значение *избытка* соответствующей величины. Именно эта избыточная величина сопоставляется с соответствующей макроскопической характеристикой. При этом определение такого избытка основывается на интегрировании по координате, нормальной к поверхности, разности плотностей термодинамических функций в реальной системе и системе сравнения.

**Адсорбция: общие понятия**

Наряду со смачиванием поверхности твердого тела жидкостью и растеканием жидкости по поверхности другой жидкости, понижение поверхностной энергии системы может достигаться за счет *адсорбции – самопроизвольного перераспределения компонентов между объемом фазы и ее поверхностным слоем*. Адсорбция является универсальным процессом, так как она характерна для любых поверхностей раздела фаз и встречается практически повсеместно. Чаще всего под адсорбцией подразумевают концентрирование вещества на твердой или жидкой поверхности, которое происходит вследствие перехода этого вещества из объема одной или нескольких контактирующих фаз на межфазную поверхность. Поглощающее (адсорбирующее) вещество называют *адсорбентом*, а поглощающееся (адсорбирующееся) – *адсорбатом*. Здесь мы встречаемся с удивительным явлением, в котором интенсивные величины (концентрации) в самопроизвольном процессе не выравниваются, как обычно, а наоборот расходятся, и в состоянии равновесия концентрации веществ в объемных фазах и на межфазных поверхностях не равны. Этот результат адсорбционного процесса был предсказан Гиббсом и после подтвержден экспериментально.

Наиболее яркий пример адсорбции – это поглощение активированным углем вредных для здоровья примесей из питьевой воды. Здесь адсорбентом является активированный уголь, а адсорбатом – вредные примеси. Другой пример – концентрирование на поверхности любого твердого тела или жидкости молекул различных примесей, находящихся в воздухе. При растворении мыла в воде наблюдается понижение поверхностного натяжения образующегося раствора за счет перехода растворенных молекул на его поверхность из объемной фазы, что также относится к явлению адсорбции.

Различают физическую и химическую адсорбцию. *Физическая адсорбция* обусловлена действием физических сил притяжения – различными типами ван-дер-ваальсового взаимодействия. Напомним, что силы Ван-дер-Ваальса включают три вида взаимодействия. Основным из них является *дисперсионное взаимодействие*, проявляющееся между неполярными молекулами. Такое взаимодействие обусловлено взаимодействием (балансом притяжения и отталкивания) мгновенных диполей, которые возникают в результате флуктуаций электронной плотности в атомах или молекулах. При взаимодействии между полярными и неполярными молекулами – *индукционном взаимодействии* – полярная молекула вызывает возникновение диполя в неполярной. Наиболее очевидным является *ориентационное взаимодействие*, которое вызывается притяжением и отталкиванием полярных молекул – диполей.

Физическая адсорбция характеризуется обратимостью и уменьшением степени адсорбции при повышении температуры, так как она является экзотермическим процессом (протекающим с выделением теплоты). Тепловой эффект физической адсорбции невелик и составляет 10-80 кДж/моль. Пример физической адсорбции – поглощение инертных газов активированным углем.

*Химическая адсорбция* (*хемосорбция*) происходит за счет образования химических связей между молекулами (ионами, атомами) адсорбата и адсорбента. Хемосорбция обычно необратима; она, в отличие от физической адсорбции, является локализованной, т. е. молекулы адсорбата не могут перемещаться по поверхности адсорбента. Так как химическая адсорбция является химическим процессом, требующим достижения энергии активации, которая достаточно велика (40-120 кДж/моль), повышение температуры способствует протеканию реакции. Пример хемосорбции – адсорбция кислорода на поверхности серебра при высокой температуре. В процессе хемосорбции образуются химические связи между адсорбентом и адсорбатом, и они теряют свою индивидуальность, т. е. по сути, образуется новое химическое соединение.

Необходимо иметь в виду, что химическое взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом в некоторых случаях может привести даже к повышению энергии межфазной поверхности. Движущая сила такого процесса – это суммарный выигрыш в энергии Гиббса системы. Это возможно, если понижение химической составляющей энергии больше, чем повышение поверхностной энергии.

Отметим, что четко разделить явления физической и химической адсорбции можно лишь в очень редких случаях. Обычно реализуются промежуточные варианты, когда основная масса адсорбируемого вещества связывается относительно слабо и лишь небольшая часть – прочно.

**Тема: Адсорбция на поверхности твердого тела.**

Адсорбция является важной стадией многих гетерогенных реакций. Её роль особенно велика в каталитических реакциях. Кроме того, адсорбционные явления весьма распространены (адсорбция газов, красящих веществ, адсорбционное действие мыла и т.д.).

Адсорбция – экзотермический самопроизвольный процесс концентрирования вещества из объёма фаз на поверхности раздела между ними.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а поглощаемое из объёма фазы – адсорбатом.

Адсорбция на твердом адсорбенте происходит за счёт того, что его поверхность имеет многочисленные ультрамикроскопические выступы и углубления. У атомов, находящихся на выступах не использованы силы электростатического взаимодействия, вследствие чего они способны к взаимодействию с атомами или молекулами из окружающей среды (фазы). Участки поверхности, способные к адсорбции, называются активными центрами.

Для бóльшего адсорбционного эффекта адсорбенты должны иметь развитую поверхность. Это свойственно веществам, имеющим пористую или губчатую структуру, или находящимся в состоянии тонкого измельчения. Хорошими адсорбентами являются активированный уголь, силикагель, некоторые сорта глин, фильтровальная бумага, шерсть, шёлк и другие материалы.