Лекция 6. Поверхностные явления.

План лекции:

1. Поверхностные явления.
2. Понятие и характеристики поверхностного натяжения.
3. Капиллярные явления.
4. Учение об адсорбции.

1. Поверхностные явления.

Поверхностные явления, физ.-хим. явления, которые обусловлены особыми (по сравнению с объемными) св-вами поверхностных слоев жидкостей и твердых тел. Наиб. общее и важное св-во этих слоев - избыточная своб. энергия F = sS, где s-поверхностное (межфазное) натяжение, для твердых тел-уд. своб. поверхностная энергия, S-площадь пов-сти раздела фаз. П. я. протекают наиб. выраженно в гетерог. системах с сильно развитой пов-стью раздела фаз, т. е. в дисперсных системах. Изучение закономерностей П. я. является составной частью коллоидной химии и чрезвычайно важно для всех ее практич. приложений.

Самопроизвольные П.п. происходят вследствие уменьшения поверхностной энергии системы. Они м. б. обусловлены уменьшением общей пов-сти системы либо уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз. К П. я., связанным с уменьшением общей пов-сти, относят:

1) капиллярные явления, в частности приобретение каплями (в туманах) и газовыми пузырьками (в жидкой среде) сферич. формы, при к-рой пов-сть капли (пузырька) минимальна.

2) Коалесценция - слияние капель в эмульсиях (или газовых пузырьков в пенах)при их непосредств. контакте.

3) Спекание мелких твердых частиц в порошках при достаточно высоких т-рах.

4) Собирательная рекристаллизация - укрупнение зерен поликристаллич. материала при повышении т-ры.

5) Изотермич. перегонка - увеличение объема крупных капель за счет уменьшения мелких.

При этом вследствие повыш. давления паров жидкости с более высокой кривизной пов-сти происходит испарение мелких капель и последующая их конденсация на более крупных каплях. Для жидкости, находящейся на твердой подложке, существ. роль в переносе в-ва от мелких капель к крупным играет поверхностная диффузия. Изотермич. перегонка твердых частиц может происходить через жидкую фазу вследствие повыш. р-римости более мелких частиц.

При определенных условиях в системе могут происходить самопроизвольные П. я., сопровождающиеся увеличением общей пов-сти раздела фаз. Так, самопроизвольное диспер-гирование и образование устойчивых лиофильных коллоидных систем (напр., критич. эмульсий) происходит в условиях, когда увеличение поверхностной энергии, вызываемое измельчением частиц, компенсируется их вовлечением в тепловое движение и соответствующим возрастанием энтропии (см. Микроэмульсии). При гомог. образовании зародышей новой фазы при конденсации паров, кипении, кристаллизации из р-ров и расплавов увеличение энергии системы вследствие образования новой пов-сти компенсируется уменьшением хим. потенциала в-ва при фазовом переходе. Критич. размеры зародышей, при превышении к-рых выделение новой фазы идет самопроизвольно, зависят от поверхностного натяжения, а также от величины перегрева (переохлаждения, пересыщения). Связь между этими параметрами определяется ур-нием Гиббса (см. Зарождение новой фазы).

Самопроизвольные П. я., в к-рых изменяется поверхностное натяжение:

1) образование огранки (равновесной формы) кристаллов. Равновесной форме соответствует минимум поверхностной энергии (принцип Гиббса-Кюри -Вульфа). Поэтому грани с меньшей уд. своб. поверхностной энергией имеют большую площадь пов-сти, чем грани с высокой уд. своб. поверхностной энергией.

2) Коагуляция-слипание мелких твердых частиц в золях, суспензиях в крупные агрегаты с послед. разрушением системы и образованием коагуляц. осадков разл. структуры. Слипание происходит вследствие снижения межфазного натяжения в месте контакта частиц. Самопроизвольный обратный процесс -пептизация, т.е. распад коагуляц. агрегатов-происходит в том случае, если образование участков пов-сти с повыш. значением поверхностного натяжения компенсируется вовлечением образующихся частиц в тепловое движение и соответствующим увеличением энтропии системы.

3) Адгезия - прилипание жидкости к твердому телу вследствие понижения уд. своб. поверхностной энергии. Адгезия определяет величину краевого угла смачивания, образуемого касательной к пов-сти жидкости в контакте с твердым телом.

4) Гетерог. образование зародышей новой фазы-конденсация паров на твердой пов-сти, образование на стенках паровых пузырьков при кипении, рост кристаллов на затравках. В этих П. я. существ. роль играют микронеоднородности твердой пов-сти. Так, капиллярная конденсация легче идет в микроуглублениях, чем на плоских участках.

5) Растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по пов-сти др. жидкости (напр., нефти по воде).

6) Адсорбция-концентрирована в поверхностном слое или на пов-сти жидкостей и твердых тел в-в, понижающих их поверхностное натяжение (уд. своб. поверхностную энергию) (см. Поверхностно-активные вещества).

7) Электроповерхностные явления, обусловленные двойным электрич. слоем ионов и межфазными скачками потенциала на пов-сти раздела фаз. К ним относятся электрокапиллярные явления, связанные с влиянием заряда пов-сти на величину поверхностного натяжения; электрокинетич. явления - электрофорез, электроосмос, возникновение потенциала течения при протекании жидкости через пористую диафрагму и потенциала оседания при перемещении частиц в жидкости.

П.я. при деформировании и разрушении происходят не самопроизвольно, поскольку требуют затраты работы на образование и развитие новых пов-стей. Закономерности этих П. я. изучает физико-химическая механика. Одно из основных П. я. при деформации и разрушении - эффект Ребиндера (адсорбц. понижение прочности). Оно заключается в изменении прочности и пластичности твердых тел вследствие снижения поверхностной энергии во время деформации и развития трещины. Эффект Ребиндера происходит при нагружении материалов в присут. определенных ПАВ или в контакте с жидкостями родственной мол. природы. Др. важное П. я.- значит. повышение прочности кристаллов в результате растворения поверхностных слоев или в процессе деформирования (эффект Иоффе); его связывают с устранением структурных дефектов, к-рых особенно много в поверхностных слоях кристаллич. в-ва.

Затрата работы приводит также к механохим. эффектам, обусловленным кратковременной активацией атомов (молекул) поверхностного слоя в момент разрушения. Механохим. активация используется для инициирования и ускорения ряда хим. р-ций (см. Механохимия).

Использование П. я. широко и многообразно во мн. отраслях произ-ва. Напр., смачивание играет определяющую роль в вытеснении нефти из пластов, при флотац. обогащении полезных ископаемых, нанесении красок и покрытий, очистке газов от пыли, пропитке строит. и текстильных материалов. Как гомогенное, так и гетерог. образование зародышей новой фазы существенно сказывается на эффективности теплообменных процессов.

Эффект Ребиндера используют при бурении горных пород, мех. обработке высокопрочных материалов, измельчении, обусловливая значит. сокращение энергозатрат. Модифицирование пов-сти адсорбц. слоями позволяет гидрофобизировать разл. материалы (произ-во водоотталкивающих тканей, предотвращение слеживания гидрофильных порошков). Смачивание, адгезия, адсорбция изменяют биосовместимость крови с полимерными материалами, применяемыми для протезирования кровеносных сосудов. Спекание твердых частиц в порошковой металлургии, микрокапсулирование и мн. др. важные направления техники и технологии основаны на разнообразных П. я. в дисперсных и коллоидных системах.

П. я. играют важную роль в прир. атм. процессах; напр., возникновение значит. потенциалов оседания при перемещении капель тумана и дождя приводит к грозовым разрядам. Разрушение горных пород, контактирующих с оксидными и силикатными расплавами, обусловлено эффектом Ребиндера; адсорбция белков и липидов - важнейшая стадия в функционировании клеточных мембран; растекание орг. жидкостей по пов-сти воды-одна из осн. причин загрязнения естеств. водоемов.

Исторический очерк. Исследования П. я. начались в 18 в. Первым экспериментально установленным фактом стал закон капиллярного подъема жидкости, смачивающей стенки капилляра (Дж. Жюрен, 1718). Сферич. форма капель несмачивающих жидкостей на твердой пов-сти и цилиндрич. струй объяснена с помощью понятия о поверхностном натяжении жидкости в 1752 (Я. Сегнер). В 1785 Т.Е. Лови-цем обнаружена адсорбция растворенных в воде в-в на угле.

В 19 в. установлены осн. количеств. закономерности П. я.: закон капиллярного давления (П. Лаплас, 1806), постоянство краевого угла смачивания (Т. Юнг, 1804), зависимость давления насыщ. пара жидкости от кривизны пов-сти (У. Томсон, 1870); первые термодинамич. соотношения -ур-ние изотермы адсорбции Гиббса (1878), зависимость поверхностного натяжения от электрич. потенциала (Г. Липман, 1875), сформулирован принцип минимума площади пов-сти жидкости (Ж. Плато, 1843). Среди важнейших П. я.-наличие капиллярных волн на пов-сти жидкости (У. Рэлей, 1890), двухмерное состояние и независимость действия адсорбц. слоев на пов-сти раздела фаз (И. Ленг-мюр, 1917), адсорбц. понижение прочности (П. А. Ребиндер, 1923), расклинивающее давление в тонких жидких пленках (Б. В. Дерягин, 1935).

Новые направления исследования П. я. и их использование связаны с развитием микроэлектроники, космонавтики, биотехнологии, мицеллярного катализа, с разработкой биомембран, применением порошковой металлургии, произ-вом тромборезистентных материалов, глазных линз и пр. В настоящее время проводят исследования П. я. в экстремальных условиях-при высоких т-рах и давлениях, в глубоком вакууме, вблизи абс. нуля т-р, при большой кривизне пов-сти жидкости, в условиях интенсивных внеш. воздействий (вибрации, сильных электрич. и магн. полей, ионизирующих излучений и т. п.). Существ. внимание уделяется изучению кинетич. закономерностей П. я., что необходимо для выяснения их мол. механизмов.

2. Понятие и характеристики поверхностного натяжения

С явлением поверхностного натяжения жидкости мы сталкиваемся каждый день:

- капли воды стремятся принять форму, близкую к шарообразной (а в невесомости они совсем шарообразные);
- струя воды из-под крана стремится к цилиндрической форме;
- булавка не тонет на поверхности воды в стакане;
- многие насекомые могут скользить по поверхности воды.

Силы поверхностного натяжения действуют вдоль поверхности жидкости, стремясь сократить ее площадь. Как будто жидкость заключена в упругую пленку, которая стремится сжать свое содержимое.

Потенциальная энергия взаимного притяжения молекул жидкости примерно равна их кинетической энергии. Это позволяет веществу сохранять объем (но не форму), и этот объем ограничивается поверхностью жидкости.

На молекулу жидкости, которая находится внутри, действуют силы притяжения со стороны других молекул, и они уравновешивают друг друга. А на ту молекулу, что находится на поверхности, действуют силы притяжения не только со стороны других молекул жидкости, но и со стороны газа (внешней среды). Эти вторые значительно меньше первых, поэтому равнодействующая сила притяжения направлена внутрь жидкости, что способствует удержанию молекулы на поверхности.

Поверхностное натяжение — это величина, которая показывает стремление жидкости сократить свою свободную поверхность, то есть уменьшить избыток своей потенциальной энергии на границе раздела с газообразной фазой.

Чем больше площадь поверхности жидкости, тем больше молекул, которые обладают избыточной потенциальной энергией, и тем больше поверхностная энергия. Этот факт можно записать в виде следующего соотношения:

Поверхностная энергия жидкости
$W = \sigma S$
W — поверхностная энергия жидкости [Дж]
S — площадь свободной поверхности [$м^2$]
σ — коэффициент поверхностного натяжения [Н/м]

Отсюда мы можем вывести формулу коэффициента поверхностного натяжения.

Коэффициент поверхностного натяжения — это физическая величина, которая характеризует данную жидкость и численно равна отношению поверхностной энергии к площади свободной поверхности жидкости.

Коэффициент поверхностного натяжения
$\sigma = W/S$
W — поверхностная энергия жидкости [Дж]
S — площадь свободной поверхности [$м^2$]
σ — коэффициент поверхностного натяжения [Н/м]

Коэффициент поверхностного натяжения жидкости зависит:

- от природы жидкости;
- температуры жидкости;
- свойств газа, который граничит с данной жидкостью;
- наличия поверхностно-активных веществ (например, мыло или стиральный порошок), которые уменьшают поверхностное натяжение.

Коэффициент поверхностного натяжения не зависит от площади свободной поверхности жидкости, хотя может быть рассчитан с ее помощью.

Если на жидкость не действуют другие силы или их действие мало, жидкость будет стремиться принимать форму сферы, как капля воды или мыльный пузырь. Так же ведет себя вода в невесомости. Жидкость ведет себя так, как будто по касательной к ее поверхности действуют силы, стягивающие эту поверхность. Эти силы называются силами поверхностного натяжения.

Сила поверхностного натяжения
$F = \sigma l$
F — сила поверхностного натяжения [Н]
l — длина контура, ограничивающего поверхность жидкости [м]
σ — коэффициент поверхностного натяжения [Н/м]

В химической промышленности в воду часто добавляют специальные реагенты-смачиватели, не дающие ей собираться в капли на какой-либо поверхности. Например, их добавляют в жидкие средства для посудомоечных машин. Попадая в поверхностный слой воды, молекулы таких реагентов заметно ослабляют силы поверхностного натяжения, вода не собирается в капли и не оставляет на поверхности пятен после высыхания.

Поверхностное натяжение — это физическое свойство жидкости, проявляющееся в стремлении минимизировать площадь её поверхности на границе с другой средой (обычно воздух) из-за молекулярного притяжения. Действует как упругая пленка, позволяя мелким предметам (водомеркам, иголкам) не тонуть. Измеряется в Н/м или Дж/м² (мН/м).

Ключевые факты о поверхностном натяжении:

Причина: Молекулы внутри жидкости притягиваются со всех сторон, а на поверхности — только внутрь, что создает избыточное давление.

Снижение: Поверхностное натяжение уменьшается при повышении температуры и добавлении ПАВ (мыло, моющие средства).

Примеры: Шарообразная форма капель, мыльные пузыри, подъем воды в капиллярах.

Значение: Высокое натяжение воды 73 дин/см при 20°C) обеспечивает множество природных и промышленных процессов.

Коэффициент поверхностного натяжения зависит от природы жидкости и соприкасающихся сред

Поверхностное натяжение — тенденция жидкости сжиматься до минимально возможной площади поверхности. Поверхностное натяжение это то явление, которое позволяет телам с большей плотностью, чем у воды, плавать на её поверхности, при этом даже частично в неё не погрузившись (например, плавающая водомерка или монета).

Другими словами, поверхностное натяжение — термодинамическая характеристика поверхности раздела двух находящихся в равновесии фаз, определяемая работой обратимого изотермокинетического образования единицы площади этой поверхности раздела при условии, что температура, объём системы и химические потенциалы всех компонентов в обеих фазах остаются постоянными.

Поверхностное натяжение возникает на границе газообразных, жидких и твёрдых тел. Обычно под термином «поверхностное натяжение» имеется в виду поверхностное натяжение жидких тел на границе жидкость — газ. В случае жидкой поверхности раздела поверхностное натяжение правомерно также рассматривать как силу, действующую на единицу длины контура поверхности и стремящуюся сократить поверхность до минимума при заданных объёмах фаз. Поверхностное натяжение имеет двойной физический смысл — энергетический (термодинамический) и силовой (механический).

Энергетическое (термодинамическое) определение: поверхностное натяжение — это удельная работа увеличения поверхности при её растяжении при условии постоянства температуры. Силовое (механическое) определение: поверхностное натяжение — это сила, действующая на единицу длины линии, которая ограничивает поверхность жидкости[1].

Сила поверхностного натяжения направлена по касательной к поверхности жидкости, перпендикулярно к участку контура, на который она действует и пропорциональна длине этого участка.

Коэффициент пропорциональности, или же — сила, приходящаяся на единицу длины контура — называется коэффициентом поверхностного натяжения. В СИ он измеряется в ньютонах на метр. Но более правильно дать определение поверхностному натяжению, как энергии в джоулях на разрыв единицы поверхности (м²). В этом случае появляется ясный физический смысл понятия поверхностного натяжения.

В 1983 году было доказано теоретически и подтверждено данными из справочников, что понятие поверхностного натяжения жидкости однозначно является частью

понятия внутренней энергии (хотя и специфической: для симметричных молекул близких по форме к шарообразным.

3. Капиллярные явления.

Капиллярные явления — это мир, в котором сила тяжести перестает быть главным режиссером, уступая место силам поверхностного натяжения. Когда размеры сосудов или пор становятся соизмеримыми с капиллярной постоянной жидкости (обычно это миллиметры и меньше), начинают действовать законы, определяющие подъем воды по стволу дерева, пропитывание тканей, формирование менисков и движение жидкости в пористых средах. Для коллоидной химии капиллярные явления имеют особое значение: ведь дисперсные системы часто обладают огромной удельной поверхностью, а поры в гелях, почвах, мембранах и катализаторах — это те самые капилляры, где происходят ключевые процессы.

В основе всех капиллярных явлений лежит искривление поверхности жидкости. Свободная поверхность жидкости в отсутствие внешних сил стремится принять форму с минимальной площадью — для изолированной капли это сфера, для жидкости в широком сосуде — плоская горизонтальная поверхность. Но когда жидкость контактирует с твердой стенкой, равновесие сил на линии трехфазного контакта (твердое тело, жидкость, газ или другая жидкость) определяет форму поверхности.

Это равновесие описывается законом Юнга, который связывает краевой угол смачивания θ с тремя межфазными натяжениями: на границе твердое тело – газ, твердое тело – жидкость и жидкость – газ. Косинус краевого угла показывает, насколько жидкость «любит» поверхность: если $\theta < 90°$, говорят о смачивании; если $\theta > 90°$ — о несмачивании; а при $\theta = 0°$ имеет место полное смачивание (растекание). Для коллоидной химии краевой угол — это не просто геометрическая характеристика, а интегральный показатель энергетического состояния поверхности, от которого зависит, как дисперсная фаза будет взаимодействовать с дисперсионной средой, будет ли происходить адгезия, флокуляция или пропитка.

Но самое важное следствие искривления поверхности — это возникновение дополнительного давления, которое испытывает жидкость под искривленным мениском. В 1806 году Томас Юнг и, независимо, Пьер-Симон Лаплас вывели формулу, связывающую разность давлений по обе стороны искривленной поверхности с кривизной: $\Delta p = \sigma (1/R_1 + 1/R_2)$, где σ — поверхностное натяжение, R_1 и R_2 — главные радиусы кривизны. Для сферической капли $\Delta p = 2\sigma/R$, для цилиндрического мениска (как в капилляре) $\Delta p = \sigma/R$.

Знак давления определяется направлением кривизны: под выпуклой поверхностью (капля, пузырек) давление избыточное, под вогнутой (мениск в смачиваемом капилляре) — пониженное. Эта лапласовская разность давлений — ключ к пониманию капиллярного подъема: жидкость втягивается в капилляр именно потому, что давление под вогнутым мениском оказывается ниже атмосферного, и внешнее давление заталкивает жидкость вверх до тех пор, пока гидростатическое давление столба не скомпенсирует эту разность. Высота подъема в цилиндрическом капилляре радиуса r дается формулой Жюрена: $h = (2\sigma \cos\theta) / (\rho g r)$, где ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения. Эта простая зависимость показывает, что чем тоньше капилляр, тем выше поднимается жидкость, а если угол смачивания больше 90° (несмачивание), косинус отрицателен, и мениск становится выпуклым — тогда наблюдается капиллярное опускание (как у ртути в стекле).

Однако капиллярные явления не исчерпываются движением жидкостей в трубках. В коллоидных системах, особенно в пористых телах и гелях, мы сталкиваемся с явлением капиллярной конденсации. Если пар жидкости находится в контакте с пористым телом, имеющим узкие поры, то при относительном давлении пара ниже единицы может начаться конденсация жидкости внутри пор.

Это объясняется уравнением Кельвина, которое связывает равновесное давление пара над вогнутым мениском с кривизной: $RT \ln(p/p_0) = (2\sigma V_m)/r$, где p_0 — давление

насыщенного пара над плоской поверхностью, V_m — молярный объем жидкости, r — радиус кривизны мениска (для сферического мениска в поре).

Поскольку над вогнутым мениском давление пара ниже, чем над плоской поверхностью, пар начинает конденсироваться в порах при давлении, которое может быть существенно ниже насыщающего. Это явление имеет огромное значение: оно объясняет, почему пористые материалы (силикагель, активированный уголь) эффективно поглощают влагу из воздуха, почему в почве вода сохраняется в капиллярах даже при относительной влажности ниже 100%, почему происходит «слеживание» порошков и старение гелей. Для коллоидной химии капиллярная конденсация — один из механизмов структурообразования и коагуляции: когда между частицами в концентрированных дисперсиях образуются жидкие мениски, возникают огромные капиллярные силы, стягивающие частицы друг к другу.

Капиллярные силы — это еще одна грань этих явлений. Две частицы, разделенные прослойкой жидкости, если эта жидкость смачивает их поверхность, испытывают притяжение, обусловленное образованием вогнутого мениска в зазоре. Эти силы могут на несколько порядков превышать силы гравитации и даже ван-дер-ваальсовы взаимодействия, особенно когда размер частиц мал, а расстояние между ними — порядка нанометров. Именно капиллярные силы отвечают за формирование агрегатов в дисперсиях с небольшой влажностью, за трудность ресуспендирования высушенных осадков, за прилипание тонких пленок и за многие процессы в технологии композиционных материалов.

Важно отметить, что капиллярные явления тесно переплетаются с явлениями смачивания и адгезии. Краевой угол, определяемый соотношением поверхностных энергий, диктует, будет ли жидкость проникать в капиллярную систему или вытесняться из нее. Для гидрофильных пористых материалов вода проникает самопроизвольно; для гидрофобных — необходима внешняя сила (давление), чтобы преодолеть капиллярное сопротивление. На этом принципе основаны многие технологические процессы: пропитка древесины, изготовление гидроизоляционных покрытий, флотация руд, где разделение минералов достигается за счет регулирования их смачиваемости.

В контексте коллоидной химии капиллярные явления приобретают особое звучание еще и потому, что они определяют поведение пен, эмульсий и тонких пленок. В пленках жидкости, стабилизированных поверхностно-активными веществами, под действием капиллярных сил происходит утоньшение — так называемый синерезис, приводящий к разрушению пены. В эмульсиях капиллярное давление определяет форму капель и их склонность к коалесценции. По сути, капиллярные явления — это тот язык, на котором дисперсная фаза и дисперсионная среда договариваются о том, как распределиться в пространстве, образуя структуры от простых менисков до сложных поровых сетей.

Таким образом, капиллярные явления — это не просто раздел физики жидкости. Для коллоидной химии они являются одним из фундаментальных инструментов описания реальных систем. Понимание капиллярного подъема, капиллярного давления, капиллярной конденсации и смачивания позволяет управлять процессами фильтрации, сушки, пропитки, стабилизации и разрушения дисперсных структур. Изучая капиллярные явления, мы учимся видеть, как поверхностное натяжение, искривляя границы раздела, превращает хаос межфазных взаимодействий в упорядоченное движение жидкостей — вверх по стеблям растений, вглубь пористых катализаторов, в тончайшие зазоры между коллоидными частицами. Это тот случай, когда «капилляр» оказывается не просто узкой трубкой, а прообразом бесчисленных природных и технологических систем, где размеры перестают быть второстепенным фактором и выходят на первый план.

4. Учение об адсорбции.

Учение об адсорбции — это, по сути, учение о перераспределении вещества на границах раздела фаз. В коллоидной химии это центральная тема, потому что любая дисперсная система обладает огромной межфазной поверхностью, и именно на этой

поверхности разворачиваются процессы, определяющие устойчивость, реакционную способность и функциональные свойства материала.

Адсорбция — самопроизвольное концентрирование вещества из объема фазы на ее поверхности — происходит везде, где есть граница раздела: твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, жидкость – жидкость, жидкость – газ. Она неизбежна, поскольку поверхностный слой всегда обладает избытком свободной энергии, и природа стремится этот избыток уменьшить, вовлекая в поверхностный слой молекулы из объема.

Важно сразу разграничить два близких, но принципиально разных явления: адсорбцию и абсорбцию. Адсорбция — это поверхностное концентрирование; поглощаемое вещество (адсорбат) остается на поверхности адсорбента, не проникая в его объем. Абсорбция же означает распределение вещества по всему объему фазы. На практике часто встречается термин «сорбция», объединяющий оба процесса, но в строгом смысле адсорбция — это процесс, локализованный на границе.

Природа сил, удерживающих молекулы на поверхности, делит адсорбцию на два принципиально различных типа — физическую и химическую. Физическая адсорбция обязана своим существованием слабым межмолекулярным взаимодействиям: дисперсионным, индукционным, ориентационным силам (силам Ван-дер-Ваальса). Она неспецифична: любое вещество способно физически адсорбироваться на любой поверхности, если температура достаточно низка. Теплота физической адсорбции невелика — обычно не превышает нескольких десятков килоджоулей на моль, что сопоставимо с теплотами конденсации. Процесс обратим: при снижении давления или повышении температуры адсорбат легко десорбируется, причем система проходит через те же состояния, что и при адсорбции, без гистерезиса (если нет пористости). Физическая адсорбция часто приводит к образованию полимолекулярных слоев — на первой адсорбированной молекуле может оседать следующая, и так вплоть до конденсации в объемную фазу.

Химическая адсорбция (хемосорбция) — это уже акт химического взаимодействия. Между адсорбатом и поверхностью образуются ковалентные или ионные связи. Теплота хемосорбции сопоставима с теплотами химических реакций — десятки и сотни килоджоулей на моль. Хемосорбция строго специфична: данная поверхность хемосорбирует лишь те вещества, которые способны образовывать с ней химические связи. Процесс часто необратим в условиях проведения адсорбции, или же десорбция требует высокой энергии активации. Хемосорбция, как правило, мономолекулярна — образовавшиеся прочные связи блокируют поверхность, и второй слой уже не формируется. Именно хемосорбция лежит в основе гетерогенного катализа: на поверхности катализатора молекулы реагирующих веществ активируются, их связи ослабляются, и реакция идет с гораздо меньшей энергией активации.

Ключевой количественной характеристикой адсорбции является изотерма — зависимость количества адсорбированного вещества от равновесной концентрации (или давления) при постоянной температуре. Форма изотермы — это «паспорт» системы адсорбент – адсорбат, и по ней можно судить о механизме процесса. Самая простая и исторически первая теоретическая модель была предложена Ирвингом Ленгмюром. Ленгмюр исходил из представления о том, что поверхность однородна, каждый адсорбционный центр может удержать только одну молекулу (мономолекулярная адсорбция), а адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Динамическое равновесие между скоростью адсорбции (пропорциональной давлению газа и доле свободных центров) и скоростью десорбции (пропорциональной доле занятых центров) приводит к уравнению: $\theta = (Kp)/(1+Kp)$, где θ — степень заполнения поверхности, K — константа равновесия адсорбции, p — давление. Изотерма Ленгмюра прекрасно описывает многие случаи хемосорбции и физической адсорбции при низких заполнениях. Ее линейная форма позволяет определять предельную емкость монослоя — величину, из которой можно вычислить удельную поверхность адсорбента, что имеет

огромное практическое значение для характеристики пористых материалов, катализаторов, наполнителей.

Однако реальные поверхности редко бывают идеально однородными, а физическая адсорбция часто не ограничивается одним слоем. Для описания полимолекулярной адсорбции Стивен Брунауэр, Пол Эммет и Эдвард Теллер разработали теорию БЭТ, которая стала классической. Они распространили ленгмюровский подход на многослойную адсорбцию, предположив, что первый слой связан с поверхностью с энергией E_1, а последующие слои — с энергией конденсации E_L (теплота сжижения). Уравнение БЭТ позволило не только описывать изотермы с полимолекулярной адсорбцией, но и, что особенно важно, определять объем монослоя и затем удельную поверхность. Метод БЭТ по измерению низкотемпературной адсорбции азота стал золотым стандартом для характеристики пористых материалов — от активированных углей до цеолитов и нанопорошков.

Для неидеальных поверхностей и сложных систем часто применяют эмпирические изотермы, например, изотерму Фрейндлиха: a = k c^{1/n}, которая хорошо описывает адсорбцию из растворов на неоднородных поверхностях в ограниченном диапазоне концентраций.

Особое место в учении об адсорбции занимает адсорбция на границе жидкость – газ, где поверхностное натяжение является мерой избыточной энергии. Для таких систем Джозайя Уиллард Гиббс вывел фундаментальное уравнение, связывающее адсорбцию с изменением поверхностного натяжения в зависимости от концентрации растворенного вещества. Уравнение Гиббса: $\Gamma = -(c/(RT))\cdot(d\sigma/dc)$, где Γ — гиббсовская адсорбция (избыток вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом), σ — поверхностное натяжение.

Если добавка вещества снижает поверхностное натяжение ($d\sigma/dc < 0$), то $\Gamma > 0$ — вещество положительно адсорбируется, концентрируясь на поверхности. Такие вещества называют поверхностно-активными (ПАВ). Если же $d\sigma/dc > 0$ (например, для электролитов, повышающих поверхностное натяжение воды), то $\Gamma < 0$ — вещество уходит из поверхностного слоя в объем. Уравнение Гиббса объединяет макроскопически измеримую величину (поверхностное натяжение) с микроскопической характеристикой (адсорбцией) и лежит в основе всей физико-химии поверхностных явлений в растворах.

Именно из уравнения Гиббса вытекает объяснение поведения ПАВ — молекул, которые имеют двойственное строение: полярную «голову», стремящуюся к воде, и неполярный «хвост», стремящийся избежать контакта с водой. Такие молекулы самопроизвольно выходят на поверхность, ориентируясь неполярной частью в воздух (или в неполярную фазу), и резко снижают поверхностное натяжение. При достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ) поверхность насыщается, и избыток ПАВ начинает образовывать в объеме мицеллы — упорядоченные агрегаты, которые, по сути, являются лиофильными коллоидными системами. Так учение об адсорбции смыкается с коллоидной химией ПАВ и мицеллообразования.

Для коллоидных систем адсорбция имеет не просто теоретическое, но судьбоносное практическое значение. Устойчивость лиофобных золей обеспечивается тем, что на поверхности частиц адсорбируются потенциалопределяющие ионы и стабилизаторы, создавая двойной электрический слой и структурно-механический барьер. Введение защитных коллоидов — высокомолекулярных веществ — приводит к их адсорбции на поверхности частиц с образованием прочных адсорбционных слоев, которые стерически препятствуют агрегации.

Именно адсорбция лежит в основе флотации — процесса обогащения руд, где к поверхности минеральных частиц избирательно адсорбируются собиратели, делая их гидрофобными и способными прилипать к пузырькам воздуха. Адсорбция определяет работу катализаторов, ионообменных смол, сорбентов для очистки воды и воздуха, хроматографическое разделение веществ.

Современное учение об адсорбции вышло далеко за рамки классических моделей. Оно включает в себя учет неоднородности поверхности, микропористости, эффектов капиллярной конденсации, специфических взаимодействий, ионного обмена, адсорбции полимеров и биомолекул. Развиваются методы моделирования адсорбционных равновесий с использованием молекулярной динамики и квантово-химических расчетов. Однако фундаментальные принципы, заложенные в работах Ленгмюра, Гиббса и их последователей, остаются той основой, которая позволяет понимать, почему вещества концентрируются на границах раздела, как управлять этим процессом и как использовать адсорбцию для создания новых материалов, очистки сред, доставки лекарств и множества других приложений.

Таким образом, учение об адсорбции — это не изолированная глава, а сквозная линия, пронизывающая всю коллоидную химию. Оно объясняет, как поверхностная энергия превращается в движущую силу процессов, как молекулы «узнают» поверхность, и как, управляя адсорбцией, можно управлять свойствами дисперсных систем — от наночастиц до пористых тел. Адсорбция — это тот механизм, через который поверхность диктует свои законы веществу, и понимание этого механизма открывает путь к сознательному конструированию коллоидно-химических систем с заданными свойствами.

Контрольные вопросы:

1. Как понятия «поверхностное натяжение», «межфазная поверхность» и «избыток поверхностной энергии» объединяют все рассмотренные темы — от основ коллоидной химии до капиллярных явлений и адсорбции?
2. Почему для лиофобных коллоидов устойчивость является кинетической, а не термодинамической, и какую роль в этой устойчивости играют адсорбционные процессы и двойной электрический слой?
3. Как капиллярные явления могут нарушать эту устойчивость (например, при высушивании или капиллярной конденсации)?
4. Каким образом знание закономерностей адсорбции и капиллярных явлений необходимо для правильной интерпретации молекулярно-кинетических свойств дисперсных систем?
5. Какие знания из всех четырёх тем (основы коллоидных систем, методы получения, молекулярно-кинетические свойства, адсорбция, капиллярные явления) потребуются для выполнения каждой из этих задач и для интерпретации полученных результатов?

Рекомендуемая литература:

1. Конюхов В.Ю. Физическая и коллоидная химия. В 2 ч. Часть 1. Физическая химия: учебник для среднего профессионального образования / В.Ю. Конюхова, К. И. Попова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 259 с.

2. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия: учебник для вузов / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — 7-е изд., испр. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 444 с. — (Высшее образование).

3. Кудряшева, Н. С. Физическая и коллоидная химия: учебник и практикум для вузов / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва: Издательство Юрайт, 2026. — 452 с.

4. Коллоидная химия. Примеры и задачи: учебное пособие для вузов / В.Ф. Марков, Т. А. Алексеева, Л. А. Брусницына, Л. Н. Маскаева; под научной редакцией В. Ф. Маркова. — Москва: Издательство Юрайт, 2022. — 186 с.