

Iwanami Modern Chemistry Series, No 16

Interface Chemistry

Edited by K. Tamaru

Iwanami Shoten, Publ.

Капиллярная ХИМИЯ

Редактор К. Тамару

Перевод с японского
канд. физ.-мат. наук А.В. Хачояна
под редакцией
д-ра хим. наук А.А. Слинкина

Москва «Мир»
1983

ББК 24.5
К20
УДК 541.18

Иноуэ К., Китахара А., Косеки С., Мамамуси Р., Накаса С.,
Сома Х., Тамару К., Танака Х.

К 20 **Капиллярная химия:** Пер. с японск./Под ред. К. Тамару. —
М.: Мир, 1983. — 272 с., с ил.

Книга из издаваемой в Японии серии "Современная химия",
имеющей целью дать представление об актуальных проблемах
в различных областях науки. Данное издание посвящено химии
поверхностных явлений. Дается интересный обзор общих хими-
ческих проблем, возникающих при рассмотрении явлений на
границе раздела фаз.

Для преподавателей, студентов и аспирантов химических
вузов, а также для научных работников — физикохимиков.

К 1805000000-275 94-83, ч.1
041(01)-83

ББК 24.5
541

Редакция литературы по химии

© Iwanami Shoten, Publ., 1980
© Перевод на русский язык,
"Мир", 1983

Предисловие редактора перевода

Мир явлений, связанных с границей раздела фаз, настолько широк, что, пожалуй, трудно найти такие процессы, которые не были бы так или иначе связаны с химией поверхности. Серьезные экспериментальные и теоретические исследования в этой обширной области необходимы для понимания механизма атмосферных явлений, совершенствования технологии обработки материалов, получения сверхчистых поверхностей, синтеза новых более эффективных катализаторов, разработки высокоэффективных моющих и клеящих средств, антикоррозионных покрытий и т.д.

Многие из перечисленных выше проблем имеют принципиальное значение, и их решением занимаются самые различные специалисты. В свете сказанного публикация предлагаемой вниманию читателей книги "Капиллярная химия" представляется весьма и весьма своевременной. Авторам монографии удалось при малом объеме книги дать интересный обзор общих физических и химических проблем, возникающих при рассмотрении реакций на границе раздела фаз.

В монографии рассмотрены термодинамические, кристаллографические и электронные свойства поверхности. Дан обзор экспериментальных методов изучения физики и химии поверхности, причем особый акцент сделан на современные методы исследования. Описаны адсорбционные явления на границе газ – твердое тело, газ – жидкость, жидкость – жидкость, твердое тело – жидкость, а также изложены данные по адсорбции неорганических ионов из водного раствора. С современных позиций проанализированы многочисленные проблемы гетерогенного катализа, кинетика и механизм электродных реакций и процессы коррозии. Значительное внимание уделено проблемам, связанным с образованием, стабилизацией и коагуляцией коллоидных систем, а также электрическим явлениям на границе коллоидная частица – раствор.

В монографии рассматриваются современные экспериментальные и теоретические достижения в этой области, что позволит читателю составить ясное представление о современном состоянии вопроса.

Несомненно, что представленная книга заинтересует широкий круг читателей и явится прекрасным дополнением к недавно вышедшей в издательстве "Мир" монографии А. Адамсона "Физическая химия поверхностей"*.

А. Слинкин

* Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. — М.: Мир, 1979.

Предисловие редактора японского издания

Совокупность границ, разделяющих различные физические состояния, или фазы, называется поверхностью или границей раздела. Понятие "поверхность твердого тела", используемое в данной книге, включает и границу раздела со всеми характерными для нее особенностями (см. рис. 2.11). Одной и той же поверхности обычно принадлежат атомы различных кристаллических (кристаллографических) плоскостей, характеризующихся различными кристаллографическими осями. Свойства каждой поверхности определяются не только присущим ей собственным порядком атомов, но и окружением, способным значительно влиять на ее характеристики. Таким образом; для описания свойств поверхности необходим микроскопический подход.

Границами обладают все твердые тела и жидкости. Существуют, естественно, границы раздела и между различными фазами: жидкость или твердое тело и газ (вакуум), твердое тело и твердое тело, твердое тело и жидкость, жидкость и жидкость. Подразумеваемая под поверхностью непрерывную границу раздела, мы вновь приходим к выводу о необходимости микроскопического подхода, поскольку иначе нельзя описать ряд систем, обладающих специфическими границами (например, дисперсных системы).

На практике широко используются системы, состоящие из "несмешивающихся" компонентов типа "вода — масло" (к числу таких систем относятся, например, молоко и майонез). Эти системы обладают большой поверхностью границы раздела, и вопросы их стабилизации представляют значительный теоретический и практический интерес. Отдельную категорию веществ с ярко выраженными "поверхностными" свойствами составляют моющие средства, поверхностно-активные агенты, вспенивающиеся системы и т.д. Величина и свойства поверхности играют важную (или даже доминирующую) роль в тех случаях, когда решается вопрос о возможности применения того или иного вещества в промышленных процессах дезодорации, осушения и т.д. На поверхности происходят реакции коррозии, через поверхность осуществляются передача теплоты при плавлении и многое, многое другое. В

последние годы особенно повысился интерес к газофазным дисперсным системам (туман, пылевые скопления в атмосфере и т.п.), которые во многом определяют состояние окружающей среды.

С влиянием поверхности приходится сталкиваться почти везде. В химической промышленности используются катализаторы, поверхностной обработке подвергаются почти все изделия и продукты, катализ на поверхности используется для создания новых источников энергии. Понимание всех этих проблем требует нового и более тщательного исследования структур и свойств "активных" поверхностей. Катализ играет важную роль в деле сохранения чистоты окружающей среды, в частности в борьбе с загрязнением атмосферы вредными оксидами типа CO , NO_x , SO_x и другими соединениями. Учитывать и изучать роль поверхности необходимо также при разработке полупроводников, изучении электродных реакций или взаимодействия с излучением и т.п.

В последние годы при изучении поверхностных явлений все шире и шире используются новые физические методы исследования. В результате наши знания о структуре и составе различных поверхностей, их электронных состояниях и т.д. значительно пополнились, и, по-видимому, настало время обобщить их.

Ноябрь 1979 г.

К.Тамару

Глава 1

Общие понятия

В обыденном смысле слова "поверхность" и "поверхностный" означают всего лишь визуально наблюдаемую внешнюю часть объекта. Такое представление явно недостаточно, и мы должны дать более ясное и строгое описание поверхности (или границы раздела). Прежде всего отметим, что выражение "на поверхности" означает не только локализацию. Характеристики атомов, находящихся на поверхности твердого тела, строго говоря, не совпадают с характеристиками таких же атомов, расположенных в объеме. Рассмотрим, например, "новую" поверхность, образующуюся при "раскалывании" твердого тела в сверхвысоком вакууме. Такое раскалывание, естественно, приведет к разрыву химических связей и ослаблению физических взаимодействий между атомами и ионами, в результате чего их физическое состояние на поверхности изменится. Описанный процесс можно сравнить с отрывом какой-либо функциональной группы от макромолекулы, в результате которого на поверхности макромолекулы образуется активный центр со специфическими свойствами, обусловленными разрывом химической связи (ковалентной, ионной, вандерваальсовой и т.д.). Таким образом, электронные состояния поверхности (а следовательно, и ее реакционная способность) могут значительно отличаться от состояний в объеме.

Различие в поверхностных и объемных характеристиках вещества простирается гораздо дальше. Наблюдается значительная разница в физических свойствах вещества в массе и вещества, распределенного на поверхности (например, в температурах плавления и кипения, кристаллической структуре и т.д.). Это в свою очередь меняет константы равновесия различных химических реакций. Кроме того, поверхность характеризуется некоторыми специфическими физическими величинами, а именно поверхностным натяжением, работой выхода. При переходе к реальным поверхностям, взаимодействующим с газовой фазой, картина еще более усложняется, поскольку указанные выше характеристики меняются при адсорбции. Все это весьма затрудняет точное определение "чисто поверхностных" слоев, исследовать

которые непосредственно чрезвычайно сложно. Только в последние годы были разработаны методы достоверного определения химического состава поверхности. Обычные результаты химического анализа поверхности трудно интерпретировать ввиду особенностей координации атомов и их состояния на поверхности. Наиболее точные данные дают лишь довольно сложные физические методы типа электронной спектроскопии. Аналогичная картина характерна для поверхности сплавов. Такие поверхности обычно адсорбируют газы, что значительно изменяет их состав. Различие в химическом сродстве к разным газам делает состав поверхности чувствительным к "окружению".

Если твердое тело измельчают в глубоком вакууме, поверхность его резко увеличивается. Естественно, что образующийся при этом измельченный материал очень сильно отличается по своим характеристикам от первоначального. И проведя предельное измельчение, мы бы получили совершенно новое состояние, при котором все атомы или ионы оказались бы на поверхности (что было бы эквивалентно максимальному "расплющиванию" твердого тела). Системы, образованные такими микроскопическими частицами, называют коллоидными.

Коллоиды и коллоидные системы очень широко распространены и хорошо известны. Особенно важна их роль в биологических процессах. Например, ферментные системы и кровь представляют собой коллоидные растворы, легко проникающие через биологические мембраны. В этих и многих других случаях (перенос питательных веществ, механизм действия поверхностно-активных веществ и т.д.) учет различных поверхностных явлений представляется необходимым.

Но влияние поверхности наблюдается не только в дисперсных системах, роль поверхности чрезвычайно важна в тех случаях, когда на ней осуществляется реакция (катализ твердыми веществами, коррозия, поверхностные процессы на полупроводниках и т.д.). В химической промышленности контактный катализ вообще и катализ с участием твердого тела широко используются еще со времен разработанного Габером метода синтеза аммиака фиксацией атмосферного азота. В настоящее время твердые дисперсные катализаторы стали предметом интенсивного изучения в связи с поисками новых методов переработки каменного угля. Катализ применяется в уже существующих и обязательно предусматривается в еще разрабатываемых методах удаления ядовитых и вредных веществ, загрязняющих атмосферу (соединения серы, NO_x , CO и т.д.). Многие вопросы, связанные с избирательностью каталитических реакций, также являются важной темой научных исследований. В целом роль каталитических процессов

в разрешении стоящих перед человечеством глобальных задач типа создания новых источников энергии, охраны окружающей среды и т.д. очень велика.

Чтобы показать, насколько важны поверхностные реакции, приведем еще один пример. Коррозия, приводящая к потере больших количеств металла и порче различных механизмов, также представляет собой поверхностную реакцию. Предотвращение коррозионных процессов и изучение их связи с химическими характеристиками поверхности имеет важнейшее значение, и изучение этой проблемы ведется с незапамятных времен.

Проблема коррозии тесно связана с изучением электродных реакций, поскольку в этих случаях процессы протекают непосредственно на электроде. Электродные реакции можно моделировать, меняя внешний химический потенциал, можно также менять условия (например, освещенность), регулируя процессы окисления и восстановления, наконец, термодинамика электродных процессов вполне поддается изучению.

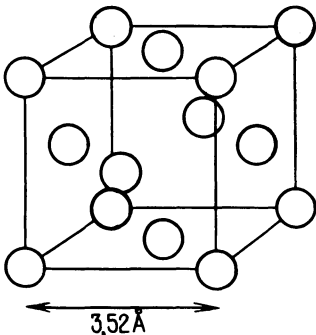
В настоящее время "наука о поверхности" переживает период интенсивного развития, хотя различные аспекты процессов, протекающих на поверхности, изучаются уже давно и уже накоплен большой фактический материал. Однако, к сожалению, вплоть до недавнего времени экспериментальные данные не связывались непосредственно с конкретным состоянием поверхности. Базируясь на использовании новейших теоретических и экспериментальных методов, необходимо пересмотреть все накопленные экспериментальные данные и разработать по-настоящему строгий, научный подход к поверхностным явлениям.

Характеристики поверхности твёрдого тела

В этой главе основное внимание мы уделим новейшим методам определения характеристик твёрдого тела, а поверхностные явления рассмотрим в свете представлений об атомной структуре кристаллов. Вначале речь пойдет только о "чистых" поверхностях, а затем о поверхностях с адсорбированными веществами.

1. Специфика химических явлений, протекающих на поверхности

Любое химическое вещество состоит из атомов, связанных строго определенным образом. Формально это определение относится и к кристаллам, хотя практически ни один монокристалл **не** состоит на все 100% из одних и тех же атомов. На рис. 2.1 представлена **гранецентрированная** кубическая решетка никеля. Реальная кристаллическая решетка всегда отличается от идеальной прежде всего наличием различных примесей. Однако при достаточной чистоте материала кристаллические решетки (и соответствующие поверхности) можно рассматривать как идеальные. Для описания поверхности необходимо знать химический состав и структуру решетки. В последние годы были разработаны многочисленные методы, позволяющие с очень высо-



Р и с. 2.1. Гранецентрированная решетка никеля.

кой достоверностью устанавливать как характер распределения элементов по поверхности, так и тип образуемой ими кристаллической структуры. В принципе можно говорить о возникновении новой области исследований — "науки о поверхностях".

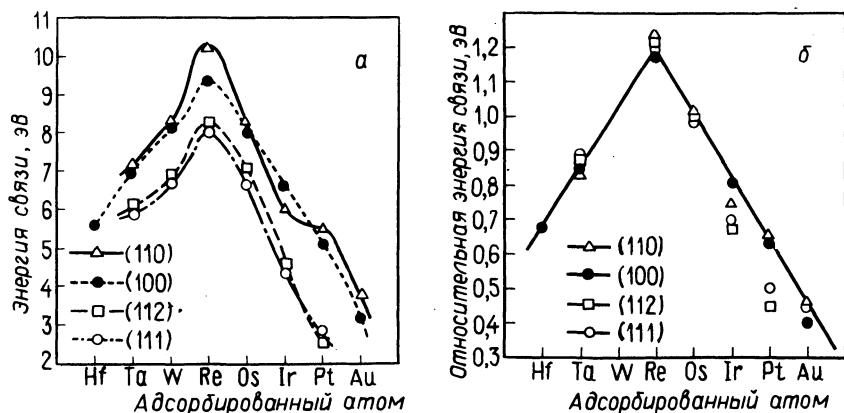
Приступая к изучению поверхности, необходимо прежде всего выяснить, какое число атомов всего твердого тела следует отнести к собственно "поверхностным". Например, в 1 см^3 монокристалла никеля $\sim 10^{23}$ атомов, а на 1 см^2 поверхности находится только $2 \cdot 10^{15}$ атомов. Доля атомов, лежащих на поверхности кристалла кубической формы, равна $\sim 10^{-6}$. При проведении химического анализа состава поверхности это обстоятельство необходимо учитывать, так как исследователям приходится иметь дело лишь с очень незначительной долей вещества кристалла, особенно если анализируются примеси. Долю поверхностных атомов можно значительно повысить, если увеличить общую поверхность (т.е. измельчить вещество), и в этом случае, естественно, необходимо учитывать степень дисперсности получаемых частиц. Степень дисперсности металлов можно довести почти до 100%, другими словами, в поверхностные центры адсорбции можно превратить почти все атомы; образующиеся при этом металлические порошки проявляют высокую каталитическую активность.

В следующей главе мы рассмотрим современные методы анализа состава поверхности, позволяющие регистрировать поверхностные процессы и изменение структуры, т.е. поверхностные (или капиллярные) химические взаимодействия.

2. Типы твердых поверхностей и их особенности

Рассмотрим "абсолютно чистую" поверхность твердого тела, находящегося в вакууме. Поскольку часть химических связей атомов на поверхности ненасыщена, поверхности должны обладать рядом характерных особенностей. Прежде всего поверхности можно классифицировать по типам образующихся связей (металлические, ковалентные, ионные, вандерваальсовы и т.д.), характерных для твердых тел.

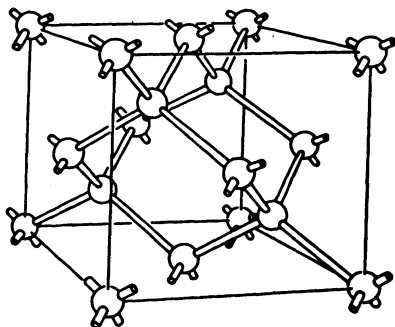
Поверхность металлов, за редкими исключениями, можно описать достаточно хорошо с учетом структуры двух ближайших к поверхности атомных слоев. Кристаллические структуры большинства металлов принадлежат к трем распространенным типам кристаллических решеток: гранецентрированным, объемноцентрированным и гексагональным плотноупакованным. Поэтому химические характеристики



Р и с. 2.2. Энергия связи атомов переходных металлов, адсорбированных на поверхности вольфрама [Plummer E.W., Rhodin N., J. Chem. Phys., **49**, 3479 (1968)].

поверхности металла не определяются однозначно его видом, и необходимо учитывать конкретный тип решетки, химические особенности очищенной поверхности, различия в свойствах атомов, образующих структуру и находящихся на ее границах. Реакционная способность даже простейших двухатомных молекул в значительной степени определяется их расположением на поверхности. На следующем этапе можно рассматривать связь между типом поверхности и её свойствами. Если предположить, что атомная структура поверхности не отличается от структуры объема, то можно сразу сказать, что простейшая реакция на такой поверхности заключается в присоединении атомов того же типа, т.е. в росте кристалла по всей поверхности. На рис. 2.2 показано изменение энергии связи атомов различных переходных металлов при их взаимодействии с некоторыми кристаллографическими плоскостями кристалла вольфрама. Приведенная на рисунке кривая показывает сильную зависимость энергии связи от валентности адсорбируемых атомов.

В природе широко распространены атомные кристаллы (кристаллы с ковалентной связью) типа кристаллов кремния, германия и т.п., в которых соседние атомы соединены ковалентной связью. На рис. 2.3 показана правильная тетраэдрическая структура типа алмаза, в которой соседние атомы Si и Ge соединены ковалентными связями. На поверхности ковалентные связи обрываются; образуются так называемые "висячие" связи. Наиболее простым соединением, имеющим тет-



Р и с. 2.3. Структура типа алмаза кристаллов кремния Si и германия Ge.

раздическую структуру с ковалентными связями, является молекула метана (CH_4). При отрыве атома H от молекулы CH_4 образуется радикал $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, у которого одна связь остаётся незанятой. Представьте теперь себе, что на поверхности Si или Ge имеются такие же незанятые, или "висячие", связи. Эти связи могут взаимодействовать друг с другом так же, как взаимодействуют ненасыщенные связи, образовавшиеся при отрыве двух атомов H от молекулы C_2H_6 , т.е. и в том и в другом случае образуется двойная связь.

На поверхности ионных кристаллов, образованных с участием электростатических сил, распределение электрического заряда, естественно, значительно отличается от распределения электрического заряда внутри кристалла, вследствие чего поверхность начинает активно взаимодействовать с ионами соответствующего знака, например ориентируя их на поверхности. В зависимости от знака ионов поверхности таких кристаллов обладают различной реакционной способностью.

Наиболее распространенными в природе типами твердых тел являются структуры, образованные вандерваальсовыми и водородными связями. Структурными элементами этих твердых тел могут быть атомы (вандерваальсовы силы) или молекулы (лед – водородные связи, многие органические вещества – вандерваальсовы силы). Поверхности таких тел не обладают ярко выраженными химическими особенностями (можно сказать, что в этом случае определяющую роль играют не взаимодействия с поверхностными связями, а процессы переноса, адсорбции воды, граничной адгезии и т.п.).

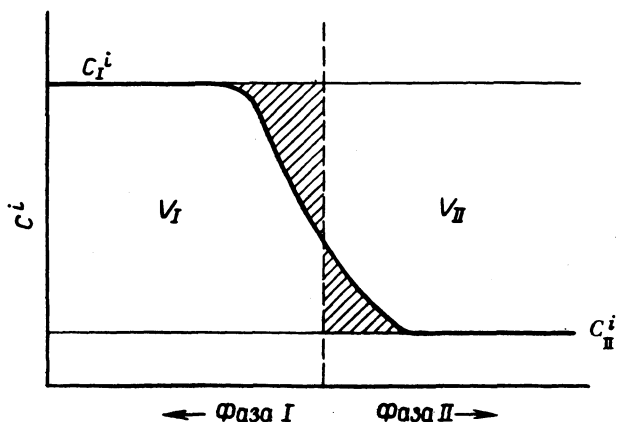
Очень часто природа связей внутри твердого тела неизвестна или ее трудно определить. Так, например, в оксидах металлов в зависимости от степени окисления связи имеют отчасти ионный, отчасти

ковалентный характер. В связи с этим характер поверхности соединений элементов II – VI и III – V групп периодической таблицы зависит от составляющих элементов и кристаллическая поверхность ионного кристалла переходит в кристаллическую поверхность кристалла с ковалентной связью. Кроме того, в таких кристаллах в зависимости от локальных стехиометрических соотношений химическая активность может значительно меняться.

Оценить характеристики поверхности кристаллов более сложного состава намного труднее. Такие поверхности часто обладают специфическими особенностями, имеющими важное практическое значение. Например, поверхность смешанного оксида кремния (SiO_2) и алюминия (Al_2O_3) характеризуется сильной кислотностью, сравнимой с кислотностью неорганических кислот. Сложные оксиды, например висмутмолибденовые и т.п., широко используются в качестве катализаторов в реакции окисления.

3. Термодинамические характеристики поверхности

Термодинамические параметры поверхности. Рассмотрим двухфазную систему, в которой фаза I – твердое тело с площадью A . Примем, что концентрация компоненты i в твердой фазе равна C_I^i , а в граничащей с ней фазе II равна C_{II}^i . Площадь границы фаз составляет S , а объемы – V_I и V_{II} соответственно (рис. 2.4). Обозначим



Р и с. 2.4. Изменение концентрации на границе раздела двух фаз.

n_i полное содержание компонента i в системе и определим его поверхностную концентрацию Γ_i с помощью уравнения

$$\Gamma_i A = n_i - C_I^i V_I - C_{II}^i V_{II}, \quad (2.1)$$

в котором $\Gamma_i A$ – разность площадей заштрихованной области рис. 2.4 для двух частей системы. Величину S однокомпонентной системы можно определить, если принять, что $\Gamma = 0$. Поверхностное значение любого термодинамического параметра Y можно определить по уравнению

$$Y_S = \bar{Y}_S A = Y - \sum n_i^I \bar{Y}_i^I - \sum n_i^{II} \bar{Y}_i^{II}, \quad (2.2)$$

где \bar{Y} – термодинамический параметр, отнесенный к 1 молю (мольное отношение), а \bar{Y}_i^I – параметр, отнесенный к единице поверхности.

Изменение поверхности твердого тела связано с затратой энергии. В отсутствие внутренних напряжений при постоянных температуре и давлении микроскопическому изменению поверхности соответствует работа δW_s :

$$\delta W_s = d(\gamma A) = A d\gamma + \gamma dA, \quad (2.3)$$

где γ – количество работы, приходящееся на единицу поверхности (удельная поверхностная работа). Величина $\delta W_s / dA$ соответствует поверхностному натяжению. Если с увеличением поверхности структура атомной решетки не меняется, то $d\gamma = 0$ и работа δW_s равна просто произведению γdA . Это условие, справедливое для поверхности жидкости, можно использовать для твердых тел лишь в некоторых случаях. Физический смысл величины γ (поверхностное натяжение при $\delta W_s = \gamma dA$) можно пояснить на следующем примере. Предположим, что площадь жидкой пленки меняется, как показано на рис. 2.5. При смещении граничной линии АВ совершается работа против сил сопротивления. Если обозначить величину сил сопротивления, приходящуюся на единицу длины, через γ , то работу по сдвигу границы можно обозначить как

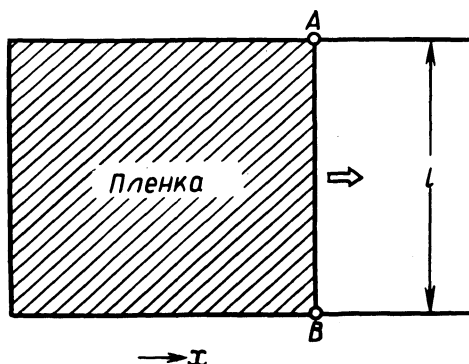
$$\delta W_s = \gamma l dx \quad (2.4)$$

либо (поскольку $l dx$ соответствует изменению площади dA) как

$$\delta W_s = \gamma dA. \quad (2.5)$$

Последние два уравнения и определяют величину γ .

При учете изменения объема системы работа приобретает смысл приращения свободной энергии. Вводя в уравнение (2.5) соответст-



Р и с. 2.5. Поверхностное натяжение жидкостной пленки. Работа, необходимая для смещения границы АВ, определяет величину поверхностного натяжения.

вующие члены, получим

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i. \quad (2.6)$$

Решая совместно уравнения (2.6) и (2.2), можно получить соотношение, позволяющее определить свободную энергию поверхности:

$$\tilde{G}_s = \gamma + \sum_i \mu_i \Gamma_i \quad (2.7)$$

или

$$G_s = \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^s \quad (2.8)$$

и

$$d\gamma = -S_s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i. \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) называется уравнением Гиббса.

Поверхностная энергия металлов. Если рассматривается однокомпонентный кристалл, энтропийный член исчезает и выражение для свободной энергии переходит в уравнение для поверхностной энергии. Поверхностная энергия E^s равна энергии $E^s(0)$, необходимой для отрыва атома от поверхности, минус энергия ΔE^s , затраченная на перевод атома в плоскости в заданное положение. Обычно величина ΔE^s мала, и поверхностная энергия твердого тела почти равна энергии связи или энергии конденсации. На рис. 2.6 проведены экспериментально полученные для некоторых металлов зависимости

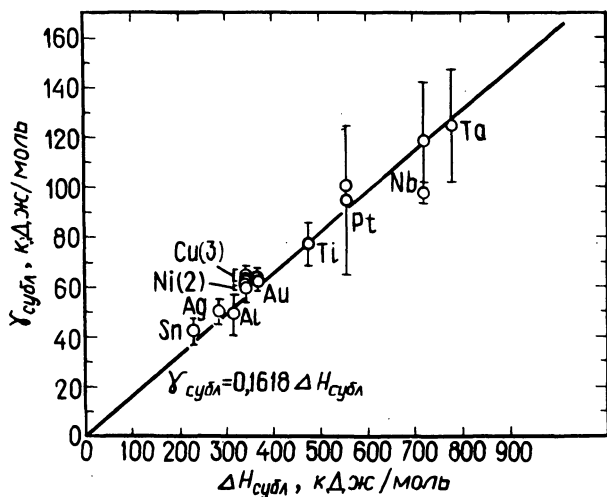
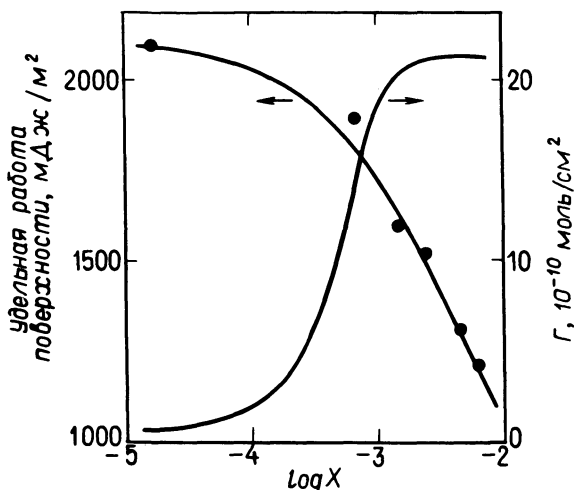


Рис. 2.6. Связь между поверхностным натяжением и теплотой сублимации [Overbury S.H., et al., Chem. Rev., **75**, 547 (1975)].

величины γ_{sm} (γ в расчете на 1 моль атомов поверхности) от теплоты сублимации $\Delta H_{\text{субл}}$. Приведенные данные показывают, что ΔE^s составляет лишь малую долю поверхностной энергии. Поверхностная энергия металлов измеряется 400 – 1000 мДж/м², а ΔE^s не превышает 2 ~ 6% общей величины.

Для кристаллов благородных газов и ионных кристаллов аналогичных экспериментальных данных получено очень мало, однако поверхностную энергию таких кристаллов можно рассчитать, введя электростатический потенциал для взаимодействия атомов или ионов. Для слабых вандерваальсовых сил E^s составляет 20 – 60 мДж/м², ΔE^s не превышает 1%. В то же время для ионных кристаллов (где ион противоположного знака сильно взаимодействует с полем) величина ΔE^s довольно значительна: составляет около 50% E^s (при E^s порядка 100 – 300 мДж/м²).

Поверхности в многокомпонентных системах. Уравнения (2.7) – (2.9) можно использовать для нахождения связи между работой поверхности многокомпонентной системы и ее составом. На рис. 2.7 показана зависимость удельной работы поверхности железа с различным содержанием фосфора. Эти данные позволяют оценить



Р и с. 2.7. Удельная работа поверхности железа с различным содержанием фосфора при 1450°C (X — атомная доля фосфора) [Hondros E.D., McLean D., Surface Phenomena of Metals, Monograph №28, Soc. Chem. Ind., 1968, p. 39].

поверхностную концентрацию фосфора. Общее число атомов в единице объема металла составляет приблизительно 10^{15} ($\sim 2 \cdot 10^{-9}$ моль). Таким образом, если содержание фосфора составляет 0,1%, при температуре 1450°C вся поверхность покрывается моноатомным слоем фосфора. В последние годы был достигнут значительный прогресс в спектроскопии поверхности, что позволило провести непосредственный анализ содержания примесей на поверхностях многих веществ. Например, применение оже-спектроскопии позволило показать, что при нагреве никеля высокой чистоты (99,999%) до $600 - 900^{\circ}\text{C}$ первоначально чистая поверхность покрывается моноатомным слоем серы.

Состав является очень важной характеристикой многокомпонентной системы, особенно сплавов металлов. Например, из уравнения (2.8) можно получить выражение для химического потенциала μ_i при термодинамическом равновесии между составом объема и составом поверхности:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_s}{\partial n_i^s} \right)_{T, p, n_j, \gamma} - \gamma a_i, \quad (2.10)$$

где a_i — площадь, которую занимает 1 моль i -го компонента. Рассматривая сплав как идеальный раствор, получим уравнения

$$\mu_i = \mu_i^{o, b} + RT \ln X_i^b, \quad (2.11)$$

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial n_i^s} \right)_{T, p, n_j, \gamma} = \mu_i^{o, s} + RT \ln X_i^s, \quad (2.12)$$

где X_i — атомные доли, индексы b и s относятся к объему и поверхности соответственно, а индексом o обозначены величины, относящиеся к чистому веществу. Для чистого вещества

$$\mu_i^{o, s} - \mu_i^{o, b} = \gamma_i a_i. \quad (2.13)$$

Решая совместно уравнения (2.11) — (2.13) и уравнение (2.10) и предполагая, что $a_1 = a_2 = a$, мы получим следующие выражения:

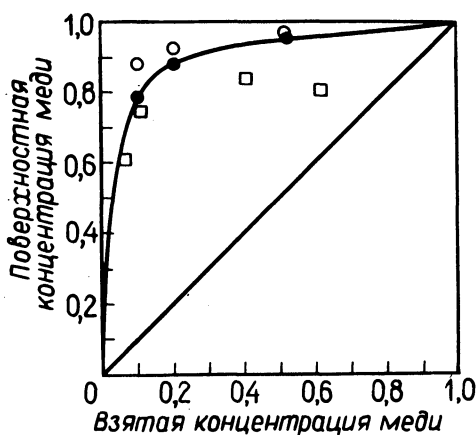
$$\begin{aligned} \gamma_a &= \gamma_1 a + RT \ln X_1^s - RT \ln X_1^b \\ &= \gamma_2 a + RT \ln X_2^s - RT \ln X_2^b \end{aligned} \quad (2.14)$$

и

$$\frac{X_2^s}{X_1^s} = \frac{X_2^b}{X_1^b} \exp \left\{ \frac{(\gamma_1 - \gamma_2) a}{RT} \right\}. \quad (2.15)$$

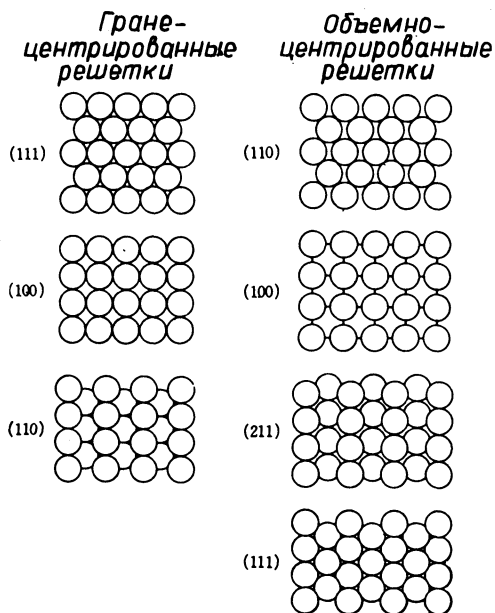
Последнее уравнение показывает, что в приповерхностном слое конденсируются компоненты с небольшим поверхностным натяжением. На это же указывает описанная выше линейная связь работы поверхности с теплотой сублимации. Из уравнения (2.15) следует, что состав поверхности легкоплавкого сплава индий — свинец должен меняться в соответствии с экспоненциальной функцией от обратной температуры. Однако для количественной оценки состава модель идеального раствора иногда неприемлема, и в таких случаях в уравнение можно вводить энергию связи между соседними атомами. На рис. 2.8 показаны результаты теоретического и экспериментального определения состава объема и поверхности медно-никелевого сплава. Экспериментальное определение состава поверхности проводилось методами ионной спектроскопии и хемосорбции.

Удельная работа поверхности для различных кристаллографических плоскостей. Расположение атомов на поверхности кристалла значительно отличается от их расположения в объеме. На рис. 2.9 показаны конфигурации атомов в некоторых кристаллографи-



Р и с.2.8. Состав поверхности медно-никелевого сплава [Brongersma H.H., Spranaay M.Z., Buck T.M., Surf. Sci., 71, 657 (1978)].

Поверхностная концентрация определялась методом ионной спектроскопии (○ 500° С; ● 400° С) и по количеству хемосорбированного на никеле водорода (□). Кривая соответствует теоретической концентрации на поверхности (111) Прямая с наклоном 45° соответствует одинаковому соотношению атомов в объеме и на поверхности.



Р и с. 2.9. Атомная структура некоторых поверхностей гранецентрированных и объемно-центрированных решеток.

ческих плоскостях гранецентрированной и объемноцентрированной решеток. Конфигурации различаются числом ближайших атомов (т.е. числом соседних атомов при двух ближайших к поверхности слоях), расстояниями между этими атомами и, как следствие, энергией связи последних в плоскости. Для любого кристалла термическое равновесие определяется минимальным значением полной работы поверхности (свободная энергия поверхности). В настоящее время электронные и ионные микроскопы позволяют определять структуру термостойких металлов типа вольфрама при высоких температурах (см. гл. 3), и соответствующие эксперименты подтвердили существование плоскостей с низким значением свободной энергии поверхности. При нагреве игольчатых кристаллов вольфрама до 1200 – 1800 К устойчивость граней, выходящих на поверхность, меняется в последовательности $(110) > (100) > (211) > (310)$. Сравнивая эту последовательность с конфигурациями атомов, приведенными на рис. 2.9, легко увидеть, что наиболее плотное расположение атомов на грани соответствует минимуму свободной энергии.

4. Атомные решетки поверхностей твердых тел

Атомные решетки идеальных поверхностей кристаллов.

Как следует из результатов, изложенных в разд. 3, устойчивое состояние атомов в объеме не всегда соответствует их устойчивому состоянию на поверхности. В поверхностных и приповерхностных слоях должна происходить перестройка атомных решеток, приводящая к изменению энергии поверхности на величину ΔE^s . Такая перестройка может осуществляться различным образом.

1. В двумерных решетках, параллельных поверхности, могут происходить упрочнение связей в направлении, перпендикулярном поверхности, и общее сжатие системы (такое смещение называют релаксационным), не сопровождающееся изменением конфигурации.

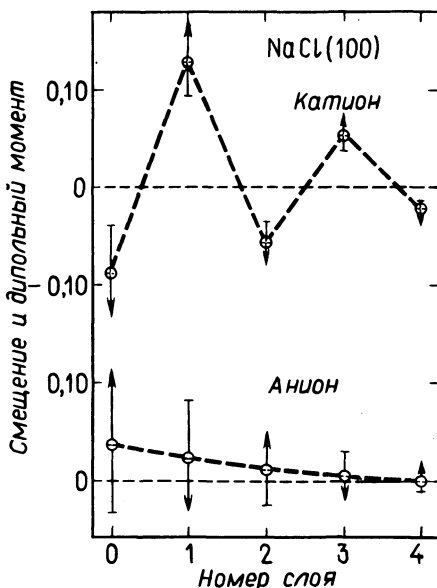
2. Структура двумерной решетки, параллельной поверхности, может изменяться таким образом, что порядок и симметрия внутренних слоев становятся неодинаковыми (такое смещение называют перестройкой).

Естественно, что тип смещений определяется характером связей в кристалле. Обычно в кристаллах с ненаправленными связями (например, ионных кристаллах) происходит смещение релаксационного типа, а в кристаллах с направленными связями (например, ковалентных кристаллах и металлах) происходит перестройка.

Исследование изменения длины связей в направлении, перпендикулярном поверхности, проводится главным образом методом дифракции медленных электронов, основанным на том, что перестройка поверхностной решетки приводит к изменению условий дифракции. Метод ДМЭ рассматривается в разд. 3 гл. 3, здесь же мы лишь поясним основной принцип метода. Предположим, что невозмущенная решетка состоит из элементарных ячеек типа (1×1) . При простом увеличении длины элементарной ячейки вдвое мы получим на поверхности плоские ячейки $P(2 \times 2)$, а в объеме – гранецентрированные ячейки $C(2 \times 2)$. Оси поверхностной и объемной решеток образуют при этом угол 45° , что можно записать в виде $(a \times b)R 45^\circ$. Метод ДМЭ еще не получил широкого распространения, однако результаты его применения очень интересны и имеют достаточно общий характер.

Для большинства металлов расположение атомов на поверхности соответствует их расположению в объеме, но с двумерной периодичностью. Для металлов с гранецентрированной решеткой (алюминий, никель, медь, серебро) и поверхностной плоскостью (100) можно не только определить конфигурацию атомов на поверхности, но и с достаточной точностью (2,5 – 5%) установить расстояние до следующего слоя. Расстояние между слоями Al(110) и Ni(110), как показывают результаты определений, уменьшаются; для Al(110) это уменьшение составляет 5 – 15%. Расстояние между слоями Al(111), наоборот, несколько увеличивается. Аналогичные данные получены и для объемноцентрированных решеток. Например, расстояние между плоскостями (100) в молибдене при "релаксационном" смещении уменьшается на 11 – 12%. Для $5d$ -металлов с гранецентрированной структурой, расположенных в периодической таблице элементов по соседству (индий, платина, золото), измерения обнаружили "перестройку" плоскостей (100) с образованием структур (5×1) или (5×20) . Перестроенные структуры можно рассматривать как искаженные гексагональные. Относительно неплотная структура плоскости (100), показанная на рис. 2.9, преобразуется в более плотную, близкую к термодинамически стабильной структуре плоскость (111).

Применительно к ионным кристаллам метод ДМЭ менее эффективен, однако получаемые результаты согласуются с теоретически рассчитанными с применением классического электростатического потенциала (см. разд. 3). На рис. 2.10 показаны результаты такого расчета, проведенного для хлорида натрия. Величина смещения не достигает 10% расстояния между внутренними плоскостями, однако составляющая ΔE^s энергии поверхности при этом достаточно велика.



Р и с. 2.10. Равновесные конфигурации атомов в поверхностных слоях плоскости (100) кристалла NaCl [Benson G.C., Freeman D.I., Dempey E., "Adv. Chem. Ser. № 33", Amer. Chem. Soc., 1961, p. 26].

Смещения указаны в единицах постоянной кристаллической решетки. Положительный знак соответствует смещению из внутренней части решетки к поверхности, отрицательный — смещению в глубь решетки. Дипольный момент, измеряемый в дебаях (1 дебай = 10^{-18} ед. СГСЭ), для анионов увеличен в 10 раз.

Очень важно, что смещение отрицательных и положительных ионов в отдельных плоскостях имеет различный характер. Анализ методом ДМЭ гранецентрированной структуры фторида лития LiF (структура NaCl) показывает, что на плоскости (100) расстояние между ионами F^- уменьшается на $0,1 \text{ \AA}$, а между ионами Li^+ — на $0,35 \text{ \AA}$, в результате чего расстояние между плоскостями, содержащими ионы F^- и Li^+ , меняется на $0,25 \text{ \AA}$.

Поверхность металлов перестраивается обычно незначительно, тогда как у полупроводников чаще всего наблюдается значительная перестройка, что обусловлено наличием локализованных направленных ковалентных связей. Примером может служить подробно исследованная перестройка плоскости (111) в кремнии. В плоскости (111) кристаллической структуры Si (см. рис. 2.3) у атомов мало близких

соседей и свободные связи не могут замкнуться. В вакууме при комнатной температуре кристаллографическая структура плоскости (111) преобразуется в структуру (2×1) . При нагреве до $370 - 400^\circ \text{C}$ происходит перестройка в еще более устойчивую структуру (7×7) , причем при перестройке структуры (2×1) в (7×7) наблюдаются локальные проявления первоначальной структуры (1×1) , устойчивость которой объясняется, по-видимому, наличием некоторого количества микропримесей.

Изменение атомной конфигурации поверхности очень многих веществ связано с изменением состава. Например, при высокотемпературной перестройке плоскости $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ кристаллов GaAs и GaP (плоскости, включающие только As и P) удаляется часть атомов As и P. В то же время в плоскости (110), включающей атомы Ga и As в соотношении 1:1, перестройка совсем не наблюдается, хотя в плоскостях, содержащих Ga и As, и происходят смещения (аналогичные описанным выше смещениям в кристалле LiF).

Дефектная структура поверхности. До сих пор мы молчаливо предполагали, что во всех рассмотренных нами примерах периодическая структура решетки на поверхности не нарушается. Однако на практике часто наблюдается сосуществование на поверхности структур различного типа. Характерный пример подобной дефектной кристаллической поверхности показан на рис. 2.11. Такая поверхность построена из участков определенной кристаллографической структуры (эти участки называют террасами). Многие атомы расположенные вдоль границ участков, имеют свободные связи, что приводит к увеличению энергии поверхности. Дефекты поверхности могут поглощать

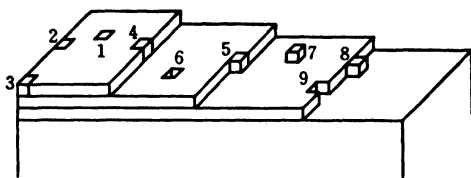


Рис. 2.11. Различные дефекты поверхности.

1 — участки с правильной структурой (террасы); 2 — грань; 3 — угол; 4 — единичная ступенька; 5 — уступ (на грани); 6 — незаполненный узел (на террасе); 7 — адсорбированный атом (на террасе); 8 — адсорбированный атом (на грани); 9 — незаполненный узел (на грани). Кроме того, в составе решетки могут иметься собственные дефекты (примеси и т.д.).

часть энергии внутренних напряжений тела, в результате чего образуются устойчивые конфигурации. Химические характеристики поверхности с измененной структурой, естественно, отличаются от первоначальных. Анализ наблюдаемых различий в реакционной способности довольно сложен, поскольку необходимо учитывать вид дефектов, их распределение и т.д. Дефекты с характерными размерами порядка атомных можно обнаруживать методом ДМЭ, а периодичность в расположении "ступенек" на поверхности – методом электронной микроскопии. Эти вопросы обсуждаются в следующих главах.

5. Электронные состояния твердых поверхностей

Характеристики поверхностей твердых тел определяются наличием свободных химических связей, которые способствуют легкому взаимодействию различных веществ с исследуемой поверхностью. Особенности поведения поверхности твердого тела в основном отражают особенности, присущие ионам или атомам, образующим эту поверхность. В тех случаях, когда все стационарные орбитали атомов (ионов) заполнены (инертные газы, ионы щелочных металлов, ионы галогенов), взаимодействие с поверхностью за счет перекрывания орбиталей затруднено и связи с поверхностью образуются в результате вандерваальсова или кулоновского взаимодействия между ионами. В то же время поверхности со свободными связями (металлы, ковалентные кристаллы) образуют химические связи в результате перекрывания незаполненных орбиталей. В реакциях на поверхности твердого тела, протекающих с участием ионов, важную роль при образовании химической связи играет электростатическое взаимодействие. В последние годы достигнут значительный прогресс в понимании явлений, связанных с механизмом химических процессов, происходящих на поверхностях металлов и ковалентных кристаллов, содержащих атомы с ненасыщенными связями. Химические свойства такой поверхности определяются ее электронными свойствами, об изучении которых и пойдет речь в этом разделе.

Работа выхода. Наиболее известным и изученным электронным процессом из числа происходящих на поверхности твердого тела является электронная эмиссия (испускание электронов). Работа выхода, связанная с этим процессом, и представляет собой работу, которую необходимо затратить, чтобы перенести электрон из твердого тела (отсчет от уровня Ферми) в точку вне тела, точнее, в точку, где так называемый потенциал зеркального изображения обращается в нуль

(о нем подробнее будет сказано ниже), т.е. на расстояние порядка $10^{-6} - 10^{-5}$ см от поверхности тела. Обозначая работу выхода ϕ , низший энергетический уровень зоны проводимости (или валентной зоны) W и уровень Ферми E_F (при этом $W > E_F$), можно записать

$$|e|\phi = W - E_F. \quad (2.16)$$

В модели свободных электронов при E_F , равном кинетической энергии электрона вблизи уровня Ферми, величина W представляет собой сумму потенциала отталкивания электрона проводимости решеткой положительных ионов и дополнительного потенциала, связанного с поверхностью (именно его называют потенциалом зеркального изображения). Для заряда $-e$, находящегося на расстоянии z от поверхности вне проводника, вводится заряд $+e$, расположенный симметрично на том же расстоянии z от поверхности внутри проводника. Потенциал зеркального изображения является источником сил притяжения между такими зарядами; величины сил притяжения определяются соотношением $(e^2/2z)^2$. Этот потенциал необходимо учитывать только для поверхностных атомов кристалла, поскольку распределение атомов несимметрично относительно поверхности, и в результате в распределении электронов на поверхности также отсутствует симметрия. Учитывая потенциал зеркального изображения, мы фактически учитываем электрический потенциал, связанный с существованием двойного электрического слоя на поверхности. Отличие структуры поверхности и двойного электрического слоя от структуры всего кристалла приводит к возникновению работы выхода.

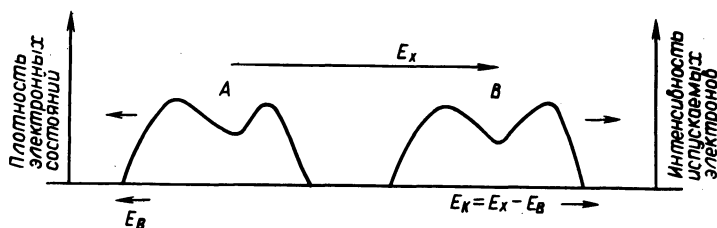
Чтобы дать правильное описание электронных состояний поверхности, необходимо точно учесть потенциал электронов вблизи поверхности. Экспериментальное достаточно точное определение потенциала конкретных металлов или полупроводников — задача очень трудная, но в настоящее время разработаны приближенные методы расчета. На первом этапе вводят источник потенциала, соответствующий внутренней электронной конфигурации, и определяют распределение электронов на поверхности. После чего, исходя из этого распределения, находят потенциал вблизи поверхности и рассчитывают работу выхода. Для щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия и других s , p -металлов полученные значения при точности расчета в пределах $0,1$ эВ хорошо согласуются с экспериментальными данными. Такой подход позволяет, основываясь на данных о структуре кристалла, определять электронные состояния поверхности.

Как отмечалось выше, работа выхода связана со структурой двойного электронного слоя у поверхности. Поэтому адсорбция на по-

верхности атомов и молекул, изменяющая его структуру, приводит одновременно к изменению величины работы выхода, зависящему от характера взаимодействия поверхности с адсорбируемым веществом.

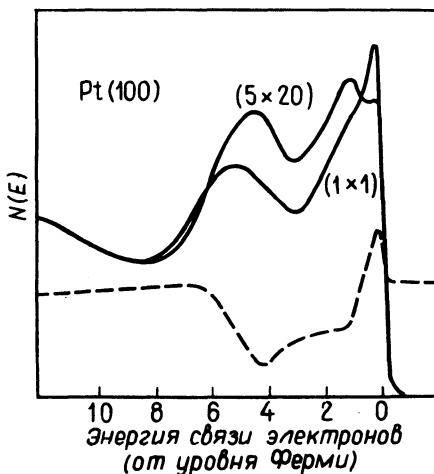
Спектр плотности электронных состояний. Собственные электронные состояния поверхности (называемые поверхностными уровнями) являются объектом интенсивных исследований, поскольку именно они определяют химические характеристики поверхностей. Например, рассматривая химическую адсорбцию, необходимо учитывать наличие и характер локализации на адсорбирующей поверхности ковалентных связей. Хотя в принципе следует учитывать не только поверхностные связи, можно проанализировать ситуацию, исходя из того, что последние образуются с участием локализованных электронных орбиталей. Теоретически при взаимодействии молекул степень ненасыщенности связей атома характеризует наличие свободной валентности, а энергия локализованных электронов ковалентной связи является параметром, характеризующим реакцию способность молекулы. При соответствующем определении этот же параметр можно использовать для описания поверхностей и их электронных состояний.

Наиболее простой способ нахождения поверхностных уровней заключается в прямом измерении распределения электронных уровней и отборе тех из них, которые могут быть связаны с поверхностью. На рис. 2.12 показано распределение плотности электронных состояний в валентной зоне твердого тела. При подводе извне энергии (облучение светом и т.п.) происходит испускание электронов, причем их кинетическая энергия имеет распределение B . Анализ распределения интенсивности испускаемых электронов позволяет оценить энергию



Р и с. 2.12. Распределение плотности электронных состояний в твердом теле.

E_B — энергия связи электронов в твердом теле; E_K — кинетическая энергия испускаемых электронов; E_x — энергия возбуждения.



Р и с. 2.13. Спектры фотоэлектронов чистой поверхности (100) платины со структурой (1×1) и перестроенной структурой (5×20) [Helms C.R., Bonzel H.P., Keleman S., J. Chem. Phys., 65, 1773 (1976)].

Возбуждение световым источником, резонансная линия He 40,8 эВ. Штриховая линия — разность двух спектров.

возбуждения. Вероятность испускания электронов определяется характером электронных орбиталей, методом возбуждения, величиной энергии возбуждения. При возбуждении вакуумным ультрафиолетовым излучением кинетическая энергия вылетевших из валентной зоны электронов составляет от нескольких электронвольт до нескольких десятков электронвольт. При этом возбужденные электроны испускаются из поверхностного слоя толщиной несколько десятков ангстрем. Следовательно, наблюдаемый спектр плотности электронных состояний определяется собственными электронными состояниями поверхности, и его можно использовать для определения положения уровней.

На рис. 2.13 представлен спектр фотоэлектронов чистой плоскости (100) платины (см. также разд. 2 гл. 3). В результате испускания электронов атомная конфигурация этой плоскости меняется (см. разд. 4): структура (1×1) перестраивается в (5×20) , что приводит к изменению спектра. В результате такой перестройки неустойчивые поверхностные орбитали структуры (1×1) переходят в устойчивые. Спектр структуры (1×1) имеет характерный острый пик, соответствующий энергии, превышающей уровень Ферми на 0,25 эВ.

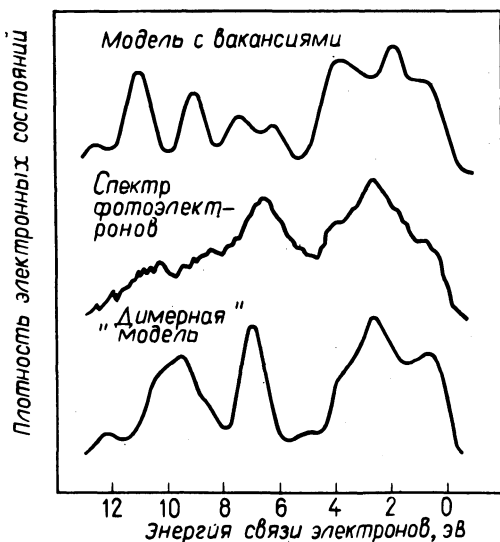


Р и с. 2.14. Спектр фотоэлектронов поверхности (111) кремния (эксперименты Роу и Ибаха, теоретический расчет Кане; рисунок взят из кн. *Plummer E.W., Interaction on Metal Surface (R.Gomered.), Springer, 1975, p. 143.*

а — спектр фотоэлектронов структуры (7×7); б — усредненная плотность электронных состояний и расчетная (---) плотность электронных состояний; в — разность плотности электронных состояний поверхности, показанных на а и б.

Этот пик значительно уменьшается при адсорбции кислорода и водорода, и, следовательно, он связан с локализованными на поверхности состояниями. Для плоскости вольфрама (100) при адсорбции газа наблюдается резкое уменьшение интенсивности пика с энергией чуть меньшей, чем уровень Ферми (0,9 эВ), что также указывает на наличие на поверхности локализованных уровней.

Спектры плоскости Si (111), относящиеся к структурам (7×7) и (2×1), изменяются при адсорбции так же, как и спектры плоскости (100) платины (рис. 2.14, а). С изменением структуры энергетическое распределение фотоэлектронов несколько сглаживается (рис. 2.14, б), что хорошо согласуется с расчетным распределением плотности валентных электронов в кристалле кремния. Наблюдаемое



Р и с. 2.15. Плотность состояний для первых двух атомных слоев структуры (2×1) реконструированной поверхности Si (100), рассчитанная с использованием двух моделей для описания геометрии поверхности [Appelbaum J.A., Hamann D.R., Rev. Mod. Phys., **48**, 479 (1976)].

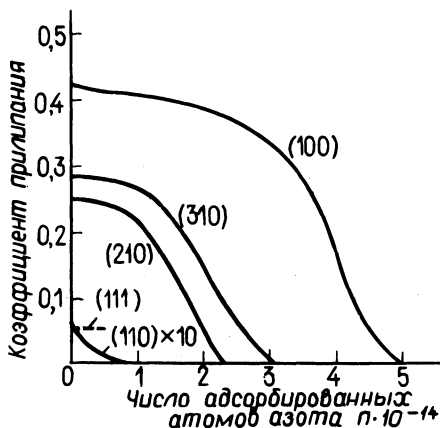
сглаживание спектров говорит о возможности эмиссии электронов из внутренних уровней кристалла. Вычитая из спектра структуры (7×7) поверхности кремния (рис. 2.14, а) спектр измененной структуры (рис. 2.14, б), получают разностный спектр, используя который можно рассчитать спектр плотности собственных состояний поверхности (рис. 2.14, в). Структура плоскости (100) кремния в объеме кристалла не меняется, но на поверхности происходит разрыв части связей (см. рис. 2.3), что приводит к возникновению поверхностной химической нестабильности, сопровождающейся реконструкцией поверхности с образованием структуры (2×1) . Расположение атомов в элементарной ячейке реконструированной структуры не известно, но можно представить себе две модели. Первая, "димерная", модель предполагает спаривание разорванных поверхностных связей. Вторая модель допускает образование вакансий, возникающих при удалении чередующихся рядов атомов, и образование двойных связей между оставшимися поверхностными атомами. Сравнение рассчитанной

плотности поверхностных состояний с УФ-фотоэмиссионными спектрами (рис. 2.15) подтверждает справедливость "димерной" модели.

6. Химическая реакционная способность твердых поверхностей

Наиболее характерной особенностью атомов поверхностей твердого тела является ненасыщенность связей. Именно поэтому поверхность никеля катализирует, например, реакцию гидрирования ненасыщенных соединений углерода. На поверхности никеля происходит адсорбция молекул водорода, сопровождающаяся одновременной диссоциацией. Полученный поверхностный гидрид можно рассматривать как комплексное соединение никеля с водородом. Даже эти разрозненные примеры показывают, что химические реакции, идущие на поверхности, и поверхностные химические связи обладают рядом специфических особенностей.

Реакционная способность чистых поверхностей. Важным параметром оценки реакционной способности поверхности является вероятность адсорбции молекулы газа при однократном столкновении с исследуемой поверхностью. Эту величину называют вероятностью адсорбции (иногда коэффициентом прилипания), ее определяют экспериментально или рассчитывают теоретически. На рис. 2.16 показана зависимость коэффициента прилипания азота при адсорбции



Р и с. 2.16. Коэффициенты прилипания атомов азота при адсорбции на различных поверхностях кристалла вольфрама [Schmidt L.D., Interaction on Metal Surfaces (R. Gomer ed.), Springer, 1975, p. 63].

на поверхности монокристалла вольфрама от количества адсорбированного вещества. Кривая, полученная для плоскости (100), наиболее типична для адсорбции двухатомных молекул на поверхности металлов переходной группы. Как показывают измерения, в начале процесса коэффициент прилипания большинства газов (моноксид углерода, водород, кислород и т.п.) близок к единице, а затем по мере того, как адсорбируемое вещество покрывает все большую часть поверхности, он начинает снижаться. Наибольшие значения коэффициента прилипания наблюдаются для очищенных поверхностей, причем объясняется это не только легкостью образования связей адсорбата с поверхностью, но и характером процессов рассеяния тепла, выделяющегося при адсорбции. В начале процесса теплота адсорбции легко рассеивается, однако в дальнейшем она расходуется на возбуждение уже образовавшихся связей, в результате чего происходит отрыв молекул газа от поверхности (обратный процесс — десорбция). Кроме того, возможны различные процессы рекомбинации, также приводящие к десорбции. Основным механизмом диссипации теплоты адсорбции является передача избыточной энергии колебательным степеням свободы твердого тела, и поэтому устойчивость адсорбционных состояний на поверхности определяется в основном эффективностью такой передачи теплоты.

С ростом количества адсорбированного вещества увеличивается площадь, занятая адсорбатом, и уменьшается доля поверхности, способной адсорбировать новые молекулы газа, в результате наблюдается уменьшение величины коэффициента прилипания. Более сложный процесс химической адсорбции (хемосорбции) определяется не только прямым столкновением молекул газа с атомами поверхности. Хемосорбирующаяся молекула газа при столкновении сначала слабо связывается с поверхностью (можно считать, что этот процесс соответствует физической адсорбции), а затем перемещается по поверхности, пока не попадет на свободный хемосорбционный центр. Поэтому при химической адсорбции коэффициент прилипания не зависит от степени заполнения поверхности.

Таким образом, механизмы адсорбции достаточно сложны и зависят от химических характеристик поверхности. Примером может служить диссоциативная адсорбция двухатомных молекул, и в гл. 3 мы покажем, как можно использовать такие процессы для исследования свойств поверхности. Часто приходится учитывать образование на поверхности соединений, напоминающих комплексные соединения металлов. Высокая химическая активность поверхности имеет

очень важное значение, и изучать ее следует с различных позиций. С одной стороны, именно высокая химическая активность поверхности является причиной многих процессов химической коррозии, с другой стороны, она же обуславливает каталитическую активность металлов – столь важное и ценное их свойство. Диссоциативная адсорбция представляет собой одну из стадий важнейших промышленных каталитических реакций (гидрирования ненасыщенных углеводородов, синтеза аммиака из азота и водорода, синтеза углеводородов из монооксида углерода и водорода). В конечном счете ключевая проблема катализа заключается в установлении минимального числа атомов металла, входящих в каталитический центр, их вида и конфигурации, обеспечивающих требуемое каталитическое действие.

Химическая и кристаллографическая структуры различных кристаллических плоскостей одного и того же кристалла могут значительно различаться, поэтому следует изучать химические свойства кристалла в зависимости от вида экспонируемой грани. Такие исследования начались с известных экспериментов Гуотми и сотрудников, показавших, что монокристаллы меди и никеля реагируют с газами по-разному, в зависимости от вида грани, выходящей на поверхность. Например, скорость окисления меди с экспонированной на поверхности гранью (100) идет в 17 раз быстрее, чем меди с экспонированной гранью (311). На рис. 2.16 приведены данные по адсорбции азота на монокристалле вольфрама, которые убедительно доказывают, что вероятность адсорбции, характер процесса и равновесное состояние для различных кристаллических граней значительно отличаются друг от друга. Наименее активна грань (110), причем активность ее остается низкой и при адсорбции других газов, например водорода. Объясняется это тем, что грань (110) имеет максимальную плотность атомов на поверхности и, как следствие, минимальную поверхностную энергию и высокую химическую стабильность. В некоторых случаях картина более сложна: например, при перестройке плоскости (100) структура (1 × 1) переходит в (1 × 5) или (5 × 20), адсорбционная способность которых значительно ниже.

Реакционная способность адсорбированных веществ. Очень высокая стабильность адсорбируемых соединений, естественно, препятствует образованию связей с поверхностью, но в большинстве случаев после термической активации адсорбируемые соединения могут принимать участие в каталитических реакциях. Десорбция продуктов реакции с поверхности вновь приводит к образованию на ней ненасыщенных связей (т.е. восстановлению активности). Эти и смежные проблемы мы обсудим в последующих главах.

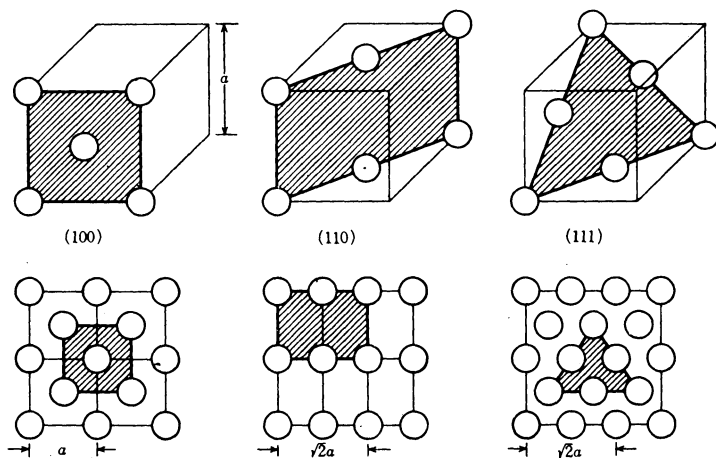
Экспериментальное изучение поверхностей

Процессы, происходящие на поверхностях твердых тел, имеют очень важное значение; это окисление и коррозия металлов, и каталитические реакции, используемые в промышленных масштабах, и реакции, применяемые для обработки материалов, предназначенных для изготовления электронных приборов. В свете этого становится понятным, насколько большое значение придается экспериментальному изучению структуры, свойств и характеристик поверхностей.

В последние годы был достигнут значительный прогресс в технике изучения поверхностей с использованием сверхвысокого вакуума, что позволило исследовать поверхности различными спектроскопическими методами (в особенности с применением электронных пучков), определять их состав и кристаллографическую структуру. Основываясь на полученных таким образом данных, можно оценить ряд свойств и химических характеристик исследуемых поверхностей.

1. Модели структуры поверхности

Рассмотрим кристалл, рассеченный некоторой кристаллографической плоскостью. Поверхностью кристалла мы будем называть одноатомный слой, ограничивающий кристалл с внешней стороны. Этот слой включает атомы решетки и адсорбированные на нем молекулы (или атомы). В идеальном случае расположение атомов вблизи поверхности и на поверхности не отличается от их расположения в объеме (рис. 3.1), но в реальных кристаллах, как известно, трехмерная периодичность внутренней структуры на поверхности не сохраняется, в результате чего и возникают различия в электронных состояниях (а следовательно, и в химических свойствах). В связи с этим при экспериментальном изучении химических характеристик следует всегда помнить о различии между поверхностью и объемом кристалла. Например, обычные методы химического анализа пригодны для



Р и с. 3.7. Идеальная структура поверхностей гранецентрированных кристаллических решеток (Ni, Pd, Pt и т.п.).

определения состава объема кристалла, но не состава его поверхности. Аналогично стандартный рентгеноструктурный анализ высокоэффективен при исследовании трехмерной кристаллической структуры, однако он не пригоден для изучения структуры поверхности.

Эффективным методом исследования поверхности является дифракция медленных электронов, которые интенсивно рассеиваются на поверхностных атомах и не проникают в объем кристалла. Имеется много данных, полученных методом, основанным на облучении кристалла вакуумным УФ- и мягким рентгеновским излучением. Такое облучение возбуждает атомы поверхности, и спектр электронов, испускаемых при релаксационных процессах, позволяет получить информацию о структуре поверхностного слоя. Благодаря этим и аналогичным методам в последние годы достигнут существенный прогресс в изучении химических процессов, протекающих на поверхности.

Как указывалось выше, поверхность кристаллов характеризуется прежде всего наличием атомов с ненасыщенными связями и, следовательно, высокой реакционной способностью. Активные химические связи, имеющиеся на поверхности металлов и окисных соединений, обеспечивают протекание поверхностных каталитических реакций, но в то же время эти связи являются причиной легкого загрязнения очи-

ценных поверхностей. Например, атомы поверхности металла очень легко адсорбируют водород и кислород из газовой фазы, а также реагируют с атомами (типа серы и углерода), диффундирующими из объема кристалла.

Адсорбированные на поверхности либо выделившиеся из объема кристалла атомы (кислород, углерод, серу и т.д.) можно удалить либо откачкой с нагреванием, либо восстановлением. Для очистки поверхности пригодны также и физические методы, например бомбардировка поверхности ионами инертных газов типа Ar^+ и Ne^+ . В сверхвысоком вакууме можно методом напыления получить и исследовать чистые металлические поверхности. В некоторых случаях чистые поверхности можно получить простым раскалыванием кристаллов в сверхвысоком вакууме. Таким методом, например, удается получить плоскость (100) галогенидов щелочных металлов и плоскость (111) кремния.

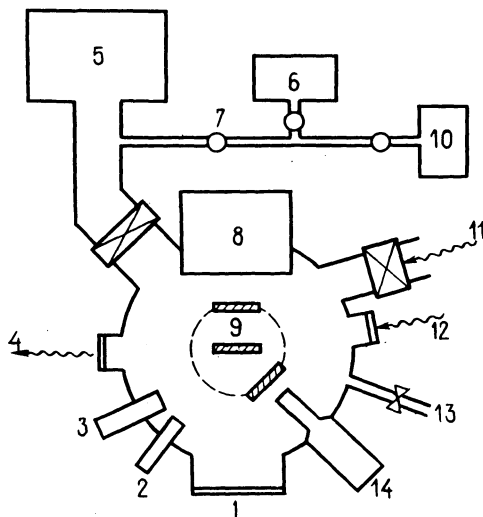
Существует несколько подходов к исследованию поверхностей твердых тел. Изучая металлы, можно пользоваться обычными приемами, прежде всего очисткой в сверхвысоком вакууме поверхности монокристаллов. Чтобы остатки газа не загрязняли поверхность, необходим достаточно высокий вакуум (ниже 10^{-9} мм рт. ст.). Согласно кинетической теории газов, частота соударений молекул массы M с 1 см^2 поверхности при давлении P (мм рт. ст.) и температуре T (кельвины) составляет

$$N = 2,89 \cdot 10^{22} P (MT)^{-\frac{1}{2}} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Поскольку на 1 см^2 имеется около 10^{15} атомов, а коэффициент прилипания равен примерно единице, мономолекулярный слой адсорбированных молекул формируется при остаточном давлении 10^{-6} мм рт. ст. в течение нескольких секунд, а при 10^{-10} мм рт. ст. — в течение нескольких часов.

На рис. 3.2 показана аппаратура, предназначенная для исследования поверхности в сверхвысоком вакууме. Вакуумная часть выполнена из нержавеющей стали, и вся установка может подвергаться термической обработке при высокой (выше 250°C) температуре. Для откачки кроме обычных вакуумных насосов используются дополнительные насосы (ионный, сорбционный и т.д.).

Изучать поверхности различных соединений металлов (оксидов,



Р и с. 3.2. Аппаратура, используемая для исследования поверхностей в сверхвысоком вакууме.

1 — окошко; 2 — вакуумметр; 3 — аргоновая ионная пушка; 4 — к ИК-спектрометру; 5 — ионный насос; 6 — сорбционный насос; 7 — вентиль; 8 — ДМЭ ОЭС. УФЭС (см. разд. 3); 9 — образец; 10 — ротационный насос; 11 — источник УФ-излучения; 12 — источник ИК-излучения; 13 — ввод воздуха; 14 — анализатор.

сульфидов, галогенидов, нитридов, карбидов и т.д.) сложнее, чем поверхности чистых металлов. Обусловлено это тем, что связи в перечисленных соединениях обычно слабее металлических химических связей, вследствие чего при обработке могут происходить довольно значительные изменения состава поверхности. Поэтому на практике часто сначала получают чистые поверхности монокристаллов металлов (близкие к идеальным структурам), а затем при помощи соответствующей обработки (окисления, сульфирования, галогенирования) получают требуемые соединения. Так, например, плоскость (100) оксида никеля образуется в результате эпитаксиального выращивания (т.е. выращивания одного монокристалла на поверхности другого) на плоскости (100) чистого никеля. Этот процесс включает следующие стадии. Очищенную плоскость (100) никеля обрабатывают кислородом до степени заполнения поверхности кислородом $\theta = 0,25$, что вызыва-

ет перестройку структуры: образуется структура $P(2 \times 2)$. При дальнейшем увеличении количества адсорбированного кислорода (до $\theta = 0,5$) образуется структура $C(2 \times 2)$ (см. рис. 3.14). Повышение температуры от комнатной до 400°C приводит к образованию ориентированного слоя оксида никеля, т.е. плоскости (100).

Однако на практике получение чистых поверхностей, например, при исследовании гетерогенных каталитических реакций в системе газ – твердое тело, – задача почти невыполнимая. Для многих конкретных каталитических реакций необходим активный катализатор избирательного действия, обладающий высокой термостойкостью. В этих случаях в качестве носителей можно использовать оксиды кремния и алюминия. Получить поверхности определенного типа при этом исключительно сложно, поэтому для оценки процессов, протекающих на поверхности, приходится прибегать к расчетным модельным приближениям. Во всех этих случаях необходимы экспериментальные исследования, которые в принципе можно провести описываемыми ниже методами электронной спектроскопии и т.п. Методы элементного анализа поверхности позволяют определить качественный и количественный состав поверхностного слоя и его состояние. Обычно каталитические реакции сопровождаются различными изменениями поверхности, и для их учета необходимо рассматривать свойства активных центров, структуру промежуточных продуктов, механизм реакции и т.д. Решив поставленные выше задачи, можно будет находить и "проектировать" новые каталитические процессы.

Простые и сложные оксиды металлов проявляют каталитическую активность в реакциях окисления и дегидрирования. Обычно при обработке поверхности с целью получения необходимых характеристик пользуются эмпирическим подходом. Такая обработка должна обеспечить легкость миграции атомов кислорода по поверхности, простоту окислительно-восстановительных циклов с участием ионов металла, наличие кислотных (электроноакцепторных) и основных (электронодонорных) центров. Миграцию кислорода по поверхности можно изучать экспериментально, используя изотоп ^{18}O , а кислотность и основность центров поверхности – исследовать теоретически, исходя из представлений Бренстеда и Льюиса. Хиромицу и сотрудники предложили новые модели для описания кислотных свойств "двумерных" оксидов, в которых авторы используют координационные числа ионов металлов

для сложных оксидных соединений и координационные числа атома кислорода основного компонента.

В реакциях орто-парапревращения водорода, дейтериеводородного обмена, гидрирования органических соединений, изомеризации, гидрогенолиза, в реакции Фишера – Тропша и многих других реакциях с участием водорода применяются нанесенные металлические катализаторы. В некоторых из этих реакций, обмен, изомеризация, гидрогенолиз, активность (на единицу поверхности) и избирательность катализатора зависят от формы и дисперсности частиц металла. Чтобы понять механизм таких "структурночувствительных" реакций, необходимы тщательные эксперименты с применением такого катализатора, в котором кристаллы металла были бы распределены равномерно. В связи с этим интересны также результаты исследования низковалентных металлоорганических комплексов.

Для моделирования таких процессов можно использовать поверхности, построенные из различных кристаллографических граней и содержащие дефекты, например поверхность типа представленной на рис. 2.11. В этом случае отрыв атомов водорода может эффективно осуществляться на уступах и изломах.

Прежде чем моделировать сложные процессы, происходящие на поверхности твердого тела, необходимо предварительно рассмотреть поведение ионов металлов в гомогенных системах, в частности образование низковалентных (особенно с валентностью, равной нулю) металлоорганических комплексов. Типичным примером такого комплекса может служить комплекс Уилкинсона $\text{ClRh}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$. Используя этот комплекс в качестве модели, можно изучать гидрирование олефинов на поверхности металлов, поскольку механизм действия таких комплексов можно отождествить с механизмом действия активных центров на поверхности твердого тела. Прежде всего следует выяснить, сколько атомов металла (один, два или больше) необходимо для протекания химической реакции или процесса адсорбции. Если выяснится, что достаточно одного атома металла, то поверхностные реакции можно сопоставить с процессами, протекающими на одноядерных комплексах металлов.

В реальных моделях необходимо рассмотреть направленность связей и реакционные характеристики образующихся кластерных систем. На каталитических поверхностях легко идут реакции с раз-

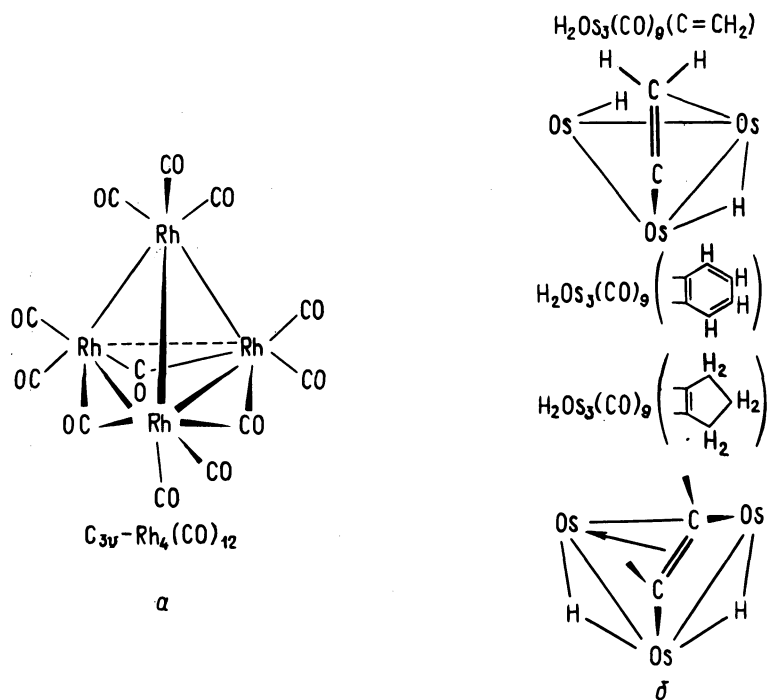


Рис. 3.3. Модель адсорбции CO, C₂H₄, C₆H₆, C₂H₆ [Mietterties E.L., Science, 196, 839 (1977)].

рывом связей С—О, С—С и С—Н в насыщенных углеводородах, и для таких реакций, по-видимому, необходимы комплексы более сложного типа. Механизм процесса образования метана при гидрировании CO в гомогенном растворе с комплексами Os₃(CO)₁₂ и Ir₄(CO)₁₂, а также механизм разрыва связей С—С в циклогексадиене, идущей в растворе с комплексами Ru₃(CO)₁₂, очень близки к интересующим нас реакциям на поверхности, и их можно использовать для моделирования адсорбции с образованием координационных связей (рис. 3.3). На рис. 3.3,а представлена кластерная структура Rh₄(CO)₁₂. Атомы Rh, расположенные в вершинах, могут образовывать координационные мостиковые связи через СО. Можно предположить, что таким образом происходит адсорбция СО на поверхности твердого тела. Используя метод ЯМР на ядрах ¹³С, удалось показать, что в таких структурах

имеет место обмен внутримолекулярными координированными группами, что также аналогично механизму действия центров адсорбции на поверхности. На рис. 3,3,б показаны координационные соединения, образованные при взаимодействии $O_3(CO)_{12}$ с этиленом, бензолом, циклопентеном. В результате отщепления двух атомов водорода между атомами O_3 образуется водородный мостик, что аналогично диссоциативной адсорбции олефинов на поверхности металлов. Аналогия между процессами образования координационных соединений и адсорбцией на поверхности твердого тела простирается довольно далеко, и исследования в этой области продолжаются.

2. Химический анализ поверхностей твердых тел

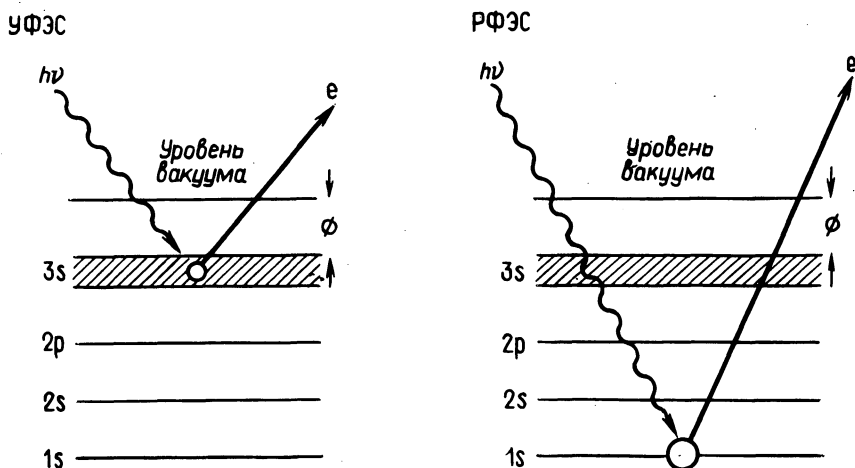
В этом разделе мы обсудим методы анализа, позволяющие определить состав и структуру поверхности, валентность поверхностных атомов и другие химические характеристики. Наиболее эффективными современными методами исследования являются ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и оже-электронная спектроскопия (ОЭС).

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС) и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Принцип метода УФЭС показан на рис. 3.4. Твердое тело облучают вакуумным ультрафиолетом и мягким рентгеновским излучением, в результате из атомов, расположенных вблизи поверхности, выбиваются электроны. Энергия падающих квантов ($h\nu$), кинетическая энергия испущенного электрона (E_K) и энергия связи электрона в твердом теле (E_B) связаны соотношением

$$E_K = h\nu - E_B.$$

Энергию E_K можно определить при помощи анализаторов. Поэтому, используя монохроматическое излучение, можно найти энергию E_B , величина которой однозначно связана с видом химического элемента. Такая техника получила название "электронной спектроскопии для химического анализа" (ЭСХА).

В качестве источника облучения помимо рентгеновских лучей можно использовать гелиевую газоразрядную лампу с характерными частотами HeI ($h\nu = 21,2$ эВ) и HeII ($h\nu = 40,8$ эВ). Информацию относительно энергии связи электронов внутренних оболочек получают,

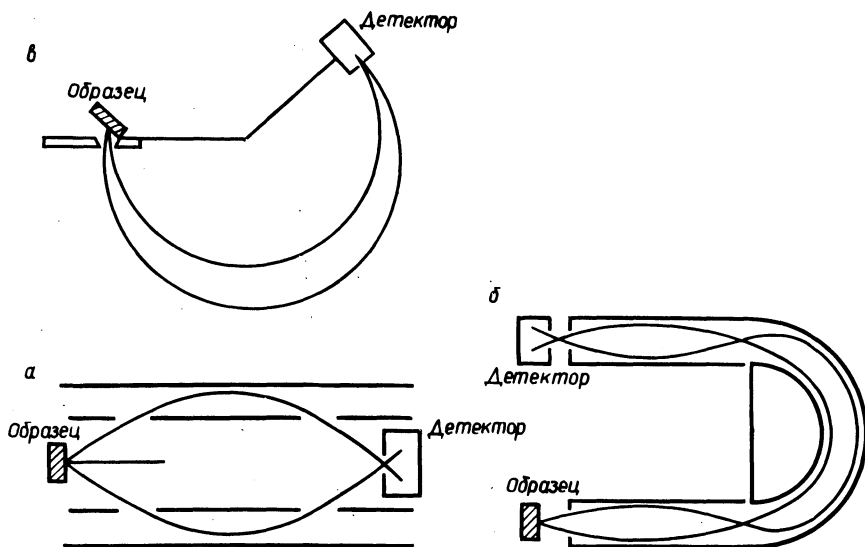


Р и с. 3.4. Принципиальная схема измерений с применением УФЭС и РФЭС.

применяя излучение MgK_{α} (1254 эВ) и AlK_{α} (1487 эВ). Анализаторы энергии электронов могут иметь различную конструкцию (см. рис. 3.5), но их работа основана на одном и том же принципе: электроны с различной кинетической энергией по-разному отклоняются электрическим (или магнитным) полем. Обычно такие анализаторы соединяются с детектором (электронный умножитель), и усиленный сигнал передается на регистрирующую аппаратуру.

На рис. 3.6 показано изменение ультрафиолетового электронного спектра (УФЭ-спектра) поверхности никеля в процессе ее окисления. С увеличением количества адсорбированного кислорода уменьшается испускание электронов из d -зоны никеля и возрастает испускание, связанное с уровнями окисленного слоя. Форма всей спектральной кривой меняется, приближаясь к характерной для оксида никеля. По аналогичным спектрам можно определить вид адсорбируемого вещества, его количество, характеристики электронных состояний поверхности и т.п. В последние годы в этих целях начали использовать синхротронное излучение и некоторые другие источники.

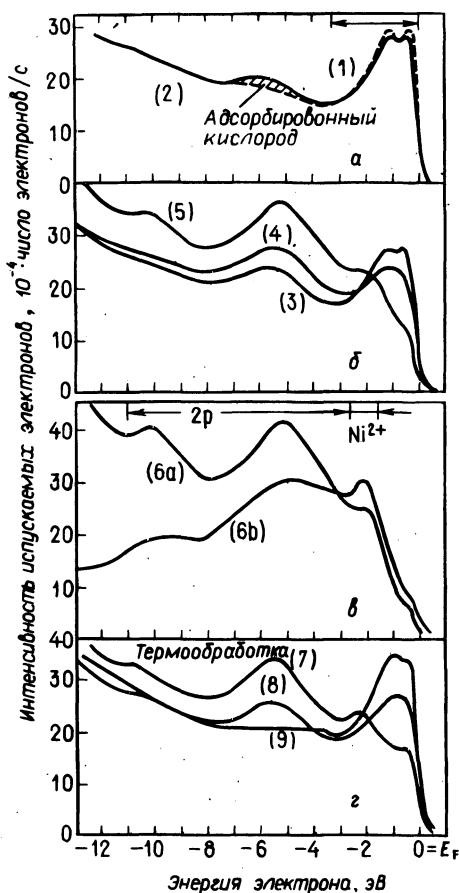
На рис. 3.7 показан РФЭ-спектр поверхности сложного катализатора (молибдат кобальта на оксиде алюминия), используемого при каталитическом десульфировании нефти. Различным химическим эле-



Р-и с. 3.5. Анализаторы энергии электронов.

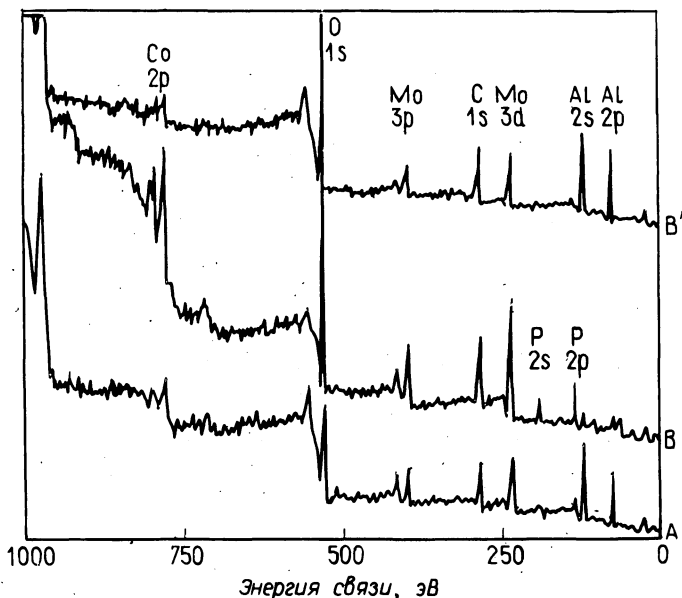
а — с электростатической трубкой; б — с электростатической полусферой;
в — с фокусировкой магнитным полем,

ментам на поверхности соответствуют характерные спектральные пики, по которым, например, легко установить, что поверхностная концентрация Р, Мо, Со у более активного катализатора В выше, чем у катализатора А. Такой метод очень эффективен не только для количественного анализа поверхностей сложного состава. В зависимости от характера химической связи пики могут смещаться (так называемый "химический сдвиг" в спектре). Обусловлено такое смещение тем, что хотя внутренние электроны и не участвуют непосредственно в образовании химической связи, однако они создают некоторое эффективное окружение, изменение которого и приводит к регистрируемому смещению пиков в спектре. Пример такого химического сдвига показан на рис. 3.8. Теоретически это явление можно объяснить, исходя из различий в электроотрицательности. Например, в ацетоне (рис. 3.8) вследствие большей электроотрицательности атома О (по сравнению с Н) связанный с ним атом С заряжается положительно, энергия связи фотоэлектрона $C 1s$ увеличивается и спектр расщепляется.



Р и с. 3.6. УФЭ-спектр поверхности никеля с адсорбированным на ней кислородом [Eastman D.E. et al., Phys. Rev. Letters, **27**, 1520, 1971].

1 — поверхность чистого никеля; 2 — Ni + 0,75L кислорода; 3 — Ni + 5,0L кислорода; 4 — Ni + 11,0L кислорода; 5 — Ni + 23,0L кислорода; 6 — Ni + 59,0L кислорода; 7 — 1-минутная термообработка при 573 К; 8 — 3-минутная термообработка при 573 К; 9 — 8-минутная термообработка при 573 К; 6a — энергия внешнего облучения 21,2 эВ; 6b — энергия внешнего облучения 41,8 эВ; 1L — дозировка кислорода под давлением 10^{-6} мм рт.ст. в течение 1 с.

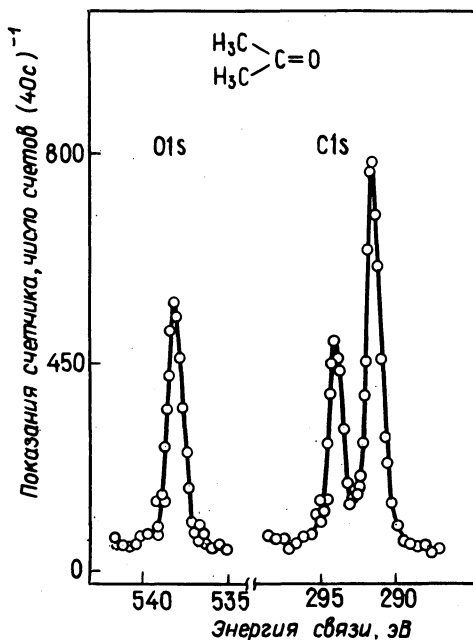


Р и с. 3.7. РФЭС-спектры поверхности молибдата кобальта на оксиде алюминия [Brinen J.S., J. Elec. Spec., 5, 377, (1974)].

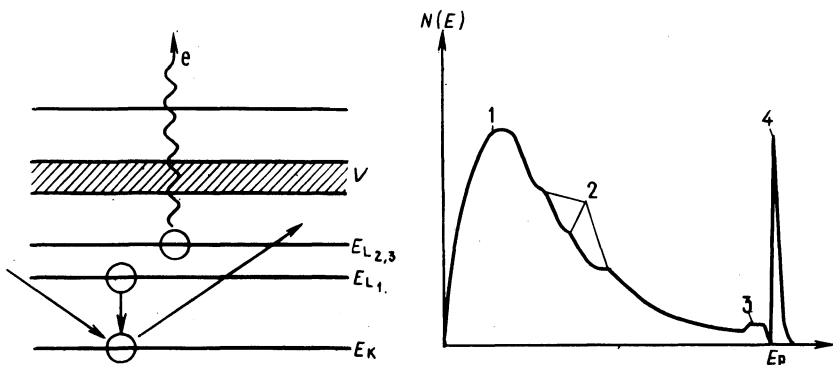
А — низкоактивный катализатор десульфирования нефти; В — высокоактивный катализатор; В' — измельченный образец В (интересно отметить сходство спектров А и В').

Основная характеристика спектра фотоэлектронов — ширина линии, которая определяется собственной шириной энергетического уровня, спектральной шириной источника облучения и разрешающей способностью анализатора. Собственная ширина линии излучения K_{α} для РФЭС составляет 1,0 эВ (Al) и 0,8 эВ (Mg), что с учетом разрешающей способности аппаратуры дает величину 1 — 1,4 эВ. Источники излучения, используемые в УФЭС, имеют гораздо более высокую монохроматичность (например, $1,2 \cdot 10^{-6}$ эВ для HeI), что позволяет добиться высокого разрешения (порядка 5 мэВ со специальной аппаратурой и 20 мэВ — с обычной).

Оже-электронная спектроскопия (ОЭС). Рис. 3.9 поясняет принцип, положенный в основу метода ОЭС. Предположим, что электрон внутренней орбитали выбит (облучением или ударной ионизацией элек-



Р и с. 3.8. РФЭ-спектры O1s и C1s ацетона (источник MgK_{α}). Отношение интенсивностей пиков C1s составляет 1 : 2, что соответствует атому углерода $-\text{C}=\text{O}$ и двум атомам углерода в метильных группах [Siegbahn K. et al., ESCA applied to free molecules, North-Holland, 1971].



Р и с. 3.9. Принцип, положенный в основу оже-электронной спектроскопии. 1 – пик "настоящих" вторичных электронов; 2 – пики оже-электронов; 3 – пик потерь; 4 – упругое рассеяние.

ронами) и уровень стал незаполненным. Его может занять электрон с верхнего уровня, который испускает при переходе избыточную энергию в виде рентгеновского излучения. Избыточная энергия может передаться другому электрону, и такие излученные вторичные электроны называют оже-электронами. Для схемы, приведенной на рис. 3.9, их энергия составляет

$$E \approx E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}.$$

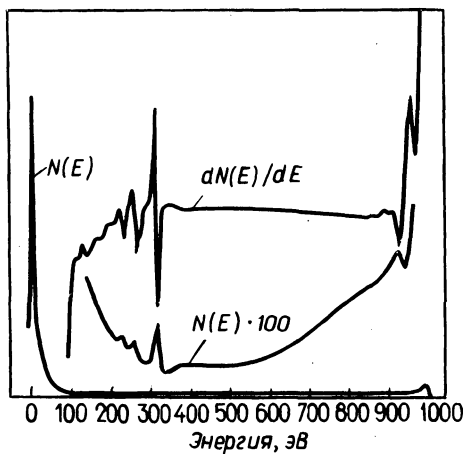
Переходы $KL_1L_{2,3}$ называют переходами Оже. Из приведенного выражения следует, что энергия оже-электронов не зависит от частоты облучения, а определяется лишь набором соответствующих атомных уровней. Именно это делает ОЭС эффективным методом исследования поверхностей. С увеличением атомного номера элемента вероятность испускания оже-электронов обычно уменьшается, поэтому данный метод пригоден в основном для анализа легких элементов ($z < 20$).

В методе ОЭС используется анализирующая аппаратура обычного типа (рис. 3.5). Очень часто метод ОЭС сочетают с УФЭС или ДМЭ, о таких комбинированных методах говорится в следующем разделе главы.

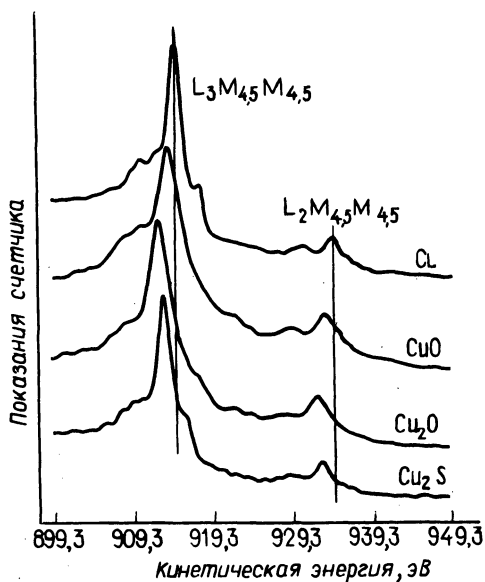
На рис. 3.9 схематически показано наложение спектров "настоящих" вторичных электронов и оже-электронов. Число последних в 5–10 раз меньше, вследствие чего для выделения спектра оже-электронов необходимо дифференцировать общий энергетический спектр $N(E)$ и по расстояниям между пиками $dN(E)/dE$ оценить характеристики спектра собственно оже-электронов. На рис. 3.10 приведены в качестве примера интегральная и дифференциальная формы оже-электронного спектра грани (100) платины.

Химический сдвиг, т.е. изменение формы и положения спектральных пиков в зависимости от химического состояния, наблюдается и в ОЭС. В качестве примера можно рассмотреть изменение спектра оже-электронов чистой меди, ее оксидов и сульфида (Cu , CuO , Cu_2O и CuS) при оже-переходе $CuLMM$ (рис. 3.11).

Обычно в ОЭС используется электронный пучок диаметром около 3 – 0,1 мм, и получаемые данные по составу представляют собой усреднение по области с такими размерами. Однако в последние годы разработаны и усовершенствованы методы с использованием ска-



Р и с. 3.10. Оже-электронный спектр грани (100) чистой платины [Palmborg P.W., "Molecular Processes on Solid Surfaces", McGraw-Hill, 1969].



Р и с. 3.11. Оже-электронный спектр переходов $CuLMM$ для Cu , CuO , Cu_2O . Cu_2S [Larson P.E., J. Elec. Spec., 4, 213 (1974)].

нирующих электронных пушек и т.д., в которых диаметр пучка (а следовательно, и размеры анализируемой области) составляет примерно 1 мкм. Такие пучки особенно эффективны при изучении поверхностей и локальных особенностей многокомпонентных катализаторов.

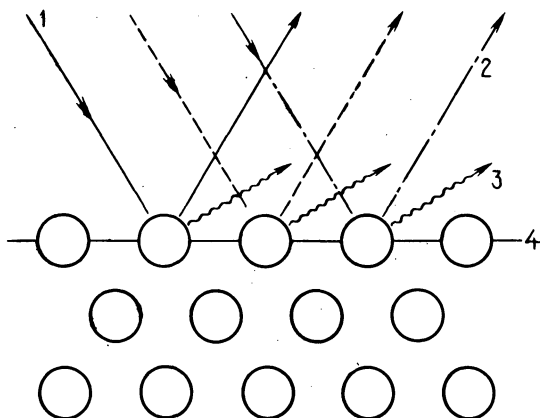
3. Структура поверхности твердых тел

Чтобы понять суть процессов, протекающих на поверхностях, необходимо знать не только химический состав поверхности, но и порядок расположения составляющих ее компонентов. Двумерную периодичность кристаллической плоскости можно исследовать, используя явление дифракции, в частности дифракцию медленных электронов (ДМЭ). В тех случаях, когда периодичность в плоскости отсутствует, положение отдельных атомов можно непосредственно "наблюдать" при помощи метода автоионной микроскопии (АИМ), разработанной Мюллером (1951).

Дифракция медленных электронов (ДМЭ). Обычно сечение рассеяния рентгеновских лучей атомами мало, и поэтому излучение глубоко проникает в исследуемое вещество. В результате, применяя рентгеновское излучение, можно исследовать трехмерную кристаллическую структуру, но изучить структуру поверхности таким методом не удается.

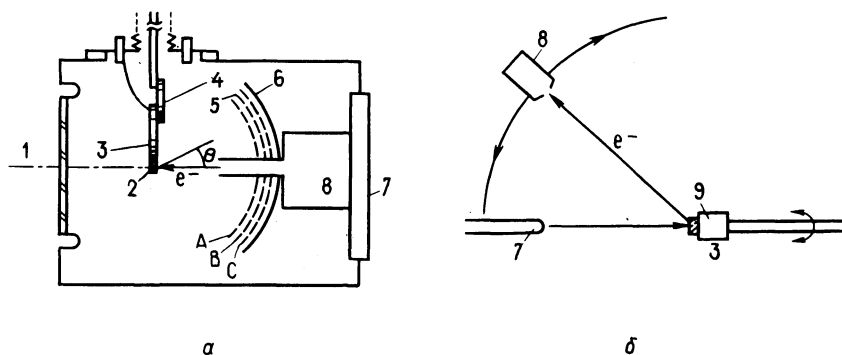
Высокой чувствительностью к кристаллической упорядоченности поверхности обладают медленные электроны, сечение рассеяния которых на атомах очень велико. Это обстоятельство и используется в методе ДМЭ, разработанном Дэвиссоном и Джермером еще в 1927 г. и широко применяемом и сегодня.

Общий механизм взаимодействия медленных электронов с твердой поверхностью показан на рис. 3.12. Большая часть электронов рассеивается на поверхности неупруго (при этом часть энергии поглощается решеткой), оставшиеся электроны рассеиваются упруго и дают дифракционную картину. На рис. 3.13 показаны два типа установок, работающих по описываемому принципу. Установка конструкции Джермера (а) состоит из электронной пушки, монокристаллической подложки с образцом, флуоресцентного экрана и 3 – 4 полукруглых электронных сеток. Последние регулируют энергию, подавая соответствующий потенциал, и захватывают неупругорассеянные электроны. Дифракци-



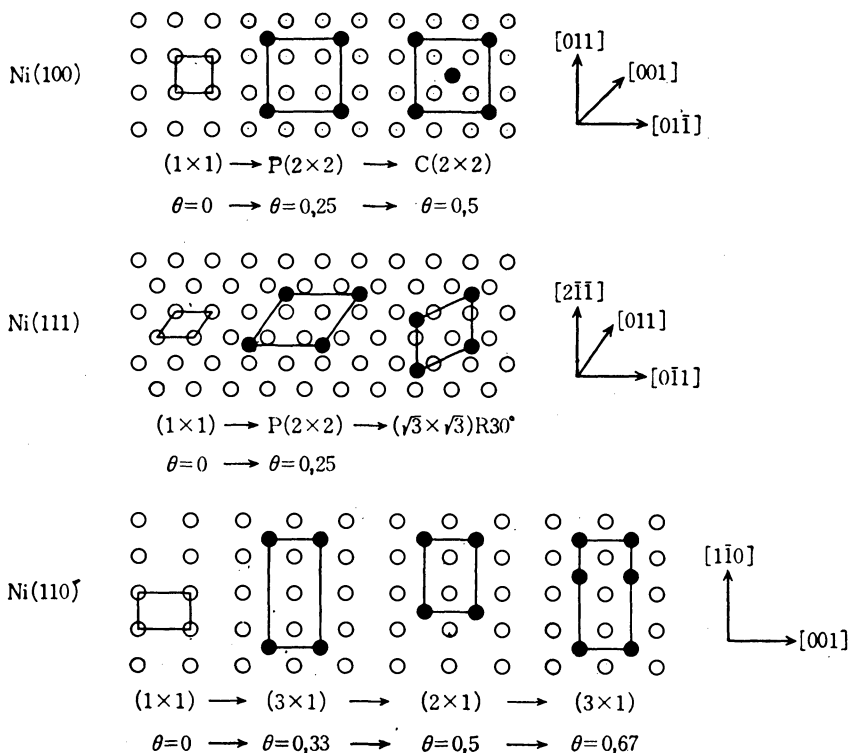
Р и с. 3.12. Рассеяние электронов поверхностью твердого тела.

1 – падающий пучок электронов; 2 – упругорассеянные электроны; 3 – неупругорассеянные электроны; 4 – поверхность.



Р и с. 3.13. Схема установки для наблюдения дифракции медленных электронов.

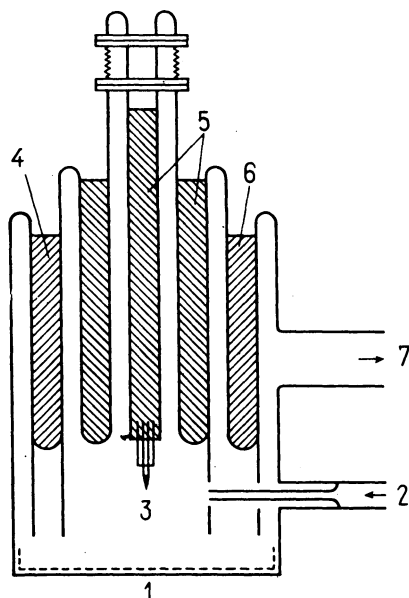
а – установка типа установки Джермера: 1 – окно, 2 – образец, 3 – подложка, 4 – изолятор, 5 – электронные сетки, 6 – экран, 7 – электронная пушка; б – установка типа установки Фарнсворта: 8 – микроамперметр, 9 – кристалл.



Р и с. 3.14. Перестройка структуры поверхностей (100), (111), (110) никеля с увеличением степени заполнения поверхности (θ) по результатам ДМЭ [Demuth J.E. et al., Surf. Sci., 42, 261. (1974)].

онная картина регистрируется флуоресцентным экраном. В установке конструкции Фарнsworthа (6) число электронов (т.е. абсолютная интенсивность) измеряется цилиндром Фарадея.

В качестве примера использования ДМЭ для изучения поверхностных явлений рассмотрим снова адсорбцию кислорода на поверхности никеля. На рис. 3.14 показано изменение структуры поверхности граней Ni(100), (111), (110) с увеличением степени заполнения поверхности (θ). Эти результаты интересно сравнить с данными рентгеноструктурного анализа, полученными Эвальдом. Можно проследить,



Р и с. 3.15. Схема эмиссионного ионного микроскопа.

1 – флуоресцентный экран; 2 – система подачи газа; 3 – острое образце;
4 – охлаждаемая повушка с жидким азотом; 5 – охлаждаемая повушка с жидким водородом; 6 – охлаждаемая повушка с жидким азотом; 7 – вакуумная система.

как с ростом θ от 0,25 до 0,5 в плоскости Ni(100) происходит перестройка структуры: P (2×2) переходит в C (2×2).

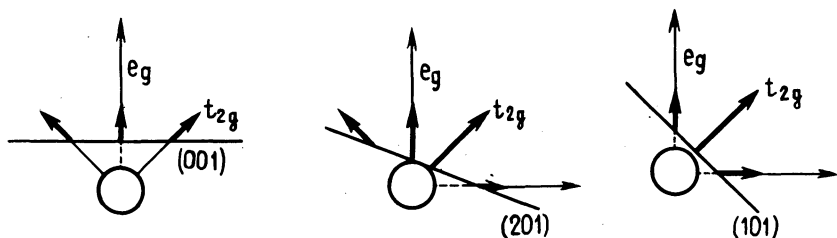
Автоионная микроскопия (АИМ). Автоионный микроскоп, изобретенный Мюллером, позволяет непосредственно "наблюдать" атомы на поверхности. Принципиальная схема микроскопа показана на рис. 3.15. Анод выполнен в виде флуоресцентного экрана. На поверхности металлического острья плотность электрического поля достигает $5 \cdot 10^8$ В/см. Вся система заполнена "проявительным" газом (гелий или неон при давлении $(1-3) \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). На атомы газа, находящиеся вблизи поверхности, действует поле большой силы, приводящее к ионизации атомов газа (электроны за счет туннельного эффекта попадают на поверхность острья). Образующиеся положитель-



Р и с. 3.16. Изображение платинового острья, полученное методом автономной микроскопии ("проявительный" газ He, 21К) [Miller E.W., Surf. Sci., 10, 21, (1968)].

ные ионы ускоряются сильным полем вблизи анода и, попадая на флуоресцентный экран, регистрируются. Изоэлектрические поверхности вблизи острья отражают особенности структуры поверхности, и в результате ионы газа воспроизводят на экране характеристики последней. Точность определения положения атома этим методом зависит от величины тепловых смещений самого атома. Чтобы уменьшить тепловое движение атомов, острие (анод) охлаждают до температуры жидкого водорода (разрешающая способность при этом составляет около 2 \AA). На рис. 3.16 показано изображение поверхности платинового анода (с указанием кристаллографических плоскостей), полученное методом АИМ с использованием в качестве "проявительного" газа гелия при 21 К.

Интересно, что распределение интенсивности на рисунке связано с характером расположения в пространстве орбиталей поверхност-



Р и с. 3.17. Направление связей изолированного атома в г.ц.к.-решетке. Стрелками показано направление связей к ближайшему атому (t_{2g}) и следующему за ним (e_g), пересеченных плоскостями (001), (201) и (101) [Kmor Z., Müller E. W., Surf. Sci., **10**, 21 (1968)].

ных атомов металла. Действительно, в описанном выше процессе ионизация протекает легче при взаимодействии высшей занятой электронной орбитали атома газа с низшей определенным образом направленной незанятой электронной орбиталью атома металла на поверхности. Пример такой ситуации показан на рис. 3.17. Рассмотрим гранецентрированную кубическую решетку кристалла (Ni, Pd, Pt и т.д.). Очевидно, что при пересечении плоскостями (001) и (101) связей, направленных от данного атома к его ближайшим соседям (t_{2g}) и следующими за ближайшими (e_g) на поверхности образуются полностью симметрично расположенные орбитали, тогда как при пересечении этих связей плоскостью (201) наблюдается совершенно другая картина. Предполагается, что наибольшая яркость ионного изображения связана именно с симметрично расположенными на поверхности орбиталями, наиболее эффективно взаимодействующими с атомами газа, дающими изображение.

4. Работа выхода твердого тела

Одной из важнейших величин, характеризующих состояние твердой поверхности, является так называемая работа выхода, т.е. работа, которую необходимо совершить для перевода электрона в вакуум с высшей заполненной орбитали в объеме твердого тела. Для металлов работа выхода электрона представляет собой разность между энергией, необходимой для удаления в бесконечность свободного электрона, находящегося в наиниžшем энергетическом состоянии, и энергией Фер-

Таблица 3.1. Работа выхода с различных кристаллографических поверхностей вольфрама

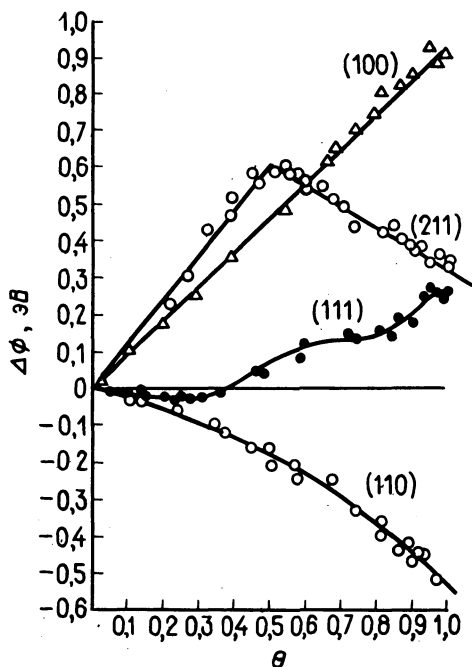
Кристаллическая плоскость	Работа выхода, эВ	Поверхностная плотность атомов (πr^2) ⁻¹
W (111)	4,39	0,340
W (100)	4,56	0,589
W (110)	4,68	0,833
W (112)	4,69	—

ми. Поскольку на поверхности трехмерная структура объема кристалла нарушается и распределение электрического заряда вокруг поверхностных атомов перестает быть симметричным, на поверхности возникает двойной электрический слой, зависящий от плотности атомов в поверхностном слое и определяющий работу выхода. Структура этого слоя для различных кристаллографических граней неодинакова, и как следствие неодинакова и работа выхода с разных граней. В табл. 3.1 приведены величины работы выхода для различных плоскостей вольфрама.

В этой же таблице также указана поверхностная плотность атомов, причем более высоким плотностям соответствуют большие значения работы выхода. При адсорбции молекул на поверхности двойной электрический слой меняет структуру, вследствие чего меняется и работа выхода. Таким образом, при измерении работы выхода необходимо учитывать электронные состояния поверхности в чистом состоянии и после адсорбции молекул.

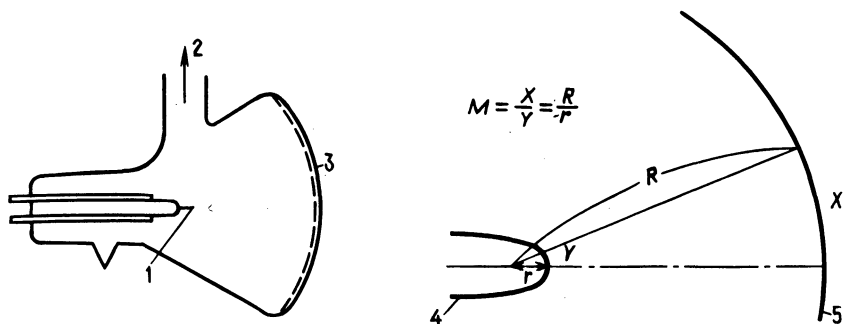
Относительные величины работы выхода можно определить методом разности задерживающих потенциалов (РЗП), используя аппаратуру, предназначенную для ДМЭ (рис. 3.13). Работа выхода определяется путем измерения для поверхности, покрытой адсорбированным веществом, задерживающего потенциала.

Адсорбция приводит к возникновению на поверхности диполей и изменению высоты потенциального барьера, который должен преодолеть электрон, чтобы оторваться от поверхности. Работа выхода уменьшается, если положительный полюс диполя направлен в сторону



Р и с. 3.18. Изменение работы выхода ($\Delta\phi$) в зависимости от степени заполнения (θ) поверхности вольфрама при адсорбции водорода [Barford B.D., J. Chem. Phys., **60**, 1046 (1974)].

газовой фазы (положительное зарядение поверхности) и увеличивается при противоположной ориентации диполя. В качестве примера можно рассмотреть модель плоского конденсатора, образованного адсорбированными диполями. Разность потенциалов составляет $\Delta V = 4\pi n_s \theta \mu$ (n_s – число центров адсорбции на единицу поверхности, θ – степень заполнения поверхности, μ – дипольный момент адсорбированной молекулы). При адсорбции молекул одного типа (т.е. с одинаковой величиной μ) изменение работы выхода $e\Delta V$ можно записать как $e\Delta\phi$, где $\Delta\phi = 4\pi n_s \theta \mu$, т.е. изменение работы выхода пропорционально количеству адсорбированного вещества. На рис. 3.18 показана зависимость $\Delta\phi/eV$ от θ для граней (100), (110), (111) и (211) вольфрама. Сначала измеряют изменение работы выхода с этих граней при адсорбции некоторого количества водорода, а затем методом "температурно-программированной десорбции" (см. разд. 6) определяют точное



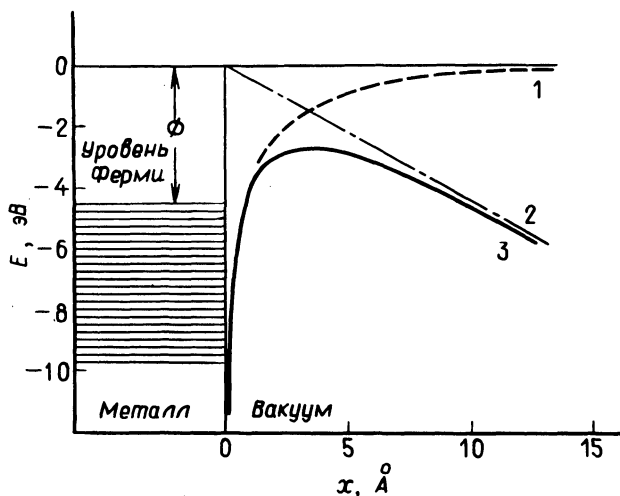
Р и с. 3.19. Общая схема установки автоэлектронной микроскопии и коэффициент увеличения.

1 — острие образца; 2 — вакуумная система; 3 — флуоресцентный экран; 4 — острие; 5 — экран.

количество адсорбированного водорода. С увеличением θ величина $\Delta\phi$ грани (100) линейно растет, а $\Delta\phi$ грани (110) почти линейно уменьшается. Эти примеры показывают, что даже у одного и того же металла работа выхода сложным образом зависит от вида грани и количества адсорбируемого вещества.

Для измерения абсолютного значения работы выхода можно воспользоваться, например, данными экспериментов по испусканию термоэлектронов и определить величину ϕ по температурной зависимости термоэлектронного тока. Однако этот метод пригоден для исследования лишь тугоплавких металлов типа Mo, W, Pt, Ta и т.д. В других случаях работу выхода можно определить, измеряя количество электронов, испускаемых при облучении светом подходящей длины (УФ-область).

Автоэлектронная микроскопия (АЭМ). Используя аппаратуру, аналогичную описанной выше для автоионной микроскопии, и прилагая к образцу сильное электрическое поле, можно определить изменение работы выхода электронов, испускаемых вследствие туннельного эффекта. Общая схема установки и принцип действия показаны на рис. 3.19. Катодом служит металлическое острие из анализируемого вещества, анодом — флуоресцентный экран, градиент поля на поверхности образца достигает $4 \cdot 10^7$ В/см.

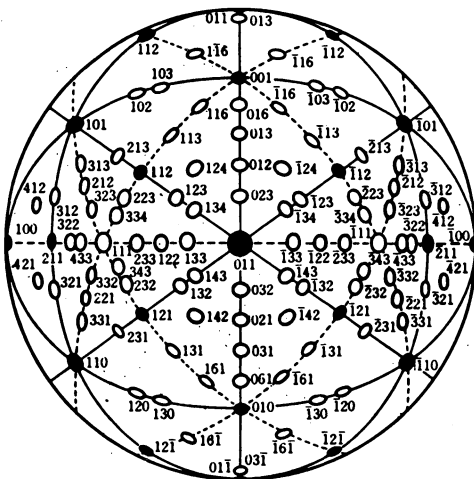
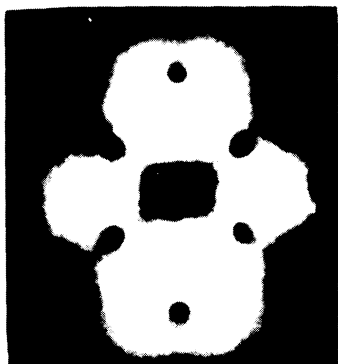


Р и с. 3.20. Кривая потенциальной энергии электронов вблизи поверхности металла.

1 — в отсутствие внешнего поля ($E = -e^2/4x$); 2 — при наложенном внешнем поле ($F = -eEx$); 3 — результирующее поле.

На рис. 3.20 показана кривая потенциальной энергии электронов вблизи поверхности металлов, полученная в отсутствие внешнего поля. В объеме кристалла энергия электронов не превышает энергии Ферми, поэтому, чтобы происходило испускание электронов, необходимо подводить энергию извне. При наложении внешнего поля E потенциальная энергия свободного электрона меняется на величину $-eE_x$ и на кривой потенциальной энергии появляется максимум. При достаточно больших значениях E толщина образующегося потенциального барьера уменьшается настолько, что электроны вблизи уровня Ферми могут просачиваться под потенциальным барьером вследствие туннельного эффекта. Автоэлектронная эмиссия возникает при достаточной силе внешнего поля, и получаемая с ее помощью картина на экране отражает особенности строения поверхности и величину работы выхода в соответствующих участках.

На рис. 3.21 приведено изображение очищенной поверхности вольфрамового острья, полученное описанным выше методом. Светлые и темные участки обусловлены максимальными и минимальными значе-



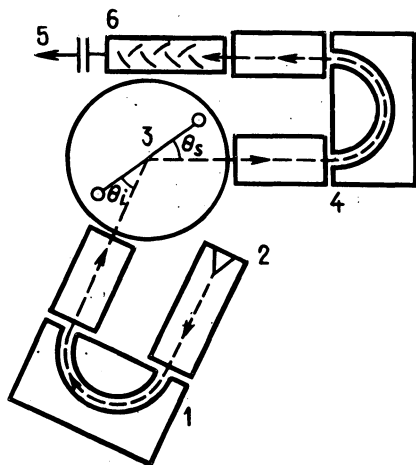
Р и с. 3.21. Изображение поверхности острия из чистого вольфрама, полученное методом автоэлектронной микроскопии, и соответствующие кристаллографические плоскости [Müller E.W., Modern Res. Techniques in Phys. Metallurgy, Am. Soc. of Metals, 1953].

ниями работы выхода. Используя для подсчета числа электронов цилиндр Фарадея высокой точности, можно непосредственно найти величину работы выхода. Далее, поскольку адсорбция на поверхности молекул определенного типа изменяет работу выхода (например, адсорбция электрофильных молекул увеличивает работу выхода), метод АЭИ дает информацию о характеристиках адсорбированного вещества.

5. Колебательные спектры адсорбированных веществ

Анализ колебательных спектров адсорбированных молекул является высокоэффективным методом изучения их структуры. К числу основных методик, применяемых в этой области, относятся спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ) (рассеяние медленных электронов), ИК- и КР-спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния).

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Этот метод основан на непосредственном определении

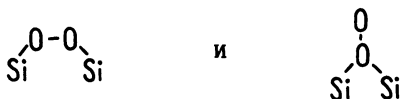


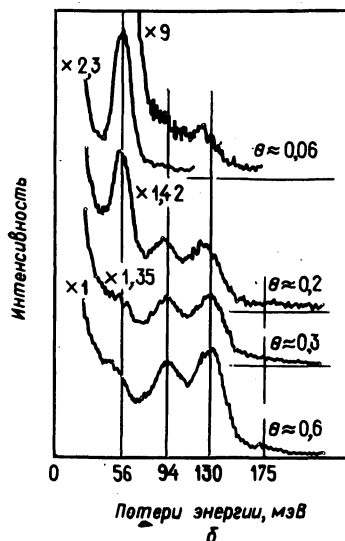
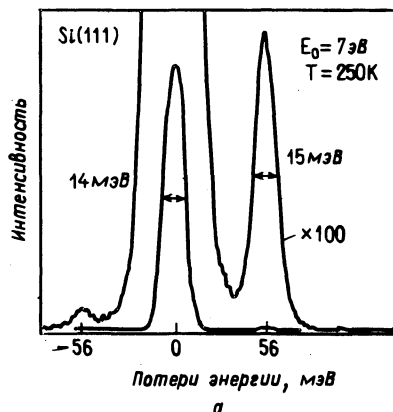
Р и с. 3.22. Схема установки СХПЭЭ.

1 – монохроматор; 2 – электронная пушка; 3 – образец; 4 – анализатор; 5 – детекторная система; 6 – электронный умножитель.

нии колебательных энергетических уровней по кинетической энергии медленных электронов (с энергией порядка нескольких электронвольт) после неупругого рассеяния на исследуемой поверхности. Общая схема установки СХПЭЭ показана на рис. 3.22. Колебательная энергия молекул обычно составляет 0,1 – 1 эВ, поэтому аппаратура, предназначенная для получения колебательного спектра, должна иметь очень высокую разрешающую способность, а электроны пучка – строго определенную энергию. Электроны проходят через монохроматор и после рассеяния на поверхности попадают в анализатор, определяющий их кинетическую энергию. Разрешающая способность таких анализаторов составляет около 10 мэВ (80 см^{-1}).

На рис. 3.23 приведены фоновый спектр (56 мэВ) чистой грани (111) кремния и спектр характеристических потерь энергии (94, 130 мэВ) для той же грани с адсорбированными на ней молекулами кислорода. Спектры, полученные в сверхвысоком вакууме методом СХПЭЭ, показывают, что адсорбированный кислород образует соединения типа

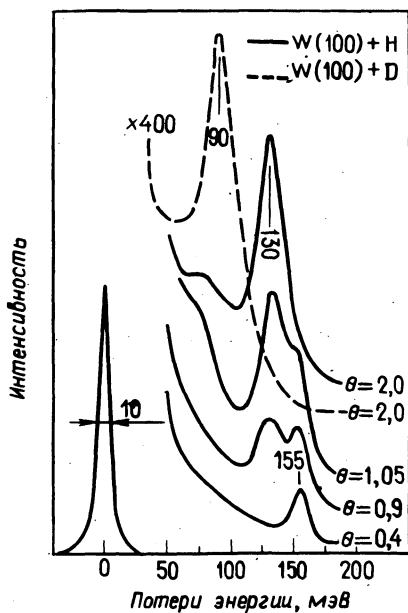




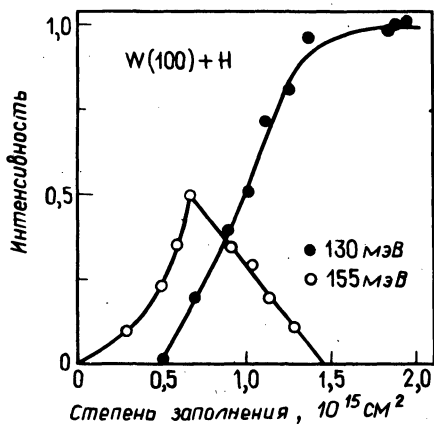
Р и с. 3.23. Фононный спектр чистой поверхности (111) кремния и спектр характеристической потери энергии этой же поверхности с адсорбированным кислородом.

а — фононный спектр (56 мэВ) поверхности (111) кремния; б — спектр характеристических потерь энергии поверхности (111) кремния с адсорбированным кислородом. С увеличением степени заполнения (θ) площадь пика фононов поверхности уменьшается, а площади пиков при 94 и 130 мэВ возрастают [Ibach H., Surf. Sci., 38, 433 (1973)].

Первые измерения колебательных спектров адсорбированных веществ методом СХПЭЭ были проведены в 1967 г. Пропстом и Пайпером; они исследовали H_2 , N_2 , CO и H_2O , адсорбированные на грани (100) вольфрама. В настоящее время методика и аппаратура значительно улучшились, что позволяет получать информацию и о промежуточных продуктах поверхностных реакций. Например, Ибах исследовал процесс адсорбции водорода и свойства водорода, адсорбированного на плоскости (100) вольфрама. На рис. 3.24 приведены спектры характеристических потерь энергии при различных степенях заполнения поверхности (θ). При малых θ на характеристической кривой потери энергии наблюдается один пик (соответствует 155 мэВ), при больших θ этот пик постепенно исчезает, но появляется дополнительный пик с максимумом при 130 мэВ (93 мэВ, если адсорбируется дейтерий). Изменение



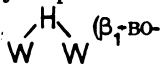
Р и с. 3.24. Спектр потерь энергии на поверхности (100) вольфрама с адсорбированным водородом [Ibach H. et al., Phys. Rev. Lett., 36, 1549. (1976)].



Р и с. 3.25. Изменение интенсивности пиков при 130 и 155 мэв поверхности (100) вольфрама с адсорбированным водородом в зависимости от степени заполнения [Ibach H. et al., Phys. Rev. Lett., 36, 1549 (1976)].

интенсивности этого пика в зависимости от θ показано на рис. 3.25.

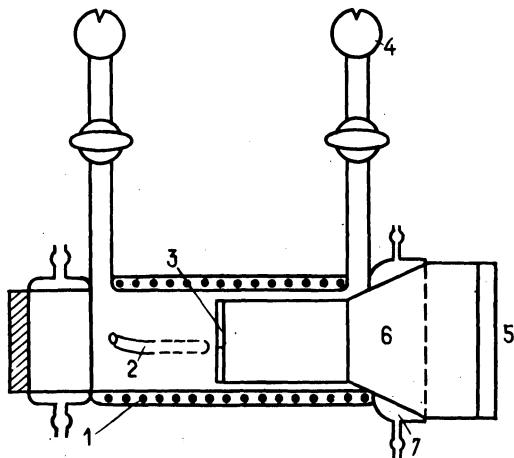
Анализ приведенных спектров показывает, что максимум при больших θ (130 мэВ) соответствует адсорбционному состоянию



дород), а максимум при малых θ (155 мэВ) — состоянию $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{W} \end{array}$ (β_2 -водород).

ИК- и КР-спектроскопия. В разд. 1 уже отмечалось, что медленные электроны активно взаимодействуют с атомами поверхности и поэтому могут служить источником информации о структуре приповерхностной области. Однако использование таких электронов весьма ограничено: эксперименты можно проводить только в сверхвысоком вакууме и исследовать соответственно можно только небольшие образцы. Помимо этого, поверхность образцов при таком исследовании может меняться. В 1954 г. Эйшенс предложил оптический метод исследования поверхности, основанный на применении низкой энергии возбуждения. При таком возбуждении структура поверхности и образца не меняется и измерения можно проводить в широком диапазоне давлений (от сверхвысокого вакуума до повышенного давления); в частности, этим методом можно исследовать практически очень важные процессы гетерогенного катализа. Метод оптической или ИК-спектроскопии имеет, однако, и ряд существенных недостатков: он мало чувствителен, дает дискретный сигнал детектора, в связи с чем для определения отношения S/N (сигнал/шум) и вычитания фона и т.д. необходимо использовать ЭВМ. Разработанный позднее метод инфракрасной фурье-спектроскопии отличается значительно большей (на два порядка) чувствительностью.

ИК-спектроскопию поверхности принято делить на спектроскопию пропускания и спектроскопию отражения. Методика первого типа удобна для исследования порошкообразных веществ со слабым собственным поглощением (типа оксидов) и большой величиной поверхности. Исследуемые образцы прессуют (иногда при нагревании) в виде дисков, нанесенных на носитель — какой-либо инертный оксид металла. На рис. 3.26 показана кювета, предназначенная для измерений, проводимых в вакууме при высоких температурах. В центре кюветы помещают диск образца, восстанавливают его при температуре 500°C, а затем снимают спектр адсорбированного H_2 . На аппаратуре такого типа были получены спектры водорода, адсорбированного на платине,



Р и с. 3.26. Высокотемпературная вакуумная кювета для записи спектров пропускания в ИК-области.

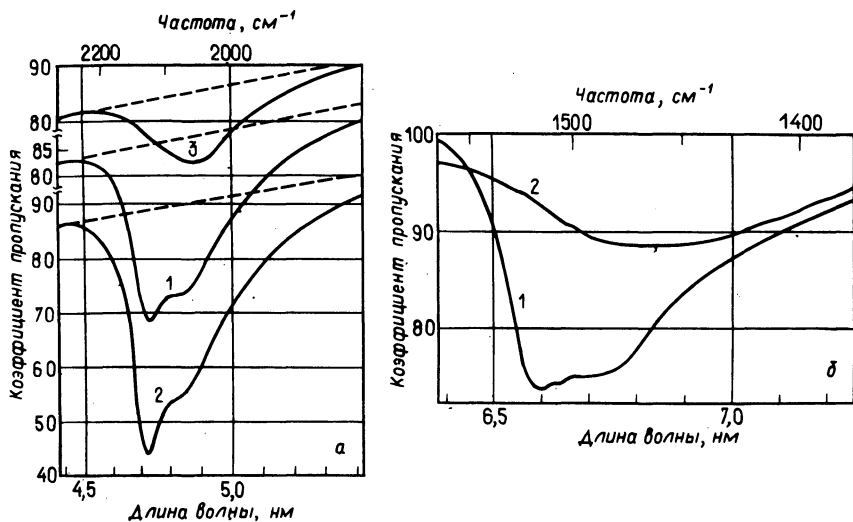
1 — нагреватель; 2 — термопара; 3 — диск из исследуемого материала; 4 — шаровый шарнир; 5 — окошко из кварца; 6 — охлаждающая вода.

нанесенной на Al_2O_3 (рис. 3.27). Интенсивные полосы поглощения, наблюдаемые при 2110 и 2058 см^{-1} , отнесены к структурам $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Pt} \end{array}$ и



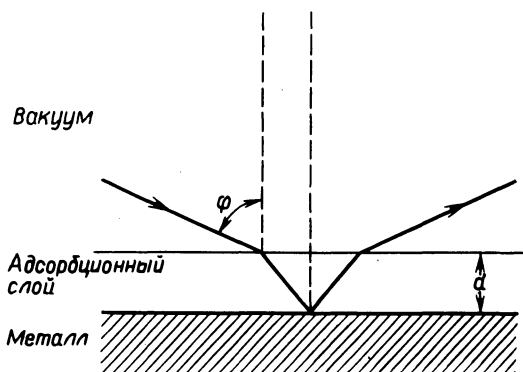
соответственно. Эти результаты интересно сравнить с приведенными выше данными, полученными методом СХПЭЭ для грани (100) вольфрама.

В сверхвысоком вакууме адсорбцию на поверхности монокристалла можно исследовать методом **отражательной адсорбционной ИК-спектроскопии**; рис. 3.28 демонстрирует основной принцип, положенный в основу этого метода. Поверхность металла освещают ИК-пучком, падающим под углом φ . Падающий луч отклоняется в слое адсорбата, отражается от поверхности металла, повторно проходит через слой адсорбата и регистрируется на выходе. Этот метод позволяет измерять интенсивность поглощения в зависимости от угла падения и поляризации первоначального луча. Обычно максимальное отражение наблюдается для плоскополяризованного света, падающего под углом 88° .



Р и с. 3.27. ИК-спектры катализатора Pt/Al₂O₃ с адсорбированными молекулами H₂ и D₂ [Pliskin W.A., Eischens R.P., Zeit. Phys. Chem. N.F., 24, 11, 1960].

а – H₂ на поверхности Pt/Al₂O₃: 1) P_{H₂} = 70 см рт. ст., 35°C; 2) – 50°C; 3) – 50°C после откачки воздуха; б – D₂ на Pt/Al₂O₃: 1) 40 см рт. ст., 35°C; 2) 40 см рт. ст., 350°C.



Р и с. 3.28. Отражательная адсорбционная ИК-спектроскопия.

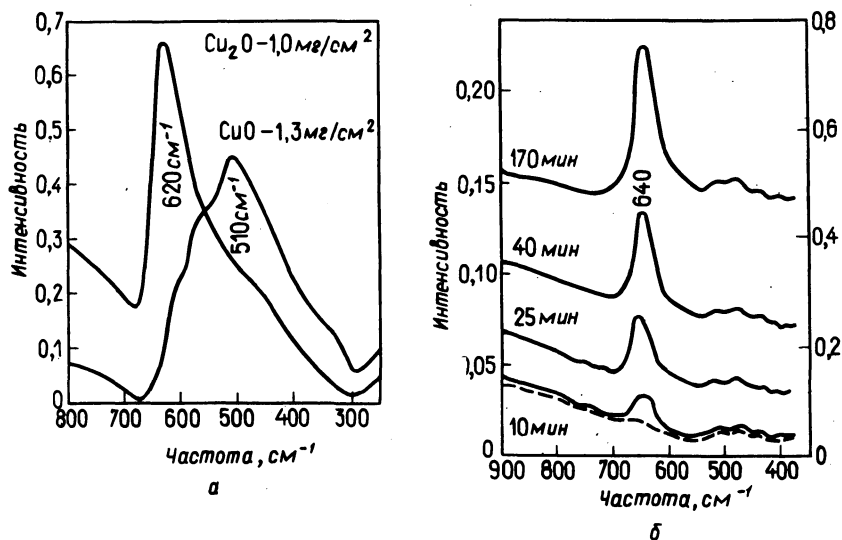


Рис. 3.29. Отражательные адсорбционные спектры поверхности меди в процессе окисления [Poling G.W., J. Electrochem. Soc., 116, 958 (1969)].

а — спектры Cu_2O и CuO , полученные методом пропускания; б — спектры окисляющейся напыленной пленки меди.

Методом отражательной адсорбционной ИК-спектроскопии Полинг исследовал процесс окисления меди. На рис. 3.29, а представлены для сравнения спектры CuO и Cu_2O (в таблетке KI), полученные методом пропускания. Интенсивное поглощение наблюдается на частоте 620 см^{-1} (для Cu_2O) и 510 см^{-1} (для CuO). На рис. 3.29, б приведены спектры напыленной пленки меди, окислявшейся различное время на воздухе при 140°C . Анализ спектров показывает, что в указанных условиях напыленная пленка меди действительно окисляется, а усиление во времени интенсивности пика с частотой 640 см^{-1} свидетельствует о том, что в результате окисления образуется оксид Cu_2O .

КР-спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния) отличается от ИК-спектроскопии избирательностью, что значительно увеличивает возможности анализа. Методом КР-спектроскопии можно исследовать непрозрачные образцы, поскольку в этом случае измеряется только свет, рассеянный поверхностью. Чувствительность метода можно повысить, используя в качестве источника света лазер,

но при этом возникает проблема, связанная с локальным нагревом образца лазерным излучением.

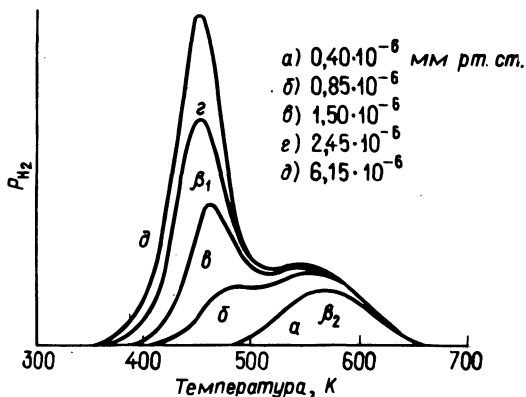
6. Прочие методы исследования процессов адсорбции

Анализируя методы исследования адсорбционных процессов, мы говорили только об электронной и инфракрасной спектроскопии, однако процессы адсорбции можно изучать, применяя различные варианты классических методов.

Наиболее простой способ определения числа молекул, адсорбированных на твердой поверхности, состоит в прямом измерении количества адсорбированного вещества. Классический адсорбционный метод заключается в определении разности давлений газовой фазы до и после адсорбции на порошкообразном образце исследуемого вещества. Измерить количество адсорбированного вещества при высокой дисперсности частиц адсорбента можно также точными гравиметрическими методами.

Очень эффективен метод **температурно-программируемой десорбции** (ТПД): образец (поверхность исследуемого твердого тела с адсорбированным на ней веществом) нагревают со строго определенной скоростью и одновременно определяют масс-спектрометрическим анализом количество десорбируемых молекул. Этот метод легко сочетать с описанными выше методами электронной и инфракрасной спектроскопии. На рис. 3.30 показаны спектры ТПД H_2 с поверхности (100) вольфрама. Эти спектры подтверждают приведенные в разд. 5 данные (полученные методом СХПЭЭ) о наличии на указанной поверхности двух форм адсорбированного водорода.

Качественный анализ адсорбированного на поверхности вещества можно провести с применением метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Поскольку парамагнитные вещества не годятся для исследования адсорбции методом ЯМР, основным способом изучения структуры адсорбентов, например цеолитов и ряда подобных материалов, является адсорбция на их поверхности протонсодержащих соединений. На рис. 3.31 приведен спектр ЯМР высокого разрешения, полученный для цеолита, на поверхности которого адсорбирован этилен. При малых степенях заполнения поверхности θ наблюдается очень широкий пик поглощения (с полушириной, равной нескольким сотням гаусс), который с возрастанием



Р и с. 3.30. Спектры термодесорбции при нагреве поверхности (100) вольфрама с адсорбированным водородом [Adams D.L., Germer L.H., Surf. Sci., 23, 419 (1970)].

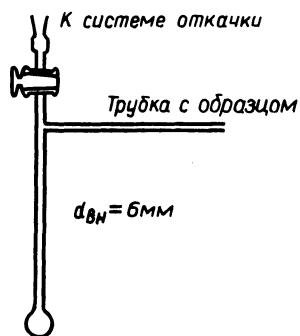
При малых количествах адсорбата наблюдается только пик β_2 , при больших — постепенно проявляется низкотемпературный пик β_1 .

танием величины θ очень сильно сужается. Если такой образец оставить в спектрометре, то в течение нескольких дней в спектре появится новый пик, связанный, по-видимому, с метильными группами, образующимися вследствие полимеризации.

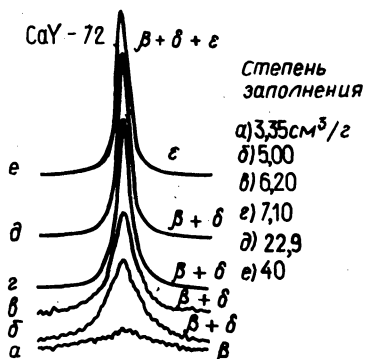
Методом ЭПР очень удобно изучать механизм адсорбции молекул, содержащих неспаренные электроны, например анион-радикальные формы кислорода на некоторых оксидах. Спектры ЭПР анион-радикалов O_2^- и O^- , адсорбированных на катализаторе V_2O_5/SiO_2 , приведены на рис. 3.32.

Анализ электронных спектров отражения полезен также при изучении поверхности твердых тел. Экспериментальная методика почти полностью совпадает с применяемой в ИК-спектроскопии, однако чувствительность намного выше, что и дает возможность получить информацию об электронных состояниях и структуре адсорбированной молекулы. Например, на рис. 3.33 представлены спектры цеолита NiA, на поверхности которого адсорбированы молекулы циклопропана и этилена. В спектре цеолита с адсорбированными веществами возрастает поглощение в области $22\,700\text{ см}^{-1}$, что объясняется взаимодействием ионов Ni^{2+} с адсорбированными молекулами.

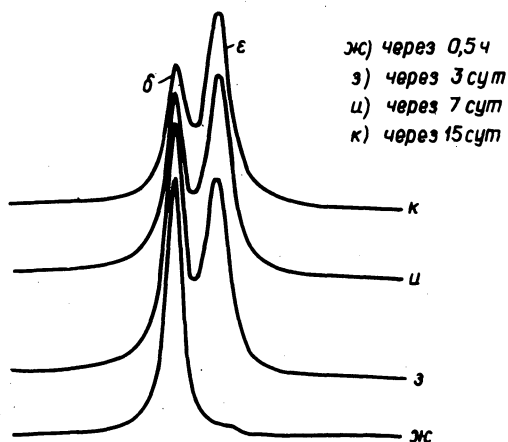
Ячейка для измерения спектра ЯМР



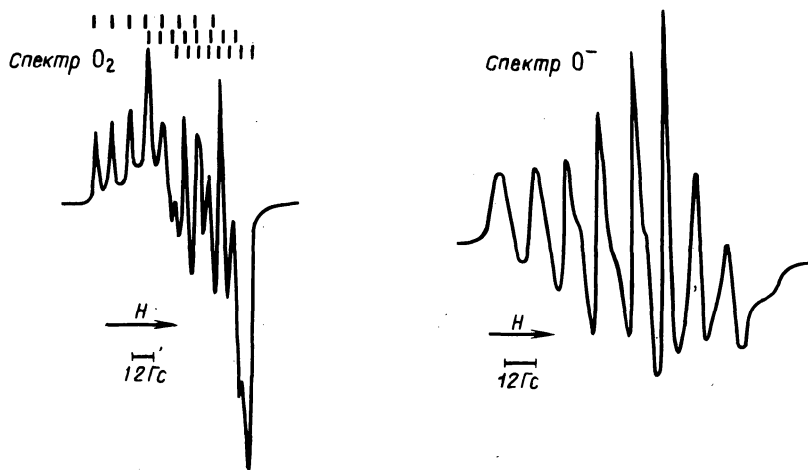
Изменение спектра ЯМР C_2H_4 , адсорбированного цеолитом CaY-72, в зависимости от степени заполнения



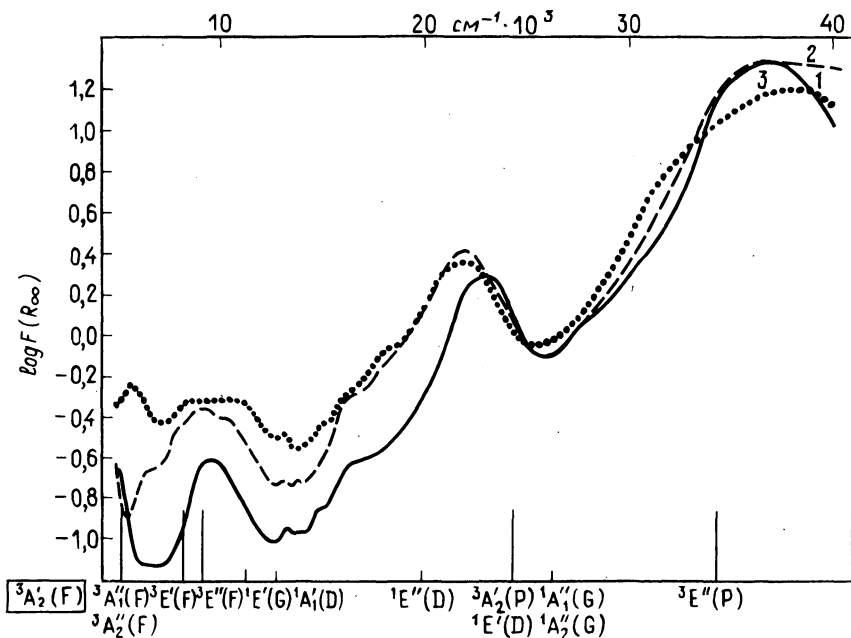
Изменение спектра C_2H_4 во времени (для высокой степени заполнения)



Р и с. 3.31. Спектр ЯМР высокого разрешения поверхности цеолита с адсорбированным этиленом. [Green R.D., Trans. Faraday Soc., 67, 2699 (1971)].



Р и с. 3.32. Спектр ЭПР анион-радикалов O^- и O_2^- на поверхности V_2O_5 , нанесенного на SiO_2 , при 77 К [Kazanskii V.B., Kinet. Catal., 10, 356 (1969)].



Р и с. 3.33. Электронный спектр отражения поверхности синтетического цеолита NiA [Klier K., Catal. Rev., 1, 229 (1968)].

1 — чистый NiA; 2 — NiA + циклопропан; 3 — NiA + этилен.

Адсорбция

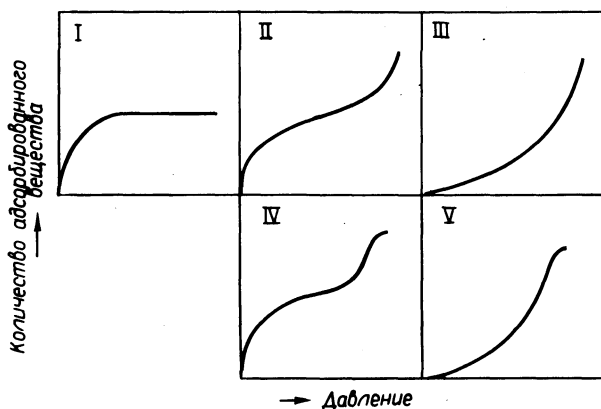
А. Адсорбция газа

Изотермы адсорбции газа на твердом теле могут принадлежать к одному из пяти известных типов, представленных на рис. 4.1. Тип I характерен главным образом для химической адсорбции с образованием мономолекулярного слоя и встречается в чистом виде при взаимодействии красителя с активным углем. Тип II относится к адсорбции с образованием полимолекулярных слоев. Изотермы III типа описывают процессы, происходящие на поверхности с относительно слабой адсорбционной способностью. Изотермы типа IV и V характерны для более сложных процессов адсорбции, протекающих на пористых адсорбентах (изотермы II и III) с образованием полимолекулярных слоев. Процессы адсорбции, описываемые изотермой типа I, называют хемосорбцией (или химической активированной адсорбцией), а все остальные изотермы представляют собой изотермы физической адсорбции.

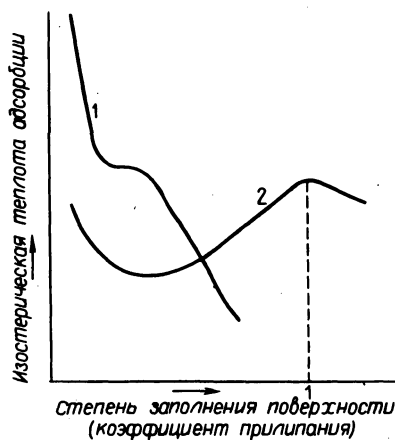
При экспериментальном изучении адсорбции на твердом теле очень важно, чтобы исследуемая поверхность была однородной, поскольку любая неоднородность усложняет функцию распределения центров по энергии. Кроме того, неоднородность поверхности вносит неопределенность в интерпретацию зависимости теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности. Основной экспериментально определяемой физической характеристикой является теплота адсорбции, связанная с термодинамическими функциями компонентов системы. На практике пользуются изостерической теплотой адсорбции, определяемой уравнением

$$q_{ст} = RT^2 / (\partial \ln P / \partial T) N_{адс}, \quad (4.1)$$

где $N_{адс}$ — число адсорбированных молекул. Уравнение (4.1) отличается от обычного уравнения Клапейрона — Клаузиуса лишь условием постоянства величины $N_{адс}$, что и позволяет легко найти функциональную зависимость $q_{ст}$ от $N_{адс}$. Обычно получаемые на опыте кривые зависимости $q_{ст}$ от $N_{адс}$ имеют вид, показанный на рис. 4.2.



Р и с. 4.1. Пять типов изотерм адсорбции.



Р и с. 4.2. Зависимость изостерической теплоты адсорбции $q_{СТ}$ от степени заполнения поверхности θ .

1 — зависимость, типичная для химической адсорбции; 2 — зависимость, типичная для физической адсорбции.

Наличие неоднородностей на поверхности или сильное взаимодействие между адсорбированными молекулами значительно усложняет вид кри-

вых и затрудняет количественный анализ данных. Взаимодействие между молекулами адсорбата обычно обусловлено притяжением при физической адсорбции и отталкиванием при хемосорбции. Величину этого взаимодействия удалось конкретно оценить лишь в двух-трех случаях (и только для физической адсорбции). Поэтому основным объектом исследований являются поверхности с высокой степенью однородности, и именно данные, полученные для таких поверхностей, и рассматриваются в этой главе.

1. Физическая адсорбция

Адсорбционная способность. Взаимодействие молекулы с поверхностью твердого тела при физической адсорбции обусловлено вандерваальсовыми силами, химические связи при этом не образуются. Потенциал парного взаимодействия близок к потенциалу Леннарда – Джонса (иногда его называют потенциалом 6-12):

$$E_{\text{пара}} = \epsilon \left[\left(r_0 / r \right)^{12} - 2 \left(r_0 / r \right)^6 \right], \quad (4.2)$$

где r – расстояние между взаимодействующими частицами, ϵ – глубина минимума потенциальной кривой, а r_0 – равновесное расстояние. Член, пропорциональный r^{-6} , соответствует вандерваальсовым силам межмолекулярного притяжения, а член пропорциональный r^{-12} , – силам отталкивания, обусловленным взаимодействием электронных оболочек при сближении. Для подсчета полной энергии необходимо учесть все парные потенциалы, что соответствует квадратичному приближению в рамках теории возмущений. Для взаимодействия адсорбируемой молекулы с твердым телом можно ввести потенциал типа (4.2) для всех пар молекула – структурный элемент твердого тела (атом или ион) и определить суммированием адсорбционный потенциал $E_{\text{адс}}$. Считая ϵ и r_0 соответствующими усредненными характеристиками структурных элементов адсорбента и заменяя суммирование интегрированием, получим уравнение

$$E_{\text{адс}} = \frac{\pi}{3} N \epsilon r_0^3 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^3 - \frac{1}{15} \left(\frac{r_0}{r} \right)^9 \right], \quad (4.3)$$

где N – число частиц в единице объема твердого тела. Точка

минимума (4.3) соответствует $r_0 / \sqrt[3]{5}$, т.е. более близкому (по сравнению с реальным) положению адсорбируемой молекулы по отношению к поверхности. Ошибкой, обусловленной заметной суммированием интегрированием, можно пренебречь.

Механизм адсорбции может быть связан не только с действием сил Ван-дер-Ваальса. На поверхности ионных кристаллов центрам адсорбции соответствуют большие значения электрического поля. Например, при адсорбции криптона на плоскости (100) KCl молекулы Kr взаимодействуют с ионами K^+ . Обозначая F среднее значение электрического поля, а α коэффициент поляризации Kr, можно вывести уравнение для определения энергии при устойчивом состоянии системы:

$$E_{\text{полярн}} = -\alpha F^2 / 2.$$

Согласно результатам измерений, $E_{\text{полярн}}$ составляет 3,6 кДж/моль, или 22% энергии, соответствующей силам Ван-дер-Ваальса (16,1 кДж/моль). Напряженность поля при этом составляет $6,5 \cdot 10^9$ В/м.

Вводя дипольный момент молекулы m , получим долю энергии, связанную со стабилизацией адсорбируемой молекулы в электрическом поле,

$$E_m = -F m \cos \theta, \quad (4.4)$$

где θ — угол между осью диполя и направлением поля. Адсорбируя на поверхности такого твердого тела различные полярные молекулы, например ROH, RCl, RNO₂ и т.д., можно экспериментально показать что теплота адсорбции линейно зависит от величины дипольного момента молекулы. Если предположить, что при взаимодействии с теми же центрами группы R $\theta = \pi/2$, можно вычислить F по уравнению (4.4). Величина поля на поверхности рутила TiO₂ и CaF₂, как показали расчеты, равна $8,1 \cdot 10^9$ и $7,5 \cdot 10^9$ В/м соответственно, а на поверхности тефлона она равна нулю.

В некоторых случаях дипольный момент отсутствует, но необходимо учитывать наличие электрического квадрупольного момента Q . Энергию взаимодействия квадрупольного момента с электрическим полем поверхности можно оценить по формуле

$$E_Q = -eQ(\partial F / \partial t)_{t_0}, \quad (4.5)$$

где переменная t — координата в направлении оси квадрупольного

момента, а t_0 — значение этой координаты, соответствующее положению молекулы. Хотя величина E_Q является очень важной количественной характеристикой процессов физической адсорбции, данные по ее экспериментальному определению практически отсутствуют. В связи с этим можно отметить, например, следующее. В газовой хроматографии время удерживания веществ обычно возрастает с увеличением их температуры кипения. Однако время удерживания N_2 (т. кип. 78 К) больше, чем время удерживания O_2 (т. кип. 90 К), что можно объяснить большим значением квадрупольного момента Q у молекулы N_2 и большим вкладом величины E_Q в адсорбционную способность.

Типы адсорбционных пленок. Адсорбционные пленки принято делить на три основных типа: мономолекулярные, полимолекулярные (многослойные) и конденсированные (жидкие). При низких температурах адсорбированные молекулы обычно прочно связаны с центром адсорбции. Эти процессы детально исследованы для пластинчатых кристаллов типа графита, BN , CaI_2 и т.д., на которых легко получить однородные поверхности. При этом часто образуется двумерная пленка, строение которой определяется структурой кристалла-подложки. Примером таких процессов (называемых двумерной конденсацией) может служить адсорбция ксенона Xe на графите, экспериментальные характеристики которой приведены на рис. 4.3, а. Наблюдаемый фазовый переход аналогичен обычным фазовым переходам газ — твердое тело и отличается от них лишь только тем, что при малой степени заполнения поверхности адсорбированные молекулы достаточно прочно связаны с адсорбентом и не переходят в газообразное состояние. Количество адсорбированного ксенона определяли методом оже-спектроскопии и одновременно структуру пленки изучали методом дифракции медленных электронов. На рис. 4.3, б представлены данные по адсорбции криптона на поверхности измельченного KCl ($s_{уд} = 1 м^2/г$). По полученным данным можно оценить силы притяжения между молекулами и ряд других характеристик.

С возрастанием температуры адсорбированные молекулы, образующие на поверхности "двумерный газ", начинают свободно перескакивать с одного центра адсорбции на другой, и в результате неподвижная пленка переходит в подвижную. Такое явление наблюдается для 3He , адсорбированного на графите. Пока концентрация He не превышает $\frac{1}{4}$ числа атомов углерода, на поверхности образуется неподвиж-

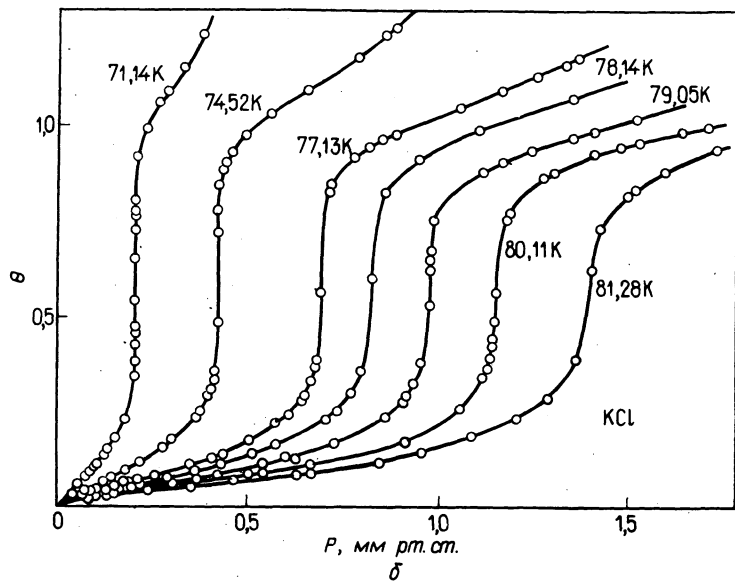
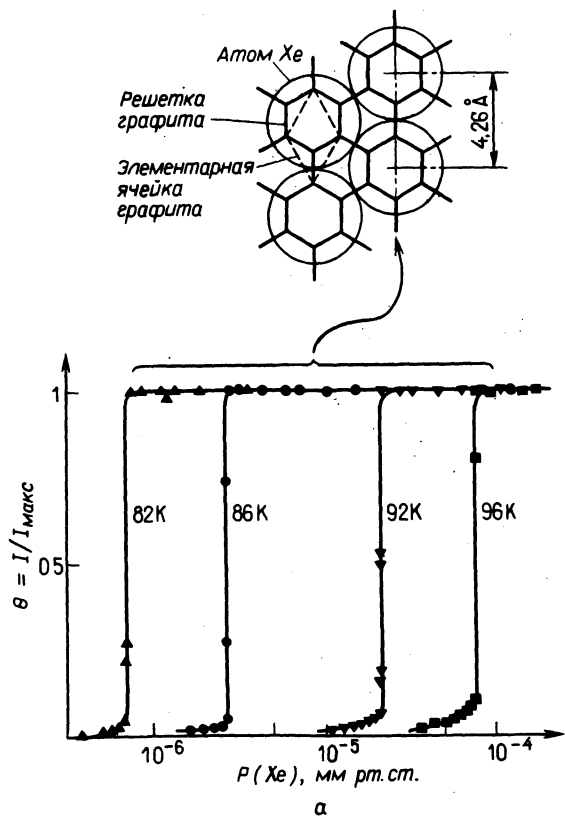
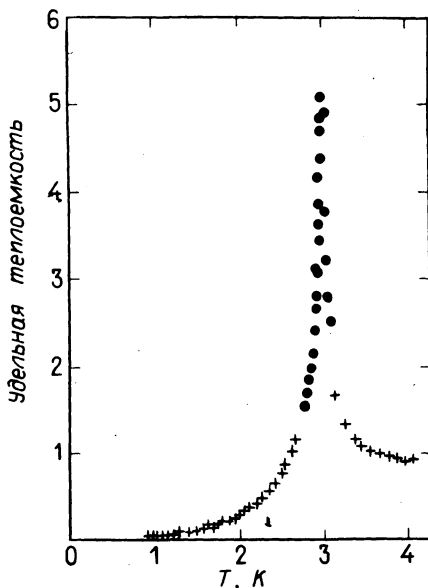


Рис. 4.3. Двумерная конденсация адсорбционной пленки.
 а — изотерма адсорбции Хе на графите и структура образующейся пленки Хе. Постоянные решетки пленки Хе равны постоянным решеткам подложки, умноженным на $\sqrt{3}$ (структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) [Suzanne J., Coulomb J.P., Bienfait M., Surf. Sci., 40, 414 (1973)];
 б — изотерма адсорбции криптона на KCl [Takaishi T., Mohri M., J.C.S. Faraday Trans. I, 68, 1921 (1972)].

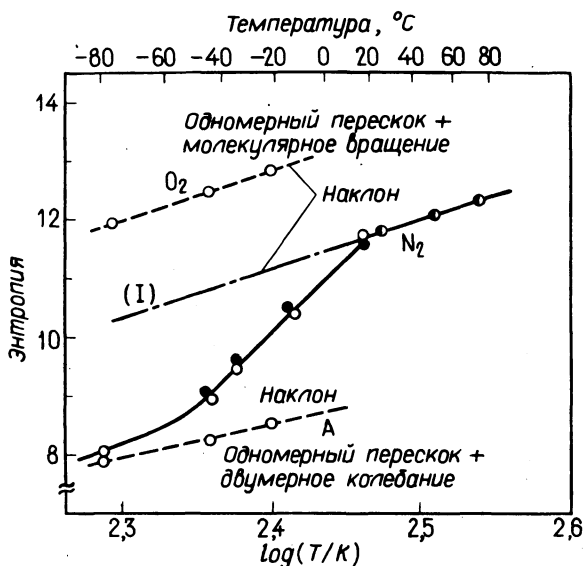


Р и с. 4.4. Удельная теплоемкость ^3He , адсорбированного на поверхности графита [Berz M., Vilches O.E., Dash J.G., Hickernell D.C., McLean E.O., Phys. Rev., A8, 1589 (1973)].

● и + данные, полученные в разных сериях измерений.

ная пленка со структурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$. Результаты измерения удельной теплоемкости такой пленки представлены на рис. 4.4. Положение пика на экспериментальной кривой соответствует фазовому переходу типа порядок – беспорядок в двумерной системе по теории Онзагера. Этот результат можно получить методами статистической физики. Теплоемкость при высоких температурах (правая ветвь кривой) соответствует теплоемкости свободного двумерного газа. Результаты изучения методом ЯМР движения ^3H в области перехода также говорят о том, что неподвижная пленка становится подвижной.

Для химиков особый интерес представляет изучение процессов адсорбции газов цеолитами, имеющими сложную структуру, построенную из различным образом упакованных алюмоокислородных и кремний-кислородных тетраэдров и содержащих чередующиеся связи типа



Р и с. 4.5. Температурная зависимость энтропии при адсорбции газов цеолитом $\text{Na}_5(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{40}$.

$-\text{O}-\overset{|}{\text{Al}}-\text{O}-\overset{|}{\text{Si}}-$. На рис. 4.5 показано изменение энтропии с температурой для газа, адсорбированного в структуре цеолита с входными окнами эллиптического сечения $7 \times 6 \text{ \AA}$. Температурная зависимость энтропии определяется поведением трех составляющих: двумерным колебанием во входном сечении канала (характеристические частоты колебаний ν_1 и ν_2), одномерным свободным перескоком вдоль оси канала и собственным вращением двухатомной молекулы (характеристическая вращательная температура θ_r). Этим составляющим соответствуют члены

$$R \ln [(kT/h\nu_1)(kT/h\nu_2)], \quad 1/2 R \ln(kT), \quad R \ln(T/\theta_r).$$

На рис. 4.5 показано их изменение с температурой. Характер собственных вращений O_2 можно определить также методом электронного парамагнитного резонанса. Вращения молекулы N_2 при температуре ниже 20°C прекращаются, что связано с большим значением Q этой молекулы. При большем числе компонентов анализ данных намного усложняется.

Важнейшая особенность физической адсорбции — возможность образования полимолекулярных адсорбционных слоев. Разработанная Брунауэром, Эмметом и Теллером теория образования таких слоев (ее часто называют методом БЭТ) непосредственно связывает описание процессов адсорбции с представлениями и методами статистической физики. Эта теория получила широкое распространение.

Рассмотрим поверхность твердого тела, имеющую N_s центров адсорбции. Предположим, что адсорбированные молекулы образуют i слоев, число частиц в которых характеризуется функцией распределения q_i . Поверхность находится в равновесии с газовой фазой, абсолютная термодинамическая активность молекул в которой равна λ . Задача состоит в том, чтобы установить зависимость функций распределения от числа центров адсорбции. Если принять, что q_1 — обычная одночастичная функция распределения, то для i -го слоя мы получим $q_1 q_2 \dots q_i$. Большая статистическая сумма для такой системы имеет следующий вид:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (\text{Функция распределения системы из } n \text{ частиц}) \cdot \lambda^n =$$

$$= 1 + q_1 \lambda + q_1 q_2 \lambda^2 + \dots + q_1 q_2 \dots q_i \lambda^i + \dots$$

Предполагая, что при данной температуре функции распределения аналогичны функциям распределения молекул в жидкости, т.е. в слоях с $i > 2$

$$q_2 = q_3 = \dots = q_i = \dots = q_L,$$

можно упростить предыдущее выражение до

$$1 + q_i \lambda (1 - q_L \lambda)^{-1}.$$

Считая все N_s центров независимыми, можно получить для большой статистической суммы выражение

$$\Xi = [(1 + q_1 \lambda - q_L \lambda)(1 - q_L \lambda)^{-1}]^{N_s}, \quad (4.6)$$

из которого, согласно известной формуле статистической физики, следует, что

$$N_{\text{адс}} = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi = N_s \frac{q_1 \lambda}{(1 - q_L \lambda)(1 + q_1 \lambda - q_L \lambda)} \quad (4.7)$$

для полного числа адсорбированных молекул N_s .

Найдем теперь связь между полным количеством адсорбированного газа v , количеством адсорбированного газа в монослое v_m , равновесным давлением газа P и давлением насыщенных паров P_s . Прежде всего введем новые переменные

$$q_L \lambda = x = P/P_s, \quad q_1/q_L = c. \quad (4.8)$$

Первое из уравнений имеет простой физический смысл. Если абсолютная активность при единичном давлении составляет λ_0 , то $\lambda = \lambda_0 P$. При равновесии между жидкостью и насыщенным паром

$$q_L^{-1} = \lambda(P_s) = \lambda_0 P_s.$$

Подставляя (4.8) в (4.7), получим уравнение БЭТ:

$$\frac{N_{\text{адс}}}{N_s} = \frac{v}{v_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}. \quad (4.9)$$

Обычно молекулы первого слоя связаны с поверхностью сильнее, чем молекулы второго слоя. Поэтому $q_1 > q_2$ и, следовательно, $c > 1$. Значения c лежат в области 10 – 200. Если записать уравнение (4.9) как

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{c v_m} x, \quad (4.10)$$

то мы получим выражение, левая часть которого, а именно в нее входят измеряемые величины, линейно зависит от x . Поэтому построив зависимость такого вида по экспериментальным данным, можно определить величину c и v_m по наклону прямой и по отрезку, отсекаемому от оси ординат, как это показано на рис. 4.6. В области $0,05 < x < 0,3$ экспериментальные значения совпадают с расчетными.

Таблица 4.1.

Площадь, занимаемая адсорбированными молекулами

	N_2	C_2H_6	Kr	Xe	Xe
$T, ^\circ C$	- 195	- 183	- 195	- 195	- 183
$\sigma, \text{ \AA}^2$	15,8	22,5	19,5	25	25,5

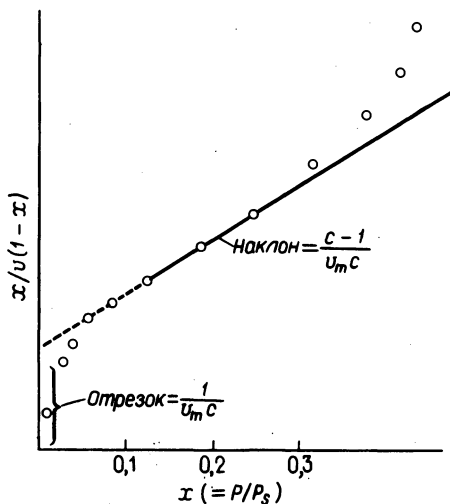


Рис. 4.6. Зависимость БЭТ. Расчетная прямая и экспериментальные данные (показаны кружочками).

Различия появляются в области низких и высоких давлений, что связано с высокой селективностью центров адсорбции в первом случае и сверхравновесной адсорбцией – во втором. Отклонения легко объясняются тем, что при выводе уравнения БЭТ предполагается, что рассматриваемая поверхность полностью однородна.

Величина v_m представляет собой число молекул, адсорбированных в монослое. Вводя величину σ , соответствующую площади, занимаемой адсорбированной молекулой, можно записать для поверхности твердого тела

$$A = \sigma v_m \cdot$$

Величины σ некоторых газов, обычно используемые при расчетах, приведены в табл. 4.1.

2. Хемосорбция

Химической адсорбцией, или хемосорбцией, называется адсорбция молекул на поверхности, сопровождающаяся образованием хими-

ческой связи. При этом возникает ряд особенностей, принципиально отличающих хемосорбцию от описанной в предыдущем разделе физической адсорбции. Хемосорбция играет важную роль в таких процессах, как коррозия, катализ и т.д. Однако очень часто оба процесса происходят одновременно.

Выше уже отмечалось, что теплота физической адсорбции составляет примерно 10 кДж/моль, что соответствует теплоте обычных физических процессов типа конденсации. Теплота химической адсорбции измеряется десятками или сотнями килоджоулей на моль. Таким образом, величина теплоты адсорбции может служить важной характеристикой процесса. Однако только по величине теплоты адсорбции нельзя однозначно разделить физическую и химическую адсорбцию, поскольку теплоты даже чисто химических реакций могут меняться в очень широких пределах.

В результате химической адсорбции, как и любой химической реакции, образуются новые связи, причем специфичность и избирательность их образования очень высоки. В табл. 4.2 показаны данные такого типа, полученные при изучении адсорбции различных газов при комнатной температуре на металлах (напыленные пленки). Буквой А в таблице обозначены комбинации, приводящие к химической адсорбции, а буквами НА — не приводящие к таковой. Из показанных в таблице данных следует, например, что азот адсорбируется на вольфраме и железе, но не адсорбируется на цинке или палладии и что адсорбция этилена, водорода и т.д. отличается высокой специфичностью. Естественно, данные таблицы относятся лишь к определенным условиям, при изменении которых ситуация может изменяться на противоположную.

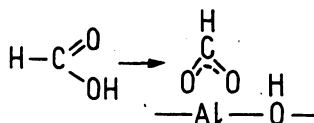
Как правило, газы легко хемосорбируются на поверхностях переходных (и родственных им) металлов. Однако, вообще говоря, проблема специфичности данного адсорбента к адсорбируемому газу пока не решена. Практическое и теоретическое значение зависимостей типа приведенных в табл. 4.2 велико, поскольку они определяют основные особенности катализа, электродных реакций и т.п. Наглядным примером тому может служить каталитическое гидрирование олефинов. Металлы, которые не хемосорбируют ни водород, ни олефины, не обладают и каталитическим действием (см. табл. 4.2).

Используя различные спектроскопические методы, описанные в предыдущей главе, можно получить ценную информацию о структуре адсорбционного слоя, характере образующихся связей и т.д. Напри-

Таблица 4.2. Адсорбция газов на поверхности различных металлов (А — адсорбируется при комнатной температуре, НА — не адсорбируется при комнатной температуре, НА — не адсорбируется)

Группа	Металлы	Газы						
		O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, (Re)	A	A	A	A	A	A	A
B ₁	Ni, (Co)	A	A	A	A	A	A	НА
B ₂	Rh, Pd, Pt, (Ir)	A	A	A	A	A	НА	НА
C	Al, Mn, Cu, Au	A	A	A	A	НА	НА	НА
D	K	A	A	НА	НА	НА	НА	НА
E	Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	A	НА	НА	НА	НА	НА	НА
F	Se, Te,	НА	НА	НА	НА	НА	НА	НА

мер, на рис. 4.7 представлен ИК-спектр молекул муравьиной кислоты, адсорбированных на оксиде алюминия. Сравняя этот спектр с ИК-спектром паров муравьиной кислоты, можно отметить, что молекула муравьиной кислоты в процессе адсорбции диссоциирует на форматион и протон с образованием следующей поверхностной структуры



На рис. 4.8 приведен спектр водорода, адсорбированного на поверх-

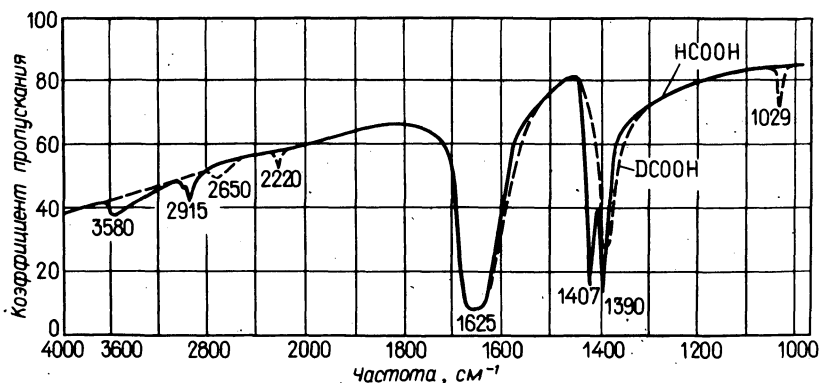


Рис. 4.7. ИК-спектр муравьиной кислоты, адсорбированной на γ -оксиде алюминия [Noto Y., Fukuda K., Onishi T., Tamaru K., *Trans Faraday Soc.*, 63, 2300, 3081 (1967)].

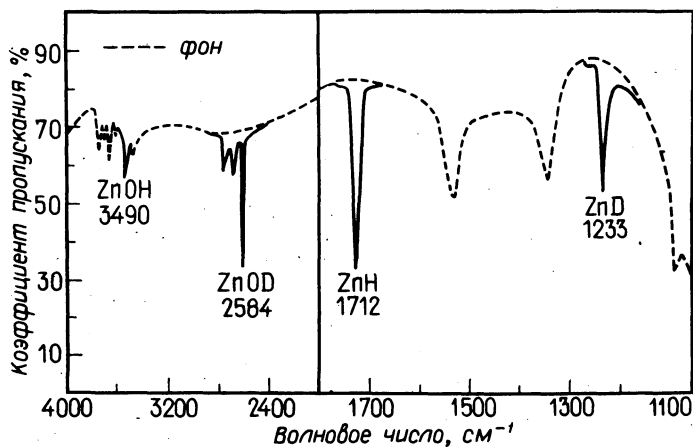
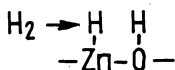


Рис. 4.8. ИК-спектр водорода, адсорбированного на оксиде цинка.

ности оксида цинка. Анализ спектра показывает, что при адсорбции происходит диссоциация молекулярного водорода с образованием новых связей $Zn - H$ и $O - H$:



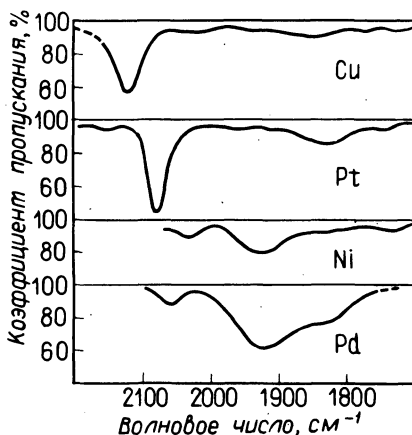
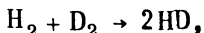
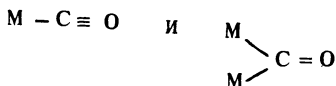


Рис. 4.9. ИК-спектр монооксида углерода, адсорбированного на поверхности различных металлов [Eischens R.P., Pliskin W.A., Adv. in Catalysis, 9, 662 (1957); 10, 1 (1958)].

(такая диссоциация способствует протеканию реакции



и ZnO можно считать "катализатором" реакции изотопного обмена водорода). На рис. 4.9 представлены ИК-спектры монооксида углерода, адсорбированного на различных металлах. Наличие в спектре полос в области 2100 и 1900 см^{-1} говорит об образовании линейных и мостиковых структур типа



соответственно. Очевидно, что анализ подобных спектров позволяет оценить особенности адсорбированного состояния молекулы и ее реакционную способность.

Большой интерес представляют зависимости характеристик адсорбционного слоя от температуры типа представленных на рис. 4.10 и 4.11. Так, тип спектральной кривой, полученной для аммиака, адсорбированного на поверхности (110) железа при 150 K , можно связать с характером молекулярных орбиталей аммиака. Анализ кривой, полученной при 350 K , показывает, что при этой температуре от адсорбированных молекул NH_3 отщепляются атомы водорода и образуются адсорбированные частицы NH_2 (на поверхности железа адсор-

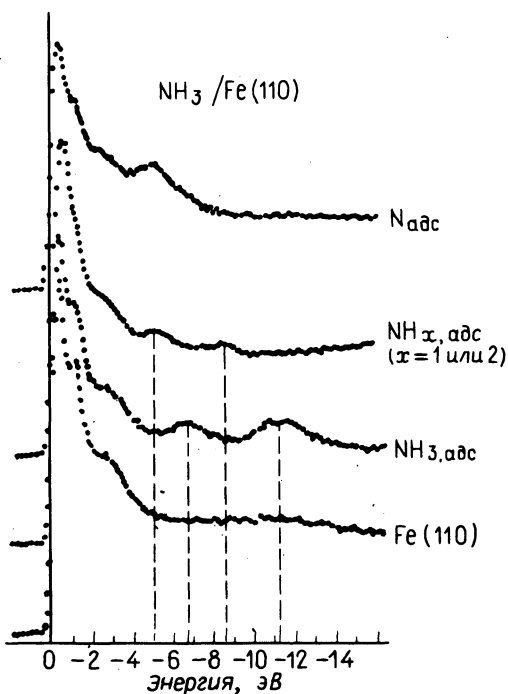


Рис. 4.10. Спектр фотоэлектронов аммиака, адсорбированного на поверхности (110) железа, $h\nu = 40,8$ эВ [Ertl G., Nitschke F., Weiss M., в печати].

бируют смесь D_2 и NH_3 и измеряют затем количество D_2 , перешедшего в молекулы аммиака). Кривая, полученная при 400 К, аналогична кривой адсорбции азота. Следовательно, при указанной температуре от хемосорбированных молекул NH_3 отщепляются все атомы водорода. На рис. 4.11 приведены спектр фотоэлектронов близкого по структуре соединения PF_3 , адсорбированного на той же поверхности (110) железа, и спектр $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$. Сопоставление спектров позволяет сделать важные выводы о сходстве связывающих молекулярных орбиталей в этих соединениях и об отсутствии диссоциации при адсорбции молекулы $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$. На рис. 4.12 показана схема образования связей при хемосорбции молекулы монооксида углерода на поверхности переходного металла. При разработке механизма образования связи учитывались как результаты теоретических расчетов, так и экспериментальные данные, полученные методом вакуумной электронной УФ-спектроскопии. Предполагается, что связь образуется в ре-

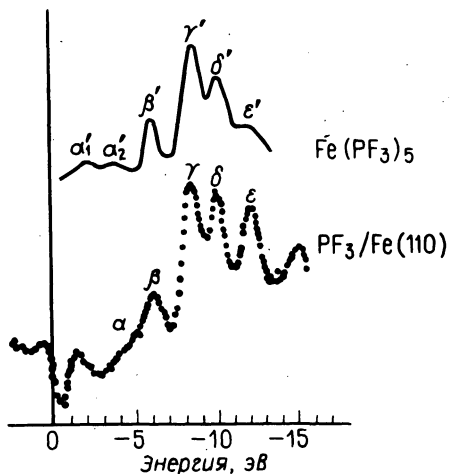


Рис. 4.11. Спектр фотоэлектронов (от источника HeI с $h\nu = 21,2$ эВ) PF_3 , адсорбированного на поверхности (110) железа, и спектр $\text{Fe}(\text{PF}_3)_5$ [Ertl G., Kupfers J., Nitschke F., Weiss M., Chem. Phys. Letters, 52, 309 (1977)].

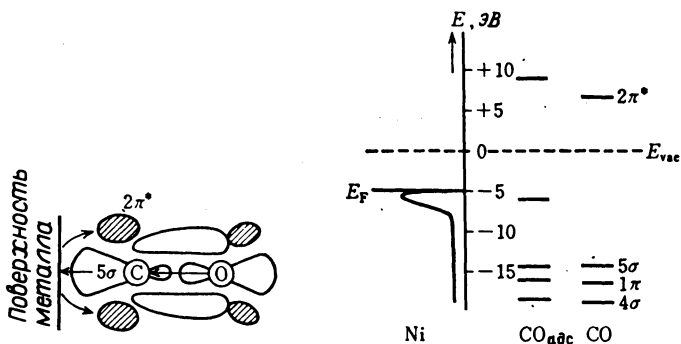


Рис. 4.12. Механизм образования связи при хемосорбции молекул CO на поверхности переходного металла. [Blyholder G., J. Phys. Chem., 68, 2772 (1964); Doyen C., Ertl G., Surf. Sci., 43, 197 (1974)].

зультате перекрывания 5σ -молекулярной орбитали, на которой находится пара электронов, с вакантной орбиталью металла (σ -связь), а также вследствие обратного перехода электронов с заполненной

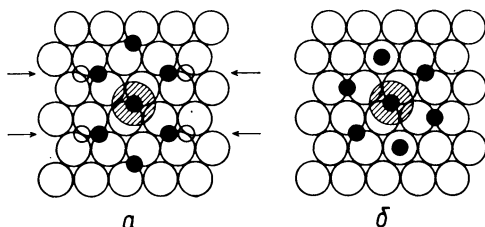


Рис. 4.13. Молекулы CO, адсорбированные на поверхности (111) никеля ($a - 0,33 < \theta < 0,5$; $b - \theta = 0,57$, насыщение) [Conrad H., Ertl G., Kuppers J., Latta E.E., Surf. Sci., 64, 393 (1977)].

d π -орбитали металла на вакантную $2\pi^*$ -разрыхляющую орбиталь CO (дативная π -связь). Результаты анализа, проведенного методом ДМЭ, свидетельствуют, что молекулы монооксида углерода, адсорбируясь на палладии, никеле и т.п., образуют плотноупакованный слой (рис. 4.13).

В табл. 4.3 приведены результаты определения теплоты адсорбции CO на различных металлах и различных кристаллографических плоскостях одного и того же металла, а в табл. 4.4 даны теплоты адсорбции H_2 на различных кристаллографических плоскостях вольфрама.

Хотя полученные величины достаточно близки, это не означает, что наблюдаемыми различиями можно пренебречь, поскольку даже незначительные отличия в теплотах могут сильно влиять на реакционные характеристики (скорость адсорбции, скорость реакций на поверхности). Например, разность в энергии активации порядка 10 кДж/моль может оказать большое влияние на кинетику процесса.

Приведенные выше данные характеризуют теплоту адсорбции в начальный период; в процессе адсорбции степень заполнения обычно

Таблица 4.3. Теплоты адсорбции (кДж/моль) CO на различных кристаллографических поверхностях

Металл	(111)	(100)	(110)	(210)	(211)	(311)
Ni	111	126	126			
Cu	50	56			61	
Pd	142	153	167	146		149

Таблица 4.4. Теплота адсорбции (кДж/моль) N_2 на различных кристаллографических поверхностях вольфрама

Поверхность	(110)	(100)	(211)	(111)	(013)	(122)	(123)	(144)
$E_{\text{адс}}$	138	146	167	153	138	153	163	142

возрастает и вероятность последующей адсорбции сталкивающихся с поверхностью молекул уменьшается, что приводит также к уменьшению теплоты адсорбции (например, в результате взаимодействия адсорбированных на поверхности диполей и т.д.). На рис. 4.14 представлена зависимость частоты валентных колебаний связи С – О в молекуле СО, адсорбированной на поверхности (100) палладия, от степени заполнения поверхности.

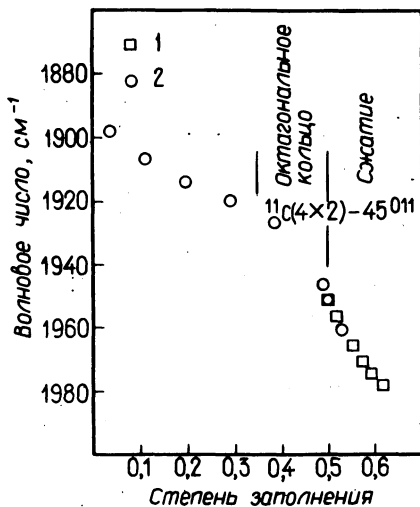


Рис. 4.14. Зависимость частоты валентных колебаний молекул СО, адсорбированных на поверхности (100) палладия, от степени заполнения поверхности [Bradshaw A.M., Hoffman M., Surf. Sci., 72, 513 (1978)].

Данные получены: 1 — методом ДМЭ; 2 — методом ИК-спектроскопии.

Изменение теплоты адсорбции в ходе процесса сопровождается изменением изотерм адсорбции. Широко используемое уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра выведено в предположении об отсутствии зависимости между теплотой адсорбции и степенью заполнения поверхности, т.е. оно описывает лишь мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности с постоянной теплотой адсорбции. Скорости адсорбции $r_{\text{адс}}$ и десорбции $r_{\text{дес}}$ можно рассчитать с помощью следующих выражений:

$$r_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} P (1 - \theta),$$

$$r_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta$$

где θ — степень заполнения поверхности, P — давление, а $k_{\text{адс}}$ и $k_{\text{дес}}$ — некоторые константы, не зависящие от величины θ . При адсорбционном равновесии $r_{\text{адс}} = r_{\text{дес}}$ и, следовательно,

$$\theta = bP / (1 + bP)$$

или

$$\theta / (1 - \theta) = bP,$$

где новая переменная равна

$$b = k_{\text{адс}} / k_{\text{дес}} = b_0 e^{+Q_{\text{адс}} / RT}$$

(Q — теплота адсорбции).

При адсорбции на поверхности нескольких газов (А, В и С)

$$\theta_A = b_A P_A / (1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C).$$

Рассматривая диссоциативную адсорбцию, необходимо учитывать что молекула занимает (а при десорбции освобождает) сразу два центра:

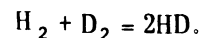
$$r_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} P (1 - \theta)^2,$$

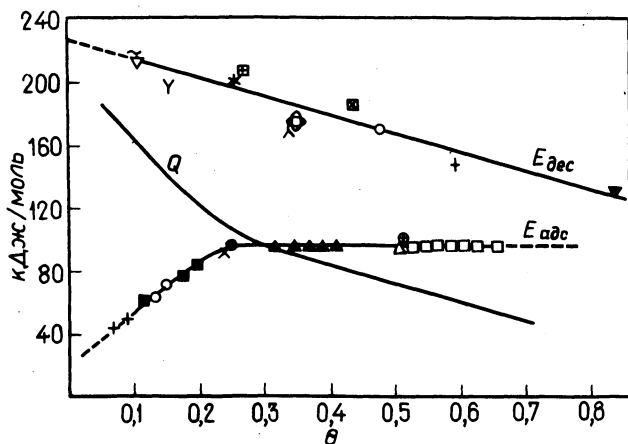
$$r_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta^2$$

и

$$\theta = \sqrt{bP} / (1 + \sqrt{bP}).$$

Это уравнение пригодно для описания адсорбции водорода на поверхности германия и описывает кинетику реакции





Адсорбция

+	23,9 — 64,9 °С
○	64,9 — 112,4
■	112,4 — 179,4
×	112,4 — 163,9
●	163,9 — 179,4
▲	163,9 — 233,3
⊕	212,1 — 233,3
□	212,1 — 256,4
△	233,3 — 256,4

Первая серия опытов

○	279,7 — 314,1 °С
∧	314,1 — 340,1
⊞	340,1 — 388,2
▽	388,2 — 445,4

Вторая серия опытов

▽	206,9 — 251,6 °С
+	252,7 — 279,1
⊞	279,1 — 309,7
⊕	309,7 — 342,5
*	342,5 — 381,5
Y	381,5 — 426,5
~	426,5 — 490,9

Десорбция

Рис. 4.15. Энергия активации, теплота адсорбции и количество азота, адсорбированного на железном катализаторе синтеза аммиака (промотор Al_2O_3) [Scholten J.J., Zwietering P., Trans. Faraday Soc., 53, 1363 (1957); 55, 2166 (1959)].

На рис. 4.15 представлены экспериментальные кривые (зависимость теплоты адсорбции и энергии активации от количества адсорбированного вещества), полученные для адсорбции азота на поверхности железосодержащего катализатора синтеза аммиака. В полученных кривых можно выявить два участка, на каждом из которых теплота

адсорбции линейно уменьшается с увеличением степени заполнения поверхности:

$$Q_{\text{адс}} = Q_0(1 - \alpha\theta).$$

Подставляя $Q_{\text{адс}}$ в уравнение изотермы Ленгмюра, получим

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = b_0 e^{Q_0(1 - \alpha\theta)/RT} P$$

и

$$\ln \frac{\theta}{1 - \theta} = \ln b_0 + \frac{Q_0(1 - \alpha\theta)}{RT} + \ln P.$$

Функция $\ln[\theta/(1 - \theta)]$ в среднем интервале заполнения меняется срав-

нительно слабо (исключение составляют области вблизи θ , равных нулю и единице), поэтому изменением данной функции можно пренебречь и упростить приведенное выше уравнение:

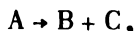
$$\theta = (RT/Q_0\alpha) \ln RP,$$

где B — постоянная величина. Полученное выражение называется уравнением изотермы адсорбции Темкина.

Считая приближенно, что теплота адсорбции меняется по закону $Q_0 - a \ln \theta$, мы получим так называемое уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха:

$$\theta \approx AP^{1/n}.$$

Известно много модификаций уравнения изотермы адсорбции, связывающего давление и количество адсорбированного вещества в различных конкретных системах. Если, например, скорость каталитической реакции пропорциональна количеству адсорбированных реагентов, то можно вывести кинетическое уравнение, соответствующее уравнению изотермы адсорбции. Рассмотрим реакцию



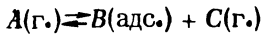
полная система уравнений для которой имеет следующий вид:

- 1) $A(\text{г}) \rightleftharpoons A(\text{адс}),$
- 2) $A(\text{адс}) \rightleftharpoons B(\text{адс}) + C(\text{адс}),$
- 3) $B(\text{адс}) \rightleftharpoons B(\text{г}),$
- 4) $C(\text{адс}) \rightleftharpoons C(\text{г}),$

индексы (г) и (адс.) показывают, что молекулы находятся в газовой фазе и в адсорбированном состоянии соответственно. Если скорость реакции определяется стадией (2), то, используя уравнение Ленгмюра, получаем

$$R = k\theta_A = \frac{kb_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B + b_C P_C}$$

Если же определяющей является стадия (3), то адсорбционное равновесие между В(адс.) и В(г.) не имеет места, реакция



практически протекает равновесно и зависимость В(адс.) от отношения P_A/P_C определяется следующим уравнением:

$$R = k'\theta_B = \frac{k'b'_B(P_A/P_C)}{1 + b_A P_A + b'_B(P_A/P_C) + b_C P_C}$$

Чтобы упростить полученное уравнение, в знаменателе полученной дроби оставляют лишь наиболее значащие члены. В тех случаях, когда b и k зависят от θ , уравнение значительно усложняется.

Б. Адсорбция в жидкостях

Если в жидкости диспергирована другая фаза, то в такой системе могут существовать фазовые границы различного типа: газовое включение — жидкость, капля — жидкость (для несмешивающихся жидкостей), твердое тело — жидкость. На разных границах раздела адсорбция, естественно, имеет различный характер. Для некоторых систем такого типа можно получить уравнение изотермы адсорбции, а для других (типа эмульсий и суспензий) следует рассматривать условия стабилизации.

1. Адсорбция на границах раздела газовый пузырь — жидкость и капля — жидкость

Для получения изотермы адсорбции на границах раздела газовый пузырь — жидкость и капля — жидкость можно воспользоваться термодинамическим уравнением адсорбции Гиббса

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_{p, T}, \quad (4.11)$$

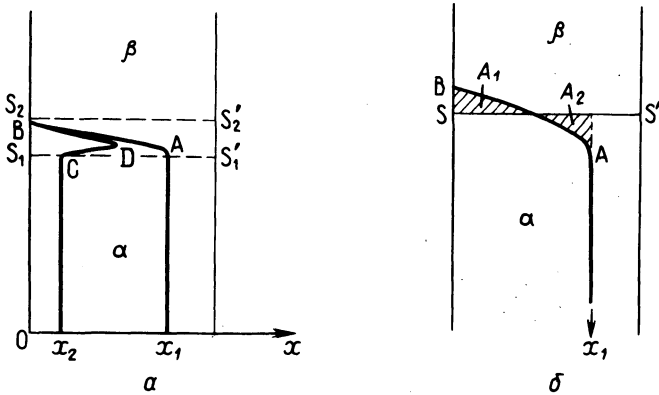


Рис. 4.16. Примеры применения к реальным поверхностям раздела уравнения адсорбции Гиббса.

a — произвольное положение границ $S_1 S_1'$ и $S_2 S_2'$; *б* — увеличенное изображение граничной области SS' выбрано так, чтобы площадь A_1 была равна площади A_2 .

где Γ — количество адсорбированного вещества (строго говоря, это избыточная концентрация на границе раздела, измеряемая в единицах моль/см²), γ — поверхностное натяжение (удельная свободная поверхностная энергия на межфазной границе), a — активность растворенного вещества. При малых концентрациях растворенного вещества активность a можно заменить на мольную концентрацию C . Уравнение (4.11) описывает самый общий случай с границей произвольного типа. Для описания систем с твердой поверхностью оно неудобно, так как для них трудно определить точно величину γ .

Используем уравнение Гиббса для двух объемных фаз α и β , где фаза α — раствор. Предположим, что концентрации растворенного вещества и растворителя (точнее, их активности) в фазе α изменяются вдоль оси Ox по закону, показанному на рис. 4.16, *a*. Ось Ox направлена вдоль границы фаз. Концентрация растворителя в фазе α определяется кривой $x_1 AB$, резко спадающей на границе. Концентрация растворенного вещества, которая при наличии адсорбции увеличивается на границе, определяется кривой $x_2 CDB$. Если это вещество не растворяется (или слабо растворяется) в фазе β , его распределение в этой фазе можно не учитывать. Из рис. 4.16, *a* следует, что участок, ограниченный $S_1 S_1'$ и $S_2 S_2'$, представляет со-

бой пограничную фазу. Вводя величину A (площадь сечения $S_1 S_1'$ или $S_2 S_2'$), можно определить поверхностные концентрации n_1^σ/A и n_2^σ/A (n_1^σ и n_2^σ — число молей растворителя и растворенного вещества в пограничной фазе), которые соответствуют Γ_1 и Γ_2 . Рассмотрим теперь термодинамику пограничной фазы, обозначая характеризующие ее величины дополнительным индексом σ . Основное термодинамическое уравнение для рассматриваемой системы имеет следующий вид:

$$dG^\sigma = V^\sigma dP - S^\sigma dT + \gamma dA + \mu_1 dn_1^\sigma + \mu_2 dn_2^\sigma, \quad (4.12)$$

где член γdA характеризует увеличение свободной энергии, связанное с наличием пограничной фазы. Температура, давление и химический потенциал μ относятся ко всей системе в целом и поэтому не имеют индекса σ . При постоянных температуре и давлении

$$dG^\sigma = \gamma dA + \mu_1 dn_1^\sigma + \mu_2 dn_2^\sigma, \quad (4.13)$$

G^σ представляет собой линейную и однородную функцию переменных $\gamma, A, \mu_1, n_1^\sigma, \mu_2, n_2^\sigma$. Применяя принцип Эйлера, получаем выражение

$$G^\sigma = \gamma A + \mu_1 n_1^\sigma + \mu_2 n_2^\sigma, \quad (4.14)$$

полный дифференциал которого

$$dG^\sigma = \gamma dA + A d\gamma + \mu_1 dn_1^\sigma + n_1^\sigma d\mu_1 + \mu_2 dn_2^\sigma + n_2^\sigma d\mu_2. \quad (4.15)$$

Вычтем из (4.15) уравнение (4.13):

$$A d\gamma + n_1^\sigma d\mu_1 + n_2^\sigma d\mu_2 = 0, \quad (4.16)$$

а затем разделим на A_1 :

$$d\gamma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0. \quad (4.17)$$

Поскольку $S_1 S_1'$ выбирается произвольно, условие $\Gamma_1 = 0$ определяет поверхность SS' . Как следует из рис. 4.16, б, линия SS' должна разделить пограничную область так, чтобы площадь A_1 равнялась площади A_2 . Если растворенное вещество не растворяется в фазе β , то для $S_2 S_2'$ аналогичного соотношения не существует, поэтому необходимо учитывать наличие растворенного вещества и в фазе β . Из уравнения (4.17) следует

$$d\gamma = -\Gamma_2^{-1} d\mu_2, \quad (4.18)$$

где Γ_2^{-1} — значение Γ_2 при $\Gamma_1 = 0$, называемое избыточной поверхностной концентрацией. По физическому смыслу эта величина соответ-

ствует количеству адсорбированного вещества. Далее, если опустить индекс 2, (4.18) переходит в

$$d\gamma = -\Gamma d\mu. \quad (4.18')$$

Химический потенциал связан с активностью a уравнением

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a, \quad (4.19)$$

где μ^\ominus — химический потенциал стандартного состояния (состояние с $a = 1$). Проведем дифференцирование этого уравнения:

$$d\mu = RT d \ln a. \quad (4.19')$$

Подставляя найденное соотношение в (4.18), мы получим искомое уравнение адсорбции Гиббса (4.11). При низких концентрациях

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_{p, T} = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_{p, T}. \quad (4.20)$$

Для границ раздела газ — жидкость и жидкость — жидкость можно экспериментально определить зависимость поверхностного натяжения (или межфазного натяжения) от концентрации. Например, зависимость $d\gamma/dC$ для границы раздела системы водный раствор неорганического электролита — газ имеет вид прямой с очень небольшим наклоном (рис. 4.17, а), а для границы системы водный раствор полярного органического соединения — газ имеет вид кривой со значительным отрицательным наклоном (рис. 4.17, б, в). Первый процесс, соответствующий отрицательным значениям Γ , называют отрицательной адсорбцией. Вещества, которым при малых концентрациях соответствуют большие значения Γ (как на рис. 4.17, в), называют поверхностно-активными. В этом случае при концентрациях, превышающих определенную величину (так называемую критическую концентрацию мицеллообразования, ККМ, о которой мы будем говорить в разд. 2 гл. 6), γ остается почти постоянной. Если рассматриваются растворы ионных поверхностно-активных веществ с неорганическими солями, в уравнения (4.11) и (4.20) перед членом RT вводят коэффициент, близкий к 2. Для классического поверхностно-активного агента (водный раствор додецилсульфата натрия с 0,1 M NaCl) кривая $\gamma - \log C$ при низких концентрациях ($2 \cdot 10^{-4} \sim 10^{-3}$ M) обращается в прямую с наклоном $\Delta\gamma/\Delta \log C = -24$ мН/м. Рассчитывая Γ по уравнению (4.20), полу-

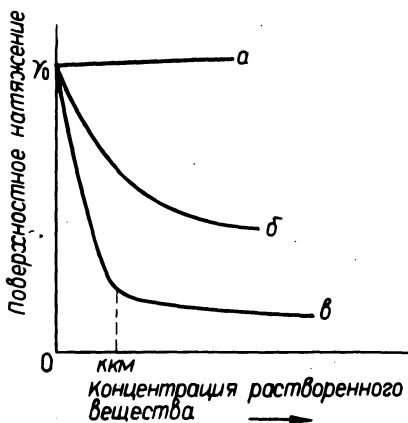


Рис. 4.17. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации растворенного вещества.

а — неорганический электролит, *б* — полярное органическое соединение, *в* — поверхностно-активное вещество; ККМ₁ — критическая концентрация мицеллообразования.

чаем $\Gamma = 4,4 \cdot 10^{-10}$ моль/см². Площадь, занимаемая одной молекулой, соответствует $1/\Gamma$, что дает примерно 38 \AA^2 на молекулу, и это значение хорошо согласуется с другими данными, характеризующими размер молекул.

2. Адсорбция на поверхности раздела твердое тело — жидкость

Адсорбция на границе раздела твердое тело — жидкость играет очень важную роль в гетерофазных процессах, и мы кратко рассмотрим характерные черты процессов этого типа.

Количество вещества, адсорбируемого из раствора поверхностью твердого тела, измеряют по разности концентраций растворенного вещества до начала и после проведения адсорбции. Найденное количество адсорбированного вещества далее пересчитывают либо на единицу массы адсорбента, либо на единицу его поверхности и получают так называемое кажущееся количество адсорбированного вещества ($\Gamma_{\text{каж}}$) или, более строго, избыточную поверхностную концентрацию. Лишь в тех случаях, когда концентрация растворенного вещества мала и растворитель совершенно не адсорбируется, $\Gamma_{\text{каж}}$ точно соответ-

ствуется количеству адсорбированного вещества. В тех же случаях, когда концентрация раствора высока и растворитель адсорбируется на той же поверхности, $\Gamma_{\text{каж}}$ может соответствовать отрицательной адсорбции. В качестве примера на рис. 4.18 показана величина $\Gamma_{\text{каж}}$, соответствующая изотерме адсорбции бензола углем (из двухкомпонентного раствора бензол — этанол) во всей области концентраций (мольная доля бензола равна 0 — 1). При концентрации бензола порядка 0,8 — 1 мольных долей наблюдается отрицательная адсорбция.

В результате встает вопрос: как определить абсолютное количество адсорбированного вещества ($\Gamma_{\text{адс}}$) при наличии растворителя?

$\Gamma_{\text{адс}}$ не может быть отрицательной величиной при любых видах взаимодействия растворителя и растворенного вещества с адсорбирующей поверхностью. Обычно $\Gamma_{\text{адс}}$ находят следующим методом. Обозначим параметры, относящиеся к растворителю и растворенному веществу, индексами 1 и 2 соответственно. Предположим, что n_1 и n_2 — число молей компонентов раствора в состоянии адсорбционного равновесия, n_1^σ и n_2^σ — число молей адсорбированных компонентов в расчете на 1 г адсорбента. Обозначим m — общую массу адсорбента (измеренную в граммах), n_0 — общее число молей в системе, x_{10} — начальную мольную долю растворителя и x_1 — мольную долю растворителя в условиях установившегося адсорбционного равновесия и запишем два

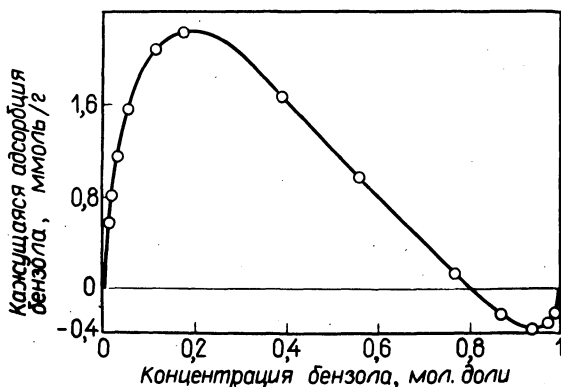


Рис. 4.18. Кажущаяся адсорбция бензола активным углем из двухкомпонентного раствора бензол-этанол.

следующих уравнения:

$$x_{10} - x_1 = \frac{n_1 + mn_1^\sigma}{n_0} - \frac{n_1}{n_1 + n_2} \equiv \Delta x_1, \quad (4.21)$$

$$n_0 = (n_1 + n_2) + m(n_1^\sigma + n_2^\sigma), \quad (4.22)$$

из которых следует, что

$$\frac{n_0 \Delta x_1}{m} = n_1^\sigma (1 - x_1) + n_2^\sigma x_1 \quad (4.23)$$

и

$$\frac{n_0 \Delta x_1}{m} = n_1^\sigma x_2 + n_2^\sigma x_1. \quad (4.23)$$

На поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой, состоящий из молекул растворителя и растворенного вещества. Обозначим n_{1m}^σ и n_{2m}^σ количество адсорбированных компонентов, приходящихся на 1 г адсорбента при насыщении. Предполагая, что оба вещества образуют насыщенный монослой, можно записать условие

$$n_1^\sigma / n_{1m}^\sigma + n_2^\sigma / n_{2m}^\sigma = 1. \quad (4.24)$$

Величины n_{1m}^σ и n_{2m}^σ можно рассчитать, зная площадки адсорбированных молекул растворенного вещества и растворителя и удельную поверхность адсорбента. Величины Δx_1 , x_1 можно определить опытным путем и, используя их, найти из уравнений (4.23) и (4.24) значения n_1^σ и n_2^σ , соответствующие $\Gamma_{\text{адс}}$ для растворителя и растворенного вещества. На рис. 4.19 в качестве примера приведены величины $\Gamma_{\text{адс}}$, полученные таким методом для рассмотренной выше адсорбции двухкомпонентной системы этанол — бензол.

Следует отметить еще одну особенность, отличающую адсорбцию в системе жидкость — твердое тело. Взаимное сродство растворителя и растворенного вещества может сложным образом влиять на количество адсорбируемого вещества. Обозначим A_{12} сродство растворителя и растворенного вещества и A_{s2} сродство адсорбента и растворенного вещества. При $A_{12} > A_{s2}$ часть растворенного вещества задерживается в растворе и количество адсорбируемого вещества уменьшается. В противном случае, при $A_{12} < A_{s2}$, это количество воз-

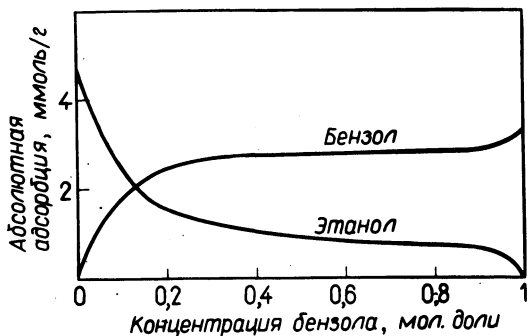


Рис. 4.19. Абсолютная адсорбция компонентов активным углем из двухкомпонентного раствора бензол – этанол.

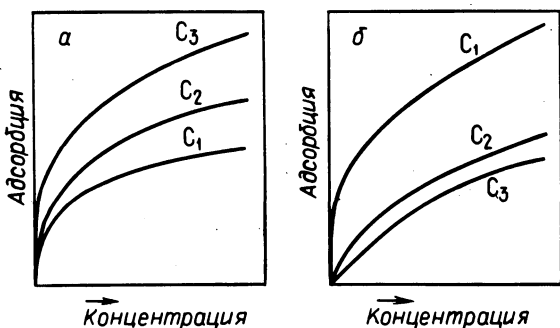


Рис. 4.20. Зависимость адсорбции от вида растворителя и адсорбента.
 а – изотерма адсорбции активным углем из водного раствора; б – изотерма адсорбции силикагелем из раствора в толуоле.

растает. В качестве иллюстрации на рис. 4.20 представлены изотермы адсорбции трех различных жирных кислот (уксусной $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$, пропионовой $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ и масляной $\text{C}_4\text{H}_7\text{COOH}$) активным углем из водного раствора и силикагелем из раствора в толуоле. Последовательность расположения изотерм, полученных для различных адсорбентов, как следует из рисунка, существенно различается.

3. Изотермы адсорбции для поверхности раздела твердое тело — жидкость

Изотермы адсорбции для поверхности раздела твердое тело — жидкость имеют различную форму, и основным в этом случае является уравнение адсорбции Ленгмюра, рассмотренное ранее (см. разд. А, 2),

$$\Gamma = a\Gamma_m C / (1 + aC), \quad (4.25)$$

в котором концентрация C заменена на давление газа. Если Γ_m — количество адсорбированного вещества при насыщении, a — постоянная, связанная с теплотой адсорбции ΔH_a соотношением

$$a = K \exp(-\Delta H_a / RT) \quad (K — постоянная), \quad (4.26)$$

то, подставляя это выражение в (4.25), для конкретных условий на границе раздела мы получим соответствующую изотерму. Например, для активного угля, силикагеля и других пористых адсорбентов получается уравнение изотермы адсорбции Фрейндлиха

$$\Gamma = b C^{1/n} \quad (b, n — постоянные), \quad (4.27)$$

хорошо описывающее наблюдаемые закономерности. Величины a и Γ , входящие в это уравнение, можно рассматривать как усредненные, полученные из нескольких уравнений Ленгмюра. Это означает, что уравнение (4.27) описывает адсорбцию на неоднородной поверхности. Ниже мы рассмотрим аналогичную ситуацию, возникающую при адсорбции поверхностно-активных веществ (см. рис. 4.23).

Адсорбция на границе раздела твердой и жидкой фаз может происходить в системах самых различных типов. Растворителями при этом могут служить вода или неводные растворители, адсорбент может иметь полярную или неполярную поверхность, растворенное вещество может быть электролитом, неэлектролитом, полимерным соединением и т.д. Описать и даже просто перечислить все возможные при этом комбинации практически невозможно. Далее мы очень кратко рассмотрим две характерные системы: водный раствор неорганического электролита (т.е. неорганических ионов) и раствор поверхностно-активных веществ. Кроме того, в разд. 4 гл. 6 мы обсудим некоторые вопросы поведения водных и неводных растворов макромолекул.

4. Адсорбция неорганических ионов из водного раствора

Материал этого раздела тесно связан с проблемой электрических явлений на межфазных границах, поэтому читателям полезно предварительно ознакомиться с разд. 3 гл. 6.

Поверхность твердого тела в водных растворах часто обладает электрическим зарядом, что приводит к образованию в прилегающей к поверхности области двойного электрического слоя. Способность такой поверхности адсорбировать ионы из раствора, естественно, в значительной степени определяется зарядом ионов и их видом. Ионы удобно подразделять на следующие три группы.

1. Поверхностно-неактивные ионы не обладают химическим сродством к поверхности и взаимодействуют с ней лишь электростатически. Примером могут служить ионы щелочных металлов, взаимодействующие с отрицательно заряженной поверхностью.

2. Поверхностно-активные ионы. Ионы обладают определенным химическим сродством к поверхности. Это ионы поверхностно-активных веществ, широко используемых в быту, и ионы металлов, взаимодействующие с оксидной поверхностью. О ионах этой группы мы будем говорить подробнее в следующем разделе.

3. Потенциалопределяющие ионы. Примером ионов этого типа могут служить ионы, образующие решетку и находящиеся на поверхности ионных кристаллов (Ag^+ и I^- в частицах иодида серебра), или ионы H^+ и OH^- , взаимодействующие с оксидной поверхностью. Ионы этого типа подробно рассматриваются в разд. 3 гл. 6.

Поверхностно-неактивные ионы при сравнительно низких концентрациях могут притягиваться к поверхности под действием электростатических сил и частично диффундировать внутрь двойного электрического слоя, не меняя потенциал неподвижного слоя ψ_δ (потенциал Штерна).

Поверхностно-активные ионы могут адсорбироваться под действием как электростатических, так и химических сил. В последнем случае при проникновении таких ионов в двойной электрический слой величина ψ_δ меняется. С увеличением адсорбции знак заряда неподвижного слоя изменяется. Адсорбция анионов такого типа рассчитывается по уравнению

$$\Gamma_+ = 2a_+ C \exp \left\{ \frac{-z_+ e (\psi_\delta + \phi_+)}{kT} \right\}, \quad (4.28)$$

где a_+ — радиус аниона, C — равновесная концентрация, ϕ_+ — потен-

циал хемосорбции анионов.

Присутствие потенциалопределяющих ионов в растворе в малых концентрациях меняет величину поверхностного потенциала ψ_0 , но при этом не ясно, адсорбируются ли эти ионы на поверхности кристалла. Поскольку величина адсорбции определяется концентрацией (а в концентрированных растворах активностью) этих ионов в растворе, то потенциал поверхности ψ_0 в процессе адсорбции меняется согласно уравнению Нернста

$$\psi_0 = (RT/ZF) \ln (C_{M^+} / C_{M^+0}), \quad (4.29)$$

где C_{M^+} – равновесная концентрация потенциалопределяющих ионов, Z – заряд иона, C_{M^+0} – концентрация ионов при нулевом потенциале поверхности (КНП).

Поясним вышеизложенное на конкретном примере взаимодействия гидроксида марганца (II) $MnO \cdot xH_2O$ с потенциалопределяющими ионами H^+ и OH^- . Величину КНП для водного раствора можно определить экспериментально, ее водородный показатель равен 1,8 ($-\log C_{H^+0} = 1,8$). На рис. 4.21 представлены экспериментально

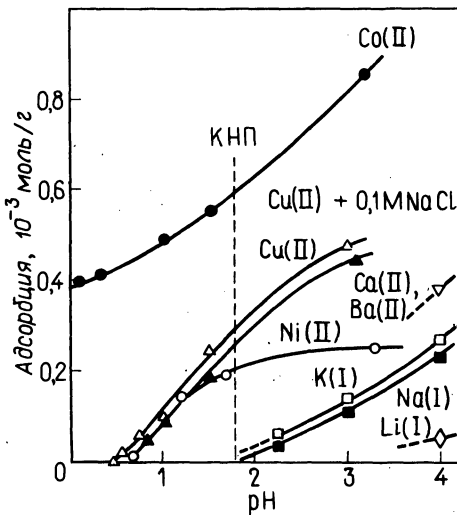


Рис. 4.21. Зависимость адсорбции гидроксидом марганца $MnO \cdot xH_2O$ ионов ряда металлов от величины pH (25°C) [Murray D.Z., Healy T.W., Fuerstenau D.W., "Adsorption from Aqueous Solution" [(W.Z. Weber, Zr. and E. Matijevic eds), Am. Chem. Soc., 1968].

полученные кривые адсорбции ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} гидроксидом марганца. Ионы Na^+ и K^+ почти не адсорбируются, поскольку КНП для них очень велика (частицы заряжены отрицательно), адсорбция под действием электростатических сил не происходит. Почти такая же картина наблюдается и для ионов Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , однако при одинаковых значениях pH величина адсорбции двухзарядных ионов несколько больше, что связано с влиянием электростатических сил. Адсорбция ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} начинается в области левее КНП (заряд частиц положителен), и обусловлена она действием не только электростатических, но и химических сил. Адсорбция ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} начинается с pH 0,5, когда электростатическое отталкивание и химическое адсорбционное взаимодействие уравниваются. Определяя по уравнению (4.28) величину φ_+ , мы получим φ_+ , равный -80 мВ, или $-7,95$ кДж/моль. Для ионов Cu^{2+} присутствие в системе $0,1$ M NaCl оказывает заметное влияние на процесс хемосорбции. Наибольший интерес представляют кривые адсорбции иона Co^{2+} . Чтобы электронейтральность раствора сохранялась, в процессе адсорбции ионы водорода не должны переходить в раствор. Однако эксперименты показывают, что в ходе адсорбции pH раствора уменьшается. Поскольку одновременная адсорбция катиона и аниона в данном случае невозможна, то ионный обмен должен сопровождаться переходом H^+ в раствор.

5. Адсорбция ионогенных поверхностно-активных веществ из водного раствора

Адсорбционные состояния ионогенных поверхностно-активных веществ в основном определяются полярностью адсорбента. Например, активные молекулы (ионы), адсорбированные на полярной и неполярной поверхности, имеют противоположную ориентацию (см. разд. 5 гл. 6, рис. 6.23). В водном растворе адсорбция ионных поверхностно-активных веществ на полярной поверхности определяется, естественно, знаком заряда поверхности.

Рассмотрим, например, оксидную поверхность типа поверхности γ -оксида алюминия. Такая поверхность в водном растворе с $\text{pH} \geq 8$ заряжена отрицательно, поэтому на ней адсорбируются почти исключительно катионогенные поверхностно-активные вещества. Модель адсорбции различных поверхностно-активных веществ на заряженной поверхности показана на рис. 4.22. Вначале благодаря воздействию электростатических сил на поверхности образуется мономолекулярный слой катионогенного поверхностно-активного вещества (рис. 4.22, б),

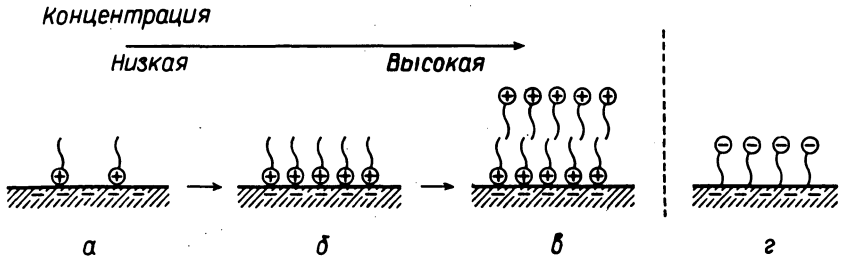


Рис. 4.22. Адсорбция катионогенного поверхностно-активного вещества на отрицательно заряженной поверхности адсорбента. Модель адсорбции катионогенного (а – в) и анионогенного (г) поверхностноактивных веществ.

затем гидрофобное взаимодействие в системе приводит к формированию второго слоя (рис. 4.22, в). Поэтому изотермы адсорбции поверхностно-активных веществ ДПБ и ДХА в описываемой системе соответствуют двухступенчатой адсорбции ленгмюровского типа (рис. 4.23). Для анионогенных поверхностно-активных веществ электростатическое отталкивание и химическая адсорбция приводят к процессу, описываемому обычной одноступенчатой изотермой ленгмюровского типа (рис. 4.22, г и кривая для ДСН на рис. 4.23).

При одних и тех же полярных группах адсорбция поверхностно-активных веществ, принадлежащих к одному гомологическому ряду и отличающихся только длиной углеводородной цепи, протекает согласно правилу Траубе (см. разд. 6 гл. 6), отражающему аналогичные закономерности. Поэтому для поверхностно-активных веществ ТХА (тетрадецилхлорид аммония $C_{14}H_{29}NH_3^+Cl^-$) и ГХА (гексадецилхлорид аммония $C_{16}H_{33}NH_3^+Cl^-$) характерны изотермы адсорбции, подобные представленной на рис. 4.23 для ДХА (додецилхлорид аммония $C_{12}H_{25}NH_3^+Cl^-$). Максимальная величина адсорбции (одинаковая для всех трех членов гомологического ряда) достигается при минимальной равновесной концентрации ДХА, ТХА и ГХА 13, 4 и 1,5 ммоль/л соответственно (минимальная равновесная концентрация уменьшается примерно в 3 раза при увеличении числа атомов углерода на два). Приведенные концентрации почти совпадают с критическими концентрациями мицеллообразования. Это обстоятельство согласуется с тем фактом, что стадия формирования двойного слоя (рис. 4.22, в) соответствует стадии образования мицелл.

Заряд поверхности оксида алюминия, как будет показано ниже в разд. 3 гл. 6, зависит от рН и с ростом рН меняется с положитель-

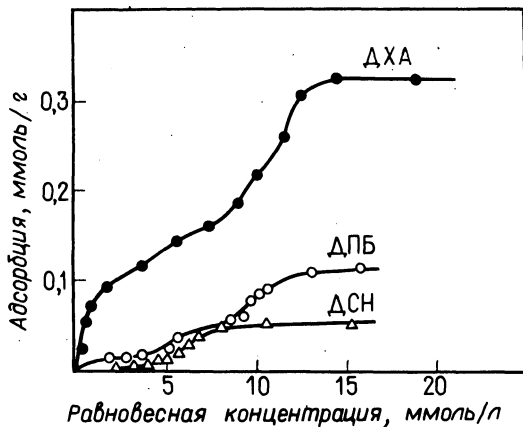


Рис. 4.23. Адсорбция поверхностно-активных веществ оксидом алюминия из водного раствора при 20°С [“Surface Activity – Proc 2nd Intern. Congress, London, 1957” (J.H. Schulman ed.), Vol. III, Academic Press, 1958].

ДЛБ — додецилпиридинйодид, ДСН — додецилсульфат натрия, ДХА — додецилхлорид аммония.

ного на отрицательный. Поэтому анионогенные поверхностно-активные вещества (типа додецилсульфата натрия) должны интенсивно адсорбироваться при низких рН и слабо адсорбироваться при высоких. Именно такая закономерность и наблюдается на опыте. Аналогичная зависимость имеет место для адсорбции катионогенных поверхностно-активных веществ диоксидом титана. Однако чаще ситуация более сложна. Например, адсорбция ионогенных поверхностно-активных веществ сульфатом бария и фторидом кальция практически не зависит от рН, поскольку в этих ионных кристаллах потенциалопределяющих ионов (H^+ и OH^-) не содержится и поскольку заряд поверхности по этой причине не меняется.

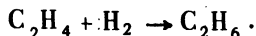
Химические реакции на межфазных границах

А. Катализ

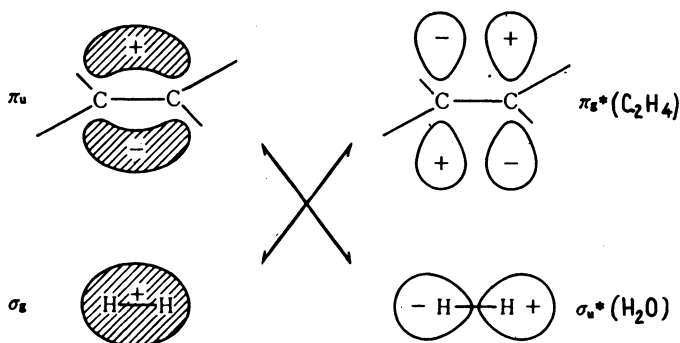
Катализ столь разнообразен, что почти невозможно дать его однозначное определение. Ниже приведены некоторые примеры и даны основные сведения о принципиальных особенностях и механизмах каталитических реакций. Полное понимание всех явлений, связанных с катализом, остается задачей будущего.

1. Катализ химических реакций

При контакте смеси газов этилена (C_2H_4) и водорода (H_2) с поверхностью металла протекает реакция гидрирования, приводящая к образованию этана (C_2H_6) по схеме



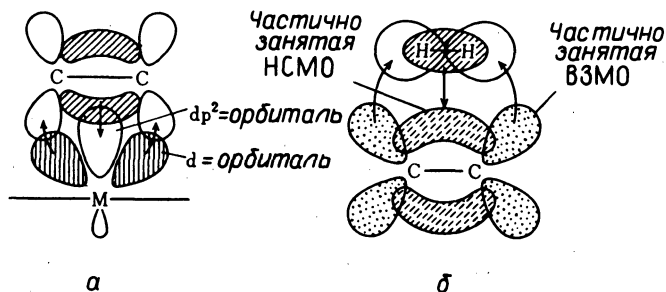
В отсутствие катализатора эта реакция не протекает вообще, таким образом, роль катализатора является решающей. Рассмотрим прежде всего, что происходит с молекулами этилена и водорода при их сближении (влияние катализатора учитывать пока не будем).



Р и с. 5.1. Высшие заполненные молекулярные орбитали ВЗМО и низшие незаполненные молекулярные орбитали (НСМО) молекул этилена (C_2H_4) и водорода (H_2).

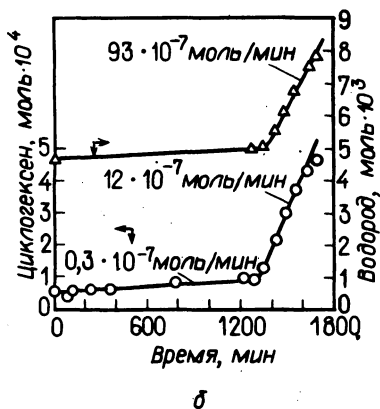
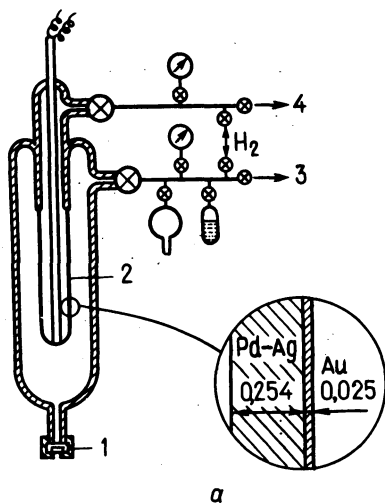
Как показано на рис. 5.1, в молекуле этилена электронам $2p$ -орбитали атома углерода соответствуют две молекулярные орбитали ("высшая заполненная молекулярная орбиталь" ВЗМО π_u и "низшая свободная молекулярная орбиталь" НСМО π_g^*), играющие важную роль в рассматриваемой реакции. В молекуле водорода также имеются "высшая заполненная молекулярная орбиталь" σ_g и "низшая незаполненная молекулярная орбиталь" σ_u^* . Частично занятые орбитали показаны штриховкой, знаки плюс и минус относятся к волновым функциям. Для протекания реакции между H_2 и C_2H_4 необходимо, чтобы молекулы сблизилась и связь $H-H$ растянулась настолько, чтобы в результате перехода электронов с высшей занятой молекулярной орбитали одной молекулы на низшую незанятую молекулярную орбиталь другой молекулы могла образоваться связь $C-H$. Возможность такого перехода электронов и формирования новой химической связи определяется в первую очередь симметрией перекрывающихся орбиталей. Для молекул этилена и водорода, как показано на рис. 5.1, как в случае комбинации π_u и σ_u^* , так и в случае комбинации π_g^* и σ_g симметрия орбиталей (знак волновой функции) не совпадает, вследствие чего новая связь не образуется. Таким образом, простого приближения молекулы водорода к двойной связи этилена недостаточно для протекания реакции гидрирования. Проблему можно решить либо очень сильным изменением молекулярных структур и электронных состояний реагентов, либо каким-то новым принципиально отличным методом, используя другие маршруты реакции. В связи с этим необходимо выяснить роль катализатора в рассматриваемом процессе.

Электронные состояния олефинов при адсорбции на металле изменяются в зависимости от характера поверхности и типа взаимодействующих орбиталей. Например, при адсорбции на переходных металлах происходит перекрывание заполненной орбитали π_u олефина и незаполненной dp^2 -орбитали поверхности металла. Одновременно перекрываются незаполненная π_g^* -орбиталь олефина и заполненная d -орбиталь поверхности металла. Как показано на рис. 5.2, адсорбционная связь обеспечивается переходом электронов от этилена к металлу (σ -связь) и обратным переходом от металла на разрыхляющую π^* -орбиталь этилена (π -связь). При этом орбиталь π_u становится отчасти НСМО, а орбиталь π_g^* — отчасти ВЗМО. Однако даже при таком изменении молекулярных орбиталей олефина прямого присоединения молекулы водорода не происходит. Для более точного исследования механизма реакции используется экспериментальная установка, показанная на рис. 5.3, в которой моделируется реакция гидрирования циклогексена



Р и с. 5.2. Изменение молекулярных орбиталей при адсорбции и реакционная способность.

а — этилен, адсорбированный на поверхности переходного металла; б — прямое присоединение водорода к адсорбированному этилену.



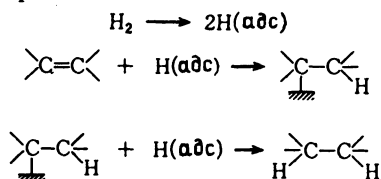
Р и с. 5.3. Гидрирование циклогексена в реакционной трубке с пленкой Pd — Ag/Au [Wood B.J., Wise H., J. Cat., 5, 135 (1966)].

Первые 1300 мин водород и циклогексен подаются с той стороны трубки, где расположен слой Au; водород подается под давлением 238 мм рт. ст., циклогексен — под давлением 91 мм рт. ст. По истечении указанного времени водород подается через сплав Pd — Ag под давлением 1 атм.

а — реакционная установка: 1 — резиновая прокладка; 2 — трубка для подачи водорода; 3 — к ловушка; 4 — к насосу.

на металлической фольге из сплава Pd — Ag, одна сторона которой покрыта металлом, не проявляющим каталитической активности (Au). Наличие сплава Pd — Ag способствует диссоциации водорода, а присутствие Au не влияет на эту реакцию. В такой системе молекулярный водород, подаваемый со стороны Pd — Ag, диссоциирует на поверхности сплава и в атомарном состоянии диффундирует через пленку металла, достигая поверхности на противоположной стороне (покрытой Au), где происходят рекомбинация и образование молекулы H₂. При подаче водорода со стороны Au диссоциация (а следовательно, и диффузия через пленку) не происходит. Описываемая двухслойная металлическая пленка Pd — Ag/Au пропускает водород фактически только в одном направлении, и ее можно рассматривать как своего рода полупроницаемую мембрану.

Если водород подается к циклогексену со стороны Au, реакция гидрирования не протекает, если он подается со стороны Pd — Ag, то в соответствии с описанными выше свойствами пленки реакция гидрирования протекает на поверхности Au (т.е. на поверхности, не обладающей каталитическим действием). Приведенный пример помогает лучше понять роль катализатора, который в данном случае способствует диссоциации молекулярного водорода, что, кстати, прекрасно согласуется с хорошо известным эмпирическим правилом "металлы, катализирующие реакцию гидрирования, активны и по отношению к реакции обмена H₂—D₂". Эксперименты в установках типа показанной на рис. 5.3 позволяют исследовать одну из характерных особенностей каталитического процесса, а именно: диссоциация водорода и реакция с его участием могут идти на разных участках, а протекание реакции определяется переносом диссоциированного водорода. Согласно одному из основных принципов катализа, совпадение центра протекания реакции и центра диссоциации реагирующей молекулы не является обязательным. Применительно к рассматриваемой реакции гидрирования на поверхности это означает, что реакция должна протекать в три стадии, причем нет оснований предполагать, что все эти стадии осуществляются на одном участке поверхности или на одном активном центре.



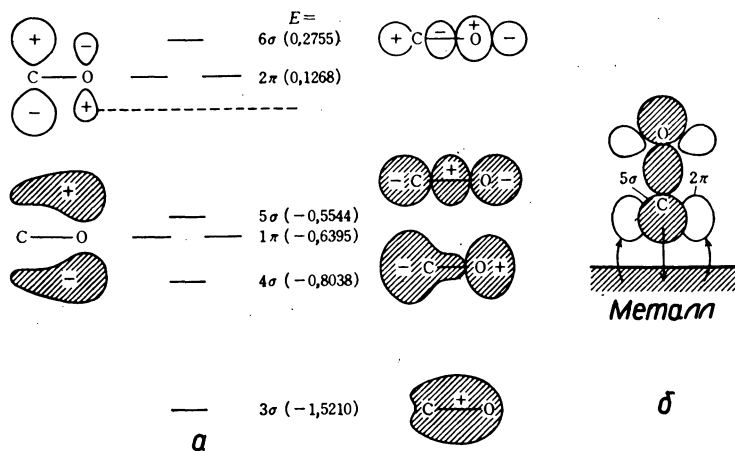
Обычно диссоциированный водород довольно быстро диффунди-

рует по поверхности, и две последние стадии легко протекают на других центрах. Можно считать, что именно диссоциация является ключевым моментом каталитического гидрирования на поверхности металла.

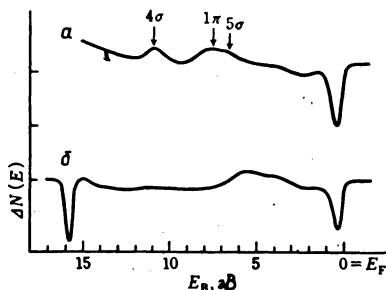
Следовательно, такие реакции не могут идти с участием катализаторов, образующих комплексные соединения, или на поверхности, диффузия по которой невозможна. В следующем разделе мы рассмотрим, при каких условиях весь процесс протекает на одном центре. Во всяком случае, каталитическое действие при гидрировании олефинов складывается из диссоциации молекулярного водорода и химической адсорбции олефина. В предыдущей главе, посвященной химической адсорбции, уже указывалось, что механизм адсорбции даже простых молекул достаточно сложен. Молекула водорода относится к числу простейших, и механизм ее адсорбции изучен довольно подробно. Водород, адсорбируемый на поверхности почти всех без исключения переходных металлов, легко диссоциирует, поэтому почти все переходные металлы катализируют реакцию гидрирования. Это еще раз подтверждает, что ключевой момент этой реакции – процесс диссоциации.

Диссоциативная адсорбция водорода изучена достаточно хорошо, что нельзя сказать об адсорбционных состояниях других молекул, тогда как, чтобы объяснить механизм каталитической реакции, необходимо в первую очередь представить структуру адсорбированного на активных центрах реагента или промежуточных продуктов реакции. Рассмотрим, например, адсорбцию монооксида углерода CO . Как показано на рис. 5.4, электроны высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) 5σ могут переходить на незаполненные уровни поверхности металла, а одновременно с заполненных уровней поверхности электроны переходят на 2π -орбиталь молекулы CO . В результате связь углерод — кислород несколько ослабевает (вследствие растяжения) и меняются энергетические уровни орбиталей 1π и 4σ . Изменение в разности энергий орбиталей 1π и 4σ (величина $\Delta = E_{1\pi} - E_{4\sigma}$) составляет 2,6 – 3,5 эВ в зависимости от вида адсорбирующего металла. На рис. 5.5 показаны полученные методом вакуумной УФ-фотоэлектронной спектроскопии спектры молекулы CO , адсорбированной на поверхности Fe (110). Положения пиков для орбиталей 4σ , 1π и 5σ соответствуют энергиям 10,5; 7,2 и 6,2 эВ.

В табл. 5.1 представлены величины Δ для некоторых элементов периодической таблицы Менделеева, по которым можно оценить ос-



Р и с. 5.4. Молекулярные орбитали CO (а) и адсорбция CO на поверхности металла (б).



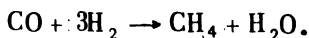
Р и с. 5.5. Спектр адсорбированных на поверхности Fe (110) молекул CO, полученный методом вакуумной УФ-фотоэлектронной спектроскопии [Broden G., Gafner G., Bonzel H.P., Applied Phys., 13, 333 (1977)].

а — адсорбция при 320 К; б — адсорбция при 385 К. Уровень Ферми $E_F = 0$, E_B — энергия связи.

новые закономерности. В горизонтальном ряду Δ возрастает при переходе справа налево и с уменьшением атомного номера внутри группы. Большим величинам Δ соответствует большая степень растяжения связи C—O и, следовательно, большая вероятность диссоциации. Например, по кривой а (рис. 5.5) можно найти, что Δ для поверхности Fe (110) составляет около 3,3 эВ. Такое высокое значение Δ

подтверждается и тем, что спектр, снятый при 385 К (кривая б), соответствует уровням 2р атомов углерода и кислорода, т.е. продукта диссоциации молекулы СО.

Адсорбция монооксида углерода представляет особый интерес в связи с важной в практическом отношении реакцией конверсии монооксида углерода водородом в метан:



Эту реакцию осуществляют на поверхности металла, причем требования, предъявляемые к катализатору, довольно высоки. Он должен катализировать реакцию образования метана прежде всего в результате диссоциации молекулы СО. Однако его диссоциирующая способность не должна быть слишком высокой, иначе на поверхности будет отлагаться углерод и начнется диссоциация другого реагента (молекулярный водород). Практически для катализа пригодны только Со, Ni, Ru. Описываемая реакция конверсии монооксида углерода является важной стадией очистки газов в процессе каталитического синтеза аммиака.

Принципиальное отличие катализа на поверхности твердого тела (гетерогенного катализа) от катализа гомогенного заключается в том, что в пер-

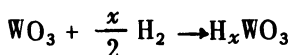
Таблица 5.1. Разность энергий 1π- и 4σ-орбиталей адсорбированного СО и характеристики адсорбционного состояния (D – диссоциация при комнатной температуре, M – отсутствие диссоциации; численное значение $\Delta = (E_{1\pi} - E_{4\sigma})$; кружком обведены элементы, проявляющие высокую активность в реакции образования метана, треугольником – элементы, проявляющие в данной реакции умеренную активность)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
					3.3 D, M		3.08 M	
	D							
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
			3.5 D		3.15 M			
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
			3.2 M, D			2.75 M	2.60 M	

вом случае в реакции принимает участие большое число поверхностных атомов. Если принять, что необходимое и достаточное условие ускорения реакции синтеза NH_3 , метанирования CO и др. — участие в процессе ансамбля поверхностных атомов, то очевидно, что такие реакции не могут ускоряться мооядерными комплексами. Из имеющихся экспериментальных данных следует, что для протекания каталитической реакции необходимо, чтобы активный центр обладал не только определенными химическими свойствами, но и заданной структурой.

2. Необходимые условия катализа

Выше уже отмечалось, что реакция гидрирования олефинов включает стадию диссоциации молекулярного водорода на атомы и их диффузии по поверхности до центра реакции с олефином. Таким образом, каталитический процесс складывается из трех простых процессов — диссоциации водорода, поверхностной диффузии, присоединения, — ни один из которых нельзя исключить. Проиллюстрировать это можно на примере каталитического восстановления оксида вольфрама WO_3 водородом. Сам оксид WO_3 не адсорбирует водород диссоциативно, и поэтому не восстанавливается даже при нагревании вплоть до 500 К. Однако после введения в WO_3 небольшого количества платины восстановление легко идет даже при комнатной температуре:

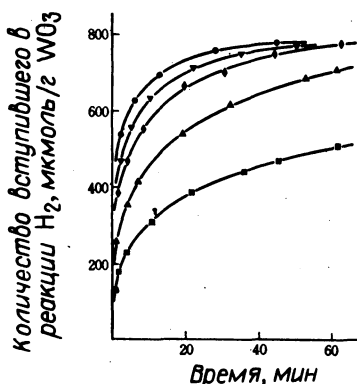


(в ходе восстановления меняется цвет реакционной массы: из желтой она становится зеленой), причем каталитическое действие Pt проявляется лишь в присутствии небольших количеств воды или спирта. Зависимость скорости восстановления WO_3 (2,5% Pt) от количества воды, адсорбированной на поверхности, показана на рис. 5.6.

При давлении вплоть до 4 мм рт. ст. скорость реакции восстановления очень сильно зависит от количества адсорбированной на поверхности воды, и изменение содержания Pt (даже в 10 раз) почти не влияет на скорость реакции. Поскольку при этом происходит очень быстрая диссоциация попадающего на поверхность Pt молекулярного водорода, то можно предположить, что вода или спирт, находящиеся на поверхности, сольватируют образующийся атомарный водород, что способствует его быстрой миграции по поверхности к возможному центру реакции. Интересно сопоставить данную реакцию с описанным выше каталитическим гидрированием олефинов с использова-

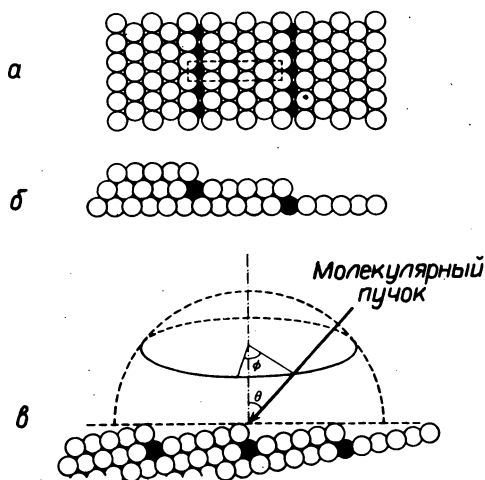
нием мембраны Pd — Ag/Au и сравнить роль Pd — Ag и Pt (а также Au и WO_3) в обеих системах. И в той и в другой системе имеются компоненты, на поверхности которых происходит диссоциация водорода, и компоненты, на которых осуществляется реакция. Система WO_3 /Pt более сложна: атомарный водород переносится в виде сольватированного протона, что требует наличия адсорбированной воды или спирта. После диффузии к центру реакции происходит рекомбинация с электроном и восстановление. Этот пример хорошо иллюстрирует механизм каталитической реакции, происходящей на поверхности твердого тела, и взаимосвязь между отдельными ее стадиями.

Как уже указывалось, одной из важнейших стадий является диссоциация водорода. В связи с этим, естественно, встает вопрос о порядке высокой диссоциирующей способности поверхности таких металлов, как платина и палладий. Поверхность монокристаллов платины, обладающая дефектами в виде "ступенек", "террас" и т.п., исследовалась методом молекулярных пучков. Схема эксперимента показана на рис. 5.7. Поверхность платины со структурой $[6(111) \times (111)]$ образующую "ступеньку" на поверхности (111), бомбардировали молекулярным пучком смеси тяжелого и легкого водорода (D_2 и H_2) и



(и с. 5.6. Зависимость восстановления WO_3 водородом в системе $WO_3 + 2,5\% Pt$ от количества адсорбированной на поверхности воды [Levy R.B., Boudart M., J. Cat., 32, 304 (1974)].

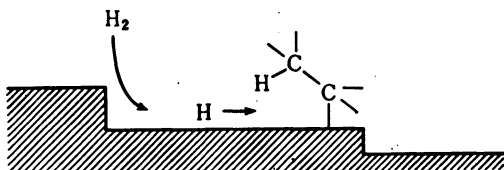
Давление паров воды при адсорбции составляет 0,25 (■), 0,4 (▲), 0,8 (◆), 1,6 (▼), 4, 8, 16 (●) мм рт.ст.



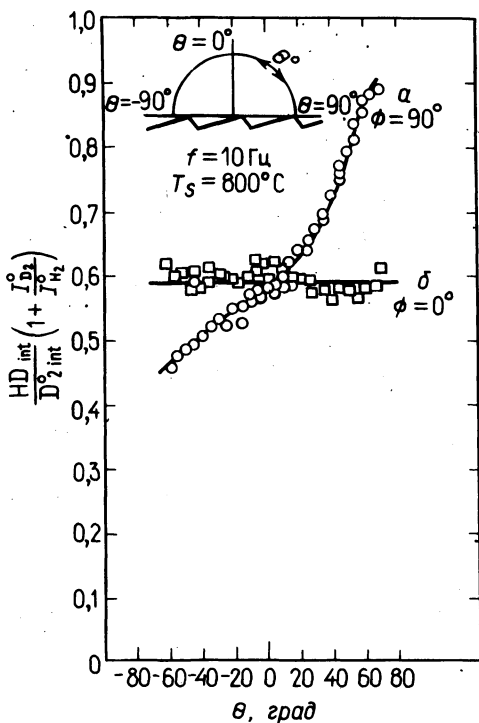
Р и с. 5.7. Поверхность платины $[6(111) \times (111)]$ сверху (а) и сбоку (б) и схематическое изображение бомбардировки поверхности молекулярным пучком (в). Азимутальный угол ϕ отсчитывается от направления, параллельного "ступеньке".

измеряли зависимость скорости образования HD от азимутального угла ϕ и угла падения θ ; результаты определения приведены на рис. 5.8. Кривая а относится к пучку, падающему перпендикулярно "ступеньке" ($\phi = 90^\circ$), а кривая б — к пучку, направленному параллельно "ступеньке" ($\phi = 0$). Полученные кривые говорят о сильной зависимости эффективности диссоциации от угла падения пучка.

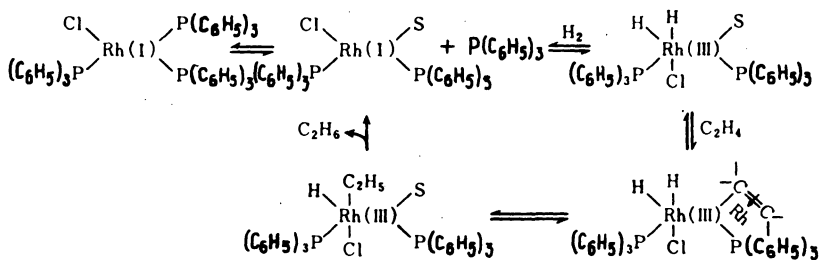
Хотя эффективность диссоциации молекулярного водорода на "ступеньках" очень велика, увеличение числа последних на единицу поверхности никак не отражается на ходе реакции типа рассмотренного выше гидрирования олефинов. Аналогичная ситуация наблюдается и при восстановлении WO_3 водородом, когда увеличение содержания катализатора (Pt) не влияет на скорость реакции. В рассматриваемой системе на "ступеньках" осуществляется быстрая диссоциация молекул водорода, однако процесс поверхностной диффузии, ответственный за перенос атомарного водорода к центру реакции с олефином, не становится эффективнее с увеличением числа "ступенек".



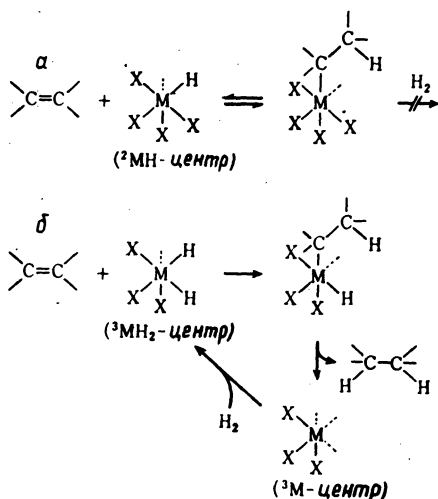
Таким образом, мы вновь сталкиваемся с таким положением, когда отдельным стадиям реакции соответствуют различные условия. Все элементарные стадии реакции могут протекать на активных центрах или активных комплексах на поверхности только в том случае, если они не только способствуют диссоциации водорода, но и связывают олефины.



Р и с. 5.8. Зависимость скорости образования HD при бомбардировке поверхности платины $[\theta(111) \times (111)]$ молекулярным пучком ($\text{H}_2 + \text{D}_2$) от азимутального угла ϕ и угла падения θ [Salmeron M., Gale R.J., Somórgai G.A., J. Chem. Phys., 67, 5324 (1977)].



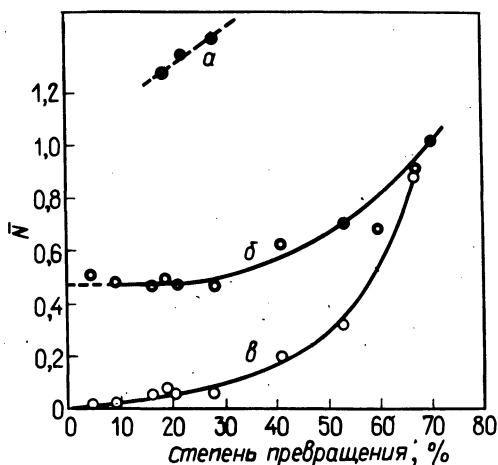
Р и с. 5.9. Комплекс Уилкинсона, позволяющий осуществить все стадии реакции гидрирования на едином активном центре.



Р и с. 5.10. Условия, определяющие необходимую структуру активного центра для реакций изомеризации и гидрирования.

а — изомеризация и водородный обмен; б — гидрирование.

Примером таких катализаторов реакции гидрирования могут служить комплексные соединения родия (известные под названием комплексов Уилкинсона), механизм действия которых показан на рис. 5.9. Необходимым условием осуществления всего цикла реакций гидрирования на одном комплексе является наличие у последнего трех координированных лигандов. На практике этому условию удовлетворяют



Р и с. 5.11. Совместная изомеризация смеси *цис*-бутена-2- d_0 и *цис*-бутена- d_8 (1:1), сопровождающаяся реакцией водородного обмена, на поверхности катализатора MoS_2 [Okuhara T., Tanaka K., J.A.C.S., **98**, 7884 (1976)].
а — бутен-1; б — *транс*-бутен-2; в — *цис*-бутен-2.

все катализаторы гидрирования в гомогенных системах (табл. 5.2). Аналогичные требования к структуре катализаторов можно сформулировать и применительно к другим реакциям. Например, для реакций

Таблица 5.2. Активность в реакции гидрирования гептена-1 различных гомогенных катализаторов

Катализатор ^а	Температура, °С	Скорость гидрирования 10^3 , моль/дм ³ · с
$RuH(Cl)L_3$	25	34
$RhClL_3$	25	5,7
$IrClL_3$	25	0,6
$RhH(CO)L_3$	25	2,8
$IrH(CO)L_3$	25	0,3
$IrCl(CO)L_2$	80	8,9

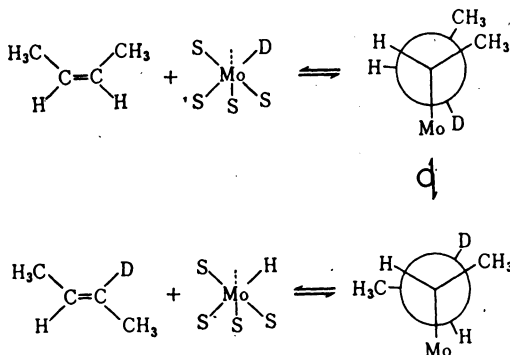
^а L — $P(C_6H_5)_3$.

изомеризации и водородного обмена олефинов, протекающих через стадию образования промежуточных продуктов, необходим активный моногидридный центр (центр ${}^2\text{MH}$). При этом на каталитическом центре происходит обмен водородом с углеводородом и осуществляется реакция *цис* – *транс*-изомеризации. Если при этом отщепляется и второй атом водорода, изомеризация сопровождается перемещением двойной связи.

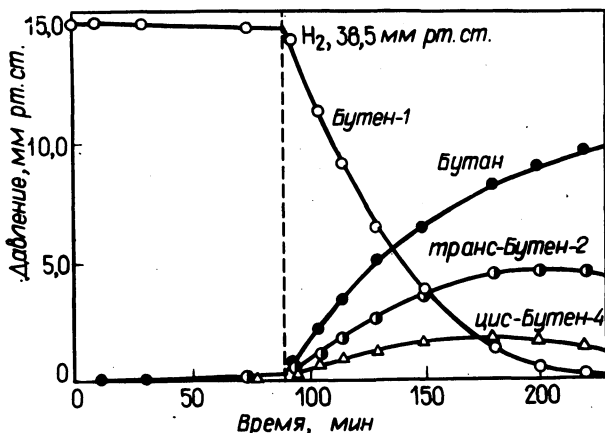
Эксперимент подтверждает, что изомеризация и обмен протекают одновременно. На рис. 5.11 представлены результаты исследования таких одновременно протекающих реакций на катализаторе MoS_2 на примере смеси изомеров *цис*-2-бутен- d_0 и *цис*-2-бутен- d_8 (1:1). Число атомов водорода, вовлекаемых в обмен в ходе изомеризации, можно рассчитать по формуле

$$\bar{N} = \sum_{i=1}^4 i N_i + \sum_{i=5}^7 (8-i) N_i,$$

где \bar{N} – число атомов водорода на 1 молекулу при равновесном обмене, N_i – мольная доля атомов D в i -м положении, i – число атомов D. Из приведенных на рисунке данных следует, что для продуктов изомеризации *транс*-бутена-2 величина \bar{N} почти точно равна 0,5. При одинаковом количестве атомов H и D в реакционной системе вероятность их попадания на активные центры одинакова. Таким образом, если *цис*-2-бутен- d_0 изомеризуется на центрах ${}^2\text{MH}$, а *цис*-2-бутен- d_8 – на центрах ${}^2\text{MD}$, водородный обмен при изомеризации не должен наблюдаться и величина N должна оставаться близкой 0,5. Все это доказывает, что в обмен вовлекается один атом водорода.

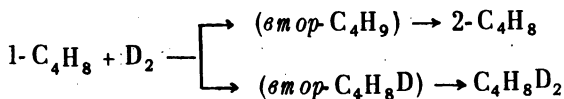


В этом случае необходимо, чтобы на активных центрах образовыва-



Р и с. 5.12. Влияние водорода на изомеризацию и гидрирование бутена-1 на поверхности катализатора MoS_2 (при комнатной температуре) [Okuhara T., Tanaka K., J.C.S. Faraday Trans. I, 75, 7 (1979)].

лись промежуточные алкильные соединения, дающие водород, как показано на рис. 5.10. При этом необязательно, чтобы водород оставался на активном центре, его можно подводить к катализатору извне, как, например, в реакции изомеризации бутена-1 на MoS_2 , данные для которой приведены на рис. 5.12. Интересно, что при замене H_2 на D_2 в продукте изомеризации (бутен-2) атомы D почти полностью отсутствуют. Это объясняется тем, что в протекающую параллельно реакцию гидрирования вовлекаются два атома D, вследствие чего на долю бутана- d_2 приходится более 80%. Другие эксперименты показывают, что при изомеризации продуктов гидрирования образуются втор-бутильные радикалы. Следовательно, на поверхности катализатора промежуточные продукты могут участвовать в двух различных реакциях



Окончательно вопрос о том, в какой реакции будет участвовать втор-бутильный радикал (т.е. превратится он в промежуточный продукт изомеризации или в промежуточный продукт гидрирования), определяется видом и структурой координационного активного центра. Как показано на рис. 5.10, при образовании втор-бутильного радикала на активном центре ^2Mn молекула водорода не диссоциирует

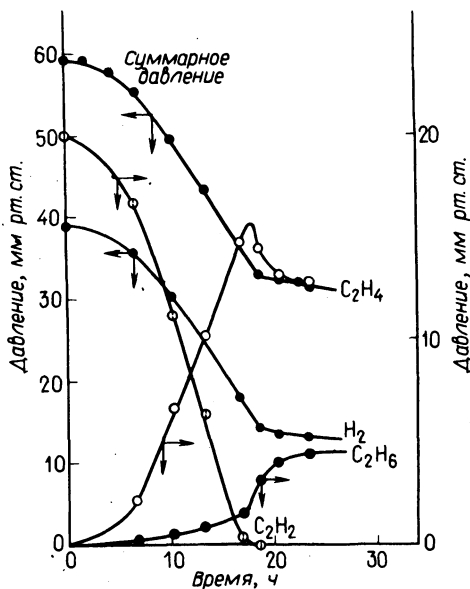
Таблица 5.3. Каталитические характеристики сульфидированной поверхности никеля

Реакция	Поверхность		
	I	I-H ₂ ^a	II
Изомеризация бутена	-	+	(+)
Дейтеро-водородный обмен C ₂ H ₂ — C ₂ D ₄	-	+	(+)
Гидрирование C ₂ H ₂	-	-	+
Гидрирование C ₂ H ₄ , C ₄ H ₈	-	-	+
Обмен H ₂ — D ₂	-	-	+
Дейтеро-водородный обмен H ₂ — C ₂ D ₄ , D ₂ — C ₂ H ₄	-	-	+

^a Поверхность I, обработанная водородом.

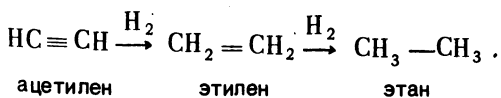
из-за наличия у центра лишь одной свободной координационной связи. Поэтому в основном образуются промежуточные продукты гидрирования. По тем же причинам на центре ²MN дейтеро-водородного обмена вообще не происходит (ни в реакции H₂ — D₂, ни в реакции олефин-D₂). Эта особенность иллюстрируется данными табл. 5.3, относящимися к каталитической активности поверхности никеля, обработанного серой. В присутствии D₂ изомеризация на такой поверхности протекает без дейтерообмена в олефине, что говорит об отсутствии каталитической активности по отношению к этой реакции. Этот пример еще раз показывает, что структура каталитически активного центра определяет конкретный вид протекающих на нем реакций. Для более полного понимания механизма реакций необходимо рассмотреть поверхность катализатора, каталитическую активность которой можно регулировать. Например, для сульфидированной поверхности никеля такое регулирование можно осуществлять путем частичного восстановления ацетиленом, приводящего к обратимому изменению центров.

Селективность катализаторов может определяться термодинамическими и кинетическими факторами. В первом случае она связана с различиями в адсорбции реагирующих веществ, а во втором — с раз-



Р и с. 5.13. Иницирование каталитической активности и дезактивация поверхности сульфидированного никеля в реакции гидрирования ацетилена (119° С) [Takeuchi A., Tanaka K., Miyahara K., Chem. Letters, 1971 (171)].

личиями в скоростях реакций, протекающих в разных направлениях. Если селективность обусловлена особенностями структуры активных центров, выделить основные факторы, исключить роль носителя и т.д. довольно трудно. На некоторых металлах, в частности на Pd, гидрирование ацетилена заканчивается на стадии образования этилена. Поскольку ацетилен сильно адсорбируется на поверхности, гидрирование этилена ингибируется и избирательность контролируется термодинамическими факторами. После полного расходования ацетилена начинается гидрирование этилена и образуется этан. Однако на сульфидированной поверхности никеля гидрирование этилена происходит лишь в присутствии ацетилена, т.е. этилен гидрируется только частично.



Если, как уже отмечалось выше, ключевым моментом реакции гидрирования является диссоциация водорода, то возникает вопрос: почему поверхность катализатора способствует гидрированию ацетилена, но не способствует гидрированию этилена? При рассмотрении зависимостей, описывающих процесс гидрирования (рис. 5.13), можно отметить, что, как только заканчивается индукционный период и весь ацетилен расходуется, ускоряется гидрирование этилена. Следовательно, исходная сульфидированная поверхность (поверхность I) не проявляет каталитической активности ни в реакции гидрирования ацетилена, ни в реакции гидрирования этилена. Однако в контакте с ацетиленом эта поверхность изменяется и образуется новая поверхность (II), обладающая способностью гидрировать ацетилен и этилен. Как только весь ацетилен из газовой фазы расходуется, поверхность возвращается в начальное неактивное состояние (I) и гидрирование этилена прекращается, т.е. ацетилен гидрируется лишь частично.

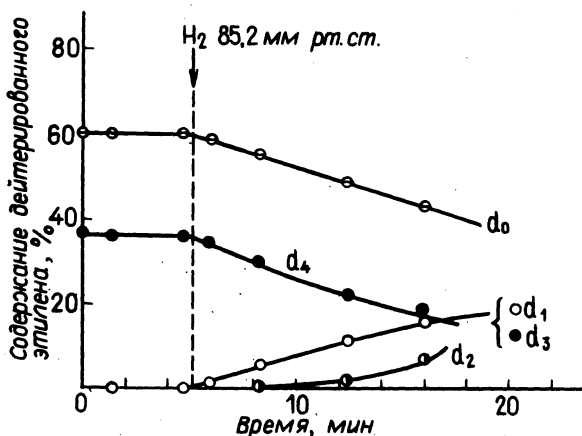
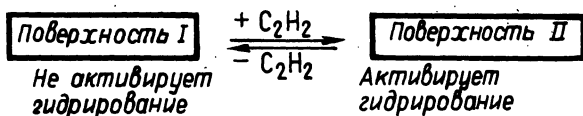
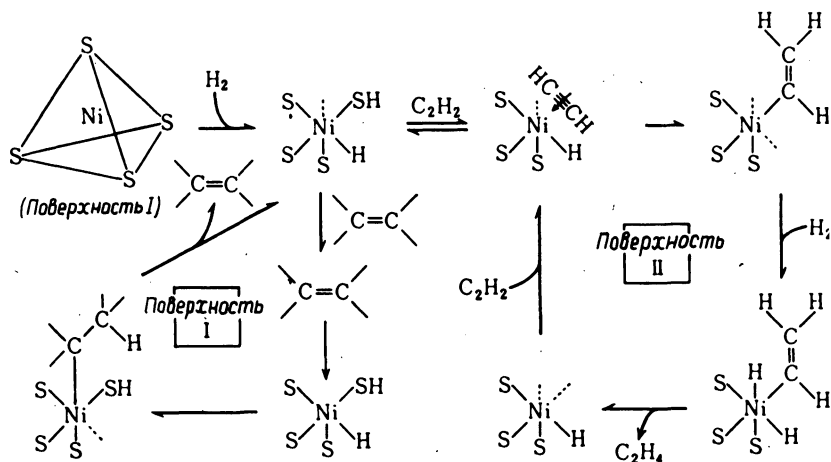


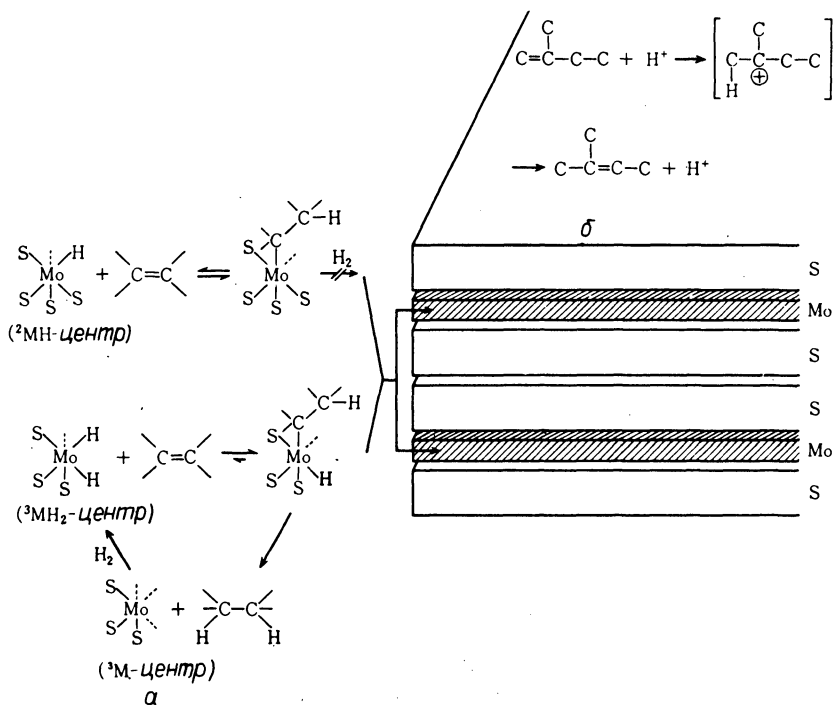
Рис. 5.14. Промотирующее влияние водорода в реакции дейтеро-водородного обмена в этилене, наблюдаемое на поверхности типа I (121° C). [Takeuchi A., Tanaka K., Miyahara K., J. Cat., **40**, 101 (1975)].

$d_0 - d_4$ — число атомов дейтерия в этилене.

Каталитические характеристики поверхностей I и II в различных реакциях приведены в табл. 5.3. Из этих данных следует, что поверхность I обладает особенностями центров 2M , а поверхность II – особенностями центров 3M . На рис. 5.14 представлены результаты по дейтеро-водородному обмену этилена с водородом на неактивной поверхности I, из которых видно, что в присутствии водорода на этой поверхности могут протекать реакции дейтеро-водородного обмена и изомеризации с участием промежуточных алкильных продуктов. Такое совместное действие характерно для центров 2MH . Исследование, проведенное методом оже-спектроскопии, показало, что структура сульфидированной поверхности никеля очень близка к структуре Ni_3S_2 . Каталитические особенности этих поверхностей также почти одинаковы, что позволяет рассматривать непосредственно характеристики активных центров фазы Ni_3S_2 . В кристаллах Ni_3S_2 четыре атома S, расположенные вокруг атома Ni, образуют структуру, очень близкую к тетраэдрической, и можно предположить, что во время индукционного периода в процессе взаимодействия с ацетиленом образуется шестикоординационный комплекс никеля, катализирующий гидрирование (рис. 5.15). Таким образом, меняя структуру активных центров, можно варьировать каталитические характеристики поверхности.



Р и с. 5.15. Обратимые переходы между активными центрами изомеризации и гидрирования на поверхности сульфидированного никеля.



Р и с. 5.16. Анизотропия каталитических свойств, связанная со слоистой структурой катализатора MoS_2 [Утихара и др., Сёкубай (журнал "Катализ"), 19, 250 (1970)].

α — структурно-чувствительные реакции; β — структурно-нечувствительные реакции.

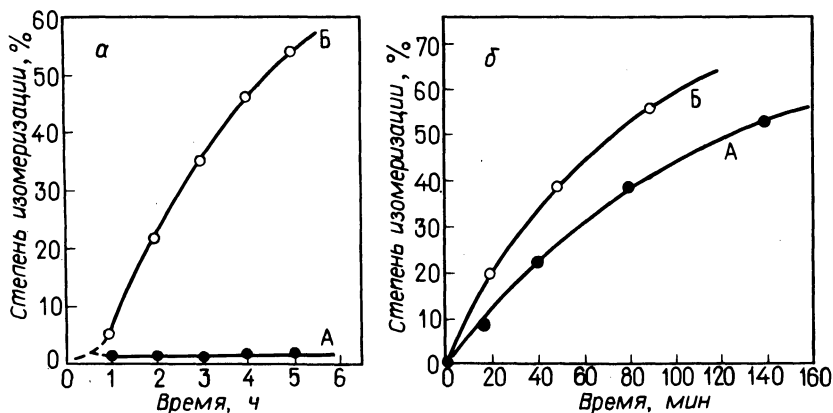
Ранее, говоря о реакциях изомеризации и гидрирования олефинов, мы в качестве необходимого условия катализа называли участие нескольких координационных центров. В общем для каждой данной реакции необходим центр с характерной структурой, но можно допустить, что в некоторых более сложных центрах (кластерная структура) совместно работает несколько центров. Так, чтобы на монокристалле платины прошла даже такая простая реакция, как диссоциация молекулы H_2 , на поверхности платины должен находиться центр с определенной структурой. Но если бы она протекала и на изолированном атоме, то необходимым условием является наличие двух вакантных координационных центров. Для протекания кислотно-основного ката-

лиза наличие центров определенной структуры, по-видимому, не является обязательным. В качестве примера можно рассмотреть реакцию присоединения протона к карбониевому иону на поверхности твердого тела. При наличии карбониевых ионов для каталитической реакции необходимы лишь достаточно высокая подвижность протонов на поверхности катализатора и сродство молекул к протону.

Реакции, протекающие на активных центрах определенной структуры, и реакции, не требующие таких центров, могут идти независимо друг от друга на различных кристаллических поверхностях, как это показано, например, для системы с монокристаллическим катализатором MoS_2 .

Кристалл MoS_2 (рис. 5.16) имеет слоистую пластинчатую структуру. Элементарная ячейка решетки MoS_2 представляет собой трехгранную призму с центральным ионом Mo , окруженным шестью атомами серы. При раскалывании кристалла обычно экспонируется плоскость, покрытая мономолекулярным слоем серы. Однако при отщеплении от боковых поверхностей кристалла атомов серы, образующих трехгранную призму, возникает координационно-ненасыщенный ион Mo . Таким образом, базальная поверхность кристалла и его боковая поверхность имеют совершенно разные структуры и, следовательно, могут обладать различными каталитическими свойствами. В соответствии с изложенными выше представлениями легко понять, что реакции, протекающие с образованием промежуточных алкильных структур (изомеризация, гидрирование, обмен), осуществляются почти исключительно на боковых поверхностях кристалла, т.е. там, где активные центры включают координационно-ненасыщенные ионы Mo (структуры, подобные показанным на рис. 5.10). В то же время реакции типа изомеризации 2-метилбутена-1, для начала которых не требуется присутствия водорода на поверхности (в отличие от реакции *n*-бутена), протекают на плоскости, покрытой серой. На рис. 5.17 приведены данные, полученные при изучении реакций изомеризации *цис*-бутена-2 и 2-метилбутена-1 на кристалле MoS_2 (на боковой и базальной поверхностях соответственно). Интересно, что изомеризация *n*-бутена на базальной поверхности не идет и регулирование кислотности этой поверхности при изомеризации 2-метилбутена-1 введением третичных, вторичных и первичных карбониевых ионов существенно-го влияния на ход процесса не оказывает.

Как показывает этот пример, реакция, протекающая через стадию образования промежуточного алкильного соединения, требует наличия активных центров с определенной структурой. В то же вре-



Р и с. 5.17. Изомеризация *цис*-бутена-2 (а) и 2-метилбутена-1 (б) на поверхности монокристалла MoS_2 [Такака К., Окухара Т., *Cat. Rev.*, **15**, 249 (1977)].

А — на поверхности монокристаллических образцов с небольшой боковой поверхностью; Б — на поверхности монокристаллических образцов с большой боковой поверхностью. Поверхность базальной плоскости образцов одинакова.

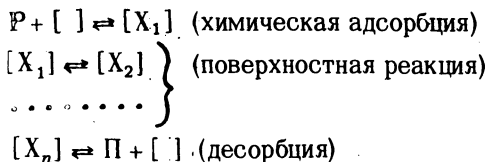
мя в реакциях, идущих через стадию образования карбониевого иона, легкость образования промежуточного соединения определяется только активностью протона и сродством к нему реагентов.

В последние годы большое внимание уделяется изучению каталитических реакций на монокристаллах. При этом выяснилось, что в одних процессах каталитическая активность зависит от плотности дефектов, а в других — не зависит. Реакции первого типа были названы структурно-чувствительными, реакции второго типа — структурно-нечувствительными. Однако это совсем не означает, что каталитический центр, ответственный за протекание реакций второго типа, не должен обладать определенной структурой. В свете изложенного становится понятным, почему скорость восстановления WO_3 в присутствии Pt не меняется при изменении концентрации Pt на порядок.

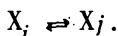
До сих пор мы рассматривали только конкретные каталитические реакции, идущие в присутствии конкретных катализаторов, теперь же, чтобы лучше понять суть дела, выясним некоторые принципиальные вопросы, связанные с механизмом каталитического превращения.

3. Механизмы каталитических реакций

Химическая реакция (реагенты → продукты) P → П, протекающая на поверхности катализатора, представляет собой сложный, много-стадийный процесс, который можно описать следующей системой уравнений:



Очень упрощенно химическую реакцию можно сопоставить с процессом переноса жидкости в сообщающихся сосудах, причем роль уровня жидкости играет свободная энергия начального и конечного состояний (это означает, что изменение свободной энергии системы должно быть отрицательным). Рассмотрим изменение свободной энергии для простейшей реакции типа



Скорость прямой и обратной реакций определяется следующими выражениями:

$$\vec{v} = \vec{k}(X_i),$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}(X_j)$$

соответственно. В условиях равновесия, когда $\vec{v} = \overleftarrow{v}$, соотношение равновесных концентраций $X_{i,e}$ и $X_{j,e}$ можно определить как

$$(X_{j,e}) / (X_{i,e}) = \vec{k} / \overleftarrow{k} = K = \exp(-\Delta G^\ominus / RT),$$

где ΔG^\ominus – стандартное изменение свободной энергии.

Если реакция идет слева направо (прямая реакция), т.е. $\vec{v} > \overleftarrow{v}$, то наблюдаемую скорость реакции V , равную разности скоростей прямой и обратной реакций, можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} V = \vec{v} - \overleftarrow{v} &= \vec{k}(X_i) - \overleftarrow{k}(X_j) = \\ &= \vec{k}(X_i) \left\{ 1 - \frac{\overleftarrow{k}(X_j)}{\vec{k}(X_i)} \right\} = \vec{k}(X_i) \left\{ 1 - \frac{1}{K} \frac{(X_j)}{(X_i)} \right\}, \end{aligned}$$

где K – константа равновесия, связывающая концентрацию X_i с концентрацией X_j . Для эффективной концентрации $X_{j,e}$, находящейся в

равновесии с X_i , имеем

$$(X_{j,e}) = K(X_i).$$

Следовательно,

$$V = \vec{v}(1 - \bar{v}/\vec{v}) = \vec{k}(X_i) \{ 1 - (X_j)/(X_{j,e}) \} = \vec{k}(X_i) \{ 1 - e^{\Delta G/RT} \}.$$

При этом $\Delta G < 0$ соответствует разности свободных энергий в системе с концентрациями $X_{j,e}$ и X_j , и поэтому отношение скоростей элементарных стадий реакции в стационарном состоянии в различных направлениях можно выразить как изменение свободной энергии

$$\bar{v}/\vec{v} = e^{\Delta G/RT}.$$

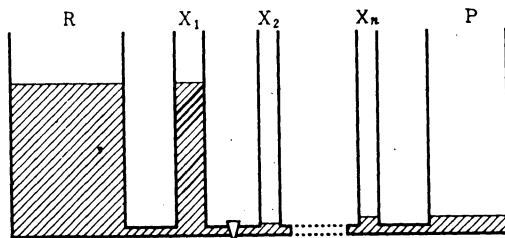
При очень большой величине соотношения \bar{v}/\vec{v} для некоторых элементарных стадий изменение свободной энергии всей реакции целиком определяется данной элементарной стадией, которую в этом случае называют лимитирующей. На рис. 5.18 показана простейшая модель сообщающихся сосудов, иллюстрирующая изложенные положения. Разность уровней в сосудах (напор) соответствует величине ΔG , а объем сосудов — количеству промежуточных продуктов. Естественно, что при наличии лимитирующей стадии в системе наблюдается большое количество промежуточных продуктов предыдущей стадии и почти полностью отсутствуют промежуточные продукты следующей стадии.

Рассмотрим характерные примеры, иллюстрирующие роль катализатора в реакциях, обладающих определенной лимитирующей стадией.

Лимитирующая стадия — адсорбция (или перенос вещества).

Окисление СО на платиновом и палладиевом катализаторе.

Окисление СО на поверхности платины, открытое Ленгмюром в 1929 г. представляет собой классический пример каталитического процесса.



Р и с. 5.18. Модель сообщающихся сосудов, иллюстрирующая изменение свободной энергии элементарного акта при наличии лимитирующей стадии.

Ленгмюр разработал теорию, согласно которой адсорбированный моноксид углерода непосредственно реагирует с кислородом газовой фазы*, образуя диоксид углерода CO_2 . Скорость этой реакции и соответствующие кинетические уравнения очень сильно зависят от условий проведения реакции (отношение $P_{\text{O}_2}/P_{\text{CO}}$, температура). Рассмотрим такие зависимости для реакций, происходящих на поверхности катализатора. При $P_{\text{O}_2} < P_{\text{CO}}$ и низких температурах (температура T_t ниже 473 К) скорость образования CO_2 имеет первый порядок по P_{O_2} и отрицательный порядок по P_{CO} . При $P_{\text{O}_2} > P_{\text{CO}}$ зависимость скорости реакции от давления резко меняется: по P_{O_2} она имеет нулевой порядок, по P_{CO} — первый. Проводившееся в последние годы прямое изучение каталитической поверхности методами фотоэлектронной спектроскопии позволило установить непосредственную связь между скоростью процесса и состоянием поверхности. Например, данные оже-спектроскопии показывают, что при адсорбции кислорода на очищенной платиновой фольге при низком давлении ($1,13 \cdot 10^{-6} - 6,33 \cdot 10^{-6}$ Па, 1 атм = $101,325$ кПа) количество адсорбированного кислорода определяется только числом соударений его молекул с поверхностью (рис. 5.19). В начальный период вероятность адсорбции столкнувшейся с поверхностью молекулы (коэффициент прилипания) составляет около 0,4, что почти совпадает с соответствующим значением для поверхности монокристалла. Эти данные хорошо согласуются с экспериментально установленным фактом — слабой зависимостью коэффициента прилипания кислорода от вида поверхности. После удаления кислорода из газовой фазы в систему подают моноксид углерода, который интенсивно взаимодействует с адсорбированным кислородом, пока не прореагирует полностью. Для реакции такого типа, естественно, требуется строго определенный тип центров захвата.

Рассмотрим теперь такой пример, когда коэффициент прилипания примерно равен единице, т.е. когда количества CO и O_2 почти равны. При $P_{\text{CO}}/P_{\text{O}_2} \approx 1$ на каждую молекулу CO приходится одна молекула кислорода, и поэтому в характере каталитического процесса можно ожидать значительных изменений. На практике поверхность катализатора исследуют, сохраняя постоянной величину P_{O_2} и меняя

* Такой механизм реакции называют также механизмом Или — Ридила в отличие от механизма Ленгмюра — Хиншельвуда, при котором реакция осуществляется между адсорбированными реагентами.

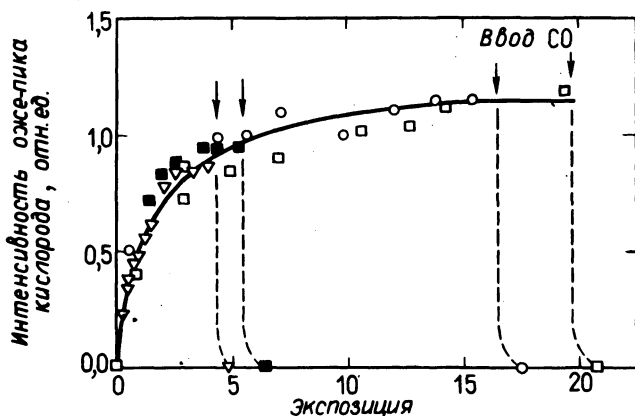


Рис. 5.19. Зависимость количества O_2 , адсорбированного на Pt, от длительности экспозиции при 370 K, найденная методом оже-спектроскопии [Matsushima T., Almy D.B., White J., Surf. Sci., **67**, 89 (1977)].

При вводе на поверхность CO (показан стрелкой) количество адсорбированного кислорода резко уменьшается. Длительность экспозиции измеряется в ленгмюрах.

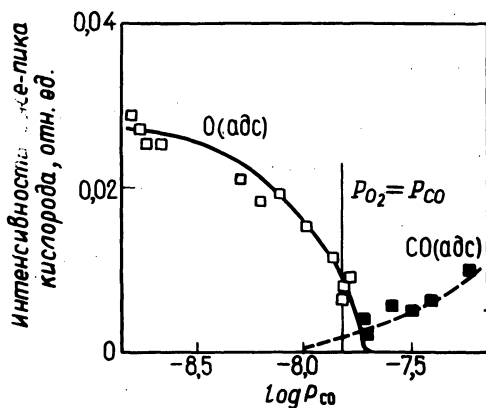
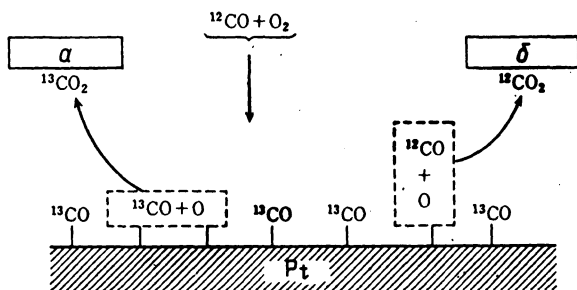


Рис. 5.20. Зависимость количества адсорбированных веществ на поверхности Pd при 508 K от давления CO для реакции окисления CO кислородом при фиксированном давлении последнего [Матсусима Т. и др., Сёкубай (журнал "Катализ"), **19**, 228 (1977)].

P_{CO} . Результаты такого эксперимента показаны на рис. 5.20. При $P_{O_2}/P_{CO} > 1$ (слева от границы, указанной на рисунке) поверхность платины покрыта адсорбированным кислородом, адсорбированный CO в системе отсутствует. При $P_{O_2}/P_{CO} < 1$ на поверхности почти полностью отсутствует адсорбированный кислород, а количество адсорбированного монооксида углерода возрастает с увеличением P_{CO} . В то время, когда публиковались первые работы Ленгмюра по окислению CO на поверхности Pt и Pd, т.е. когда предполагалось, что адсорбированный кислород реагирует с газообразным CO, оставалось неясным, почему адсорбционно-насыщенная кислородом поверхность катализатора при $P_{O_2}/P_{CO} > 1$ не способствует ускорению реакции (реакция имеет первый порядок по P_{CO} и нулевой – по P_{O_2} и почему при $P_{O_2}/P_{CO} < 1$ адсорбция CO приводит к торможению реакции (наблюдается отрицательный порядок по P_{CO}).

Эту проблему удалось решить, лишь используя современные методы анализа. На поверхности платины адсорбировали некоторое количество ^{13}CO , после чего подавали смесь газов ^{12}CO и O_2 ($P_{CO}/P_{O_2} = 0,24$), измеряли количество $^{13}CO_2$ в образовавшемся CO_2 и сопоставляли его с соотношением количества адсорбированного монооксида углерода ^{13}CO и монооксида углерода в газовой фазе (^{12}CO). Эксперимент показал, что в начальный период образуется почти исключительно изотопсодержащий диоксид углерода $^{13}CO_2$, т.е. реакция идет по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда и в реакцию вступают адсорбированные молекулы (рис. 5.21). В области $P_{CO}/P_{O_2} \approx 1$ (рис. 5.20) ни кислород, ни монооксид углерода не адсорбируются и поверхность остается чистой. При наличии на поверхности CO(адс) и O(адс) (адс



Р и с. 5.21. Два предполагаемых механизма реакции при введении на поверхность Pt (с предварительно адсорбированным ^{13}CO) смеси $^{12}CO + O_2$.

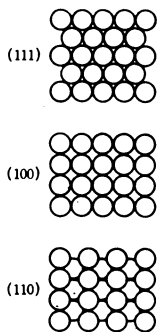
означает адсорбированную частицу) в отношении 1:1 адсорбция на поверхности больше не идет. Соответствующая ситуация представлена на рис. 5.18: переход от R к X_1 тормозится. Применительно к поверхности катализатора это означает, что число центров адсорбции CO(адс) и O(адс) начинает лимитировать процесс. Это обстоятельство представляется странным, поскольку коэффициенты прилипания CO и O₂ весьма велики (1 и 0,4 соответственно). Подобная картина обычно наблюдается в том случае, когда при температурах, соответствующих высоким скоростям реакции, уменьшается давление. В этой ситуации процесс лимитируется массопереносом, поскольку число молекул, соударяющихся с поверхностью катализатора в единицу времени, уменьшается. Необходимо обратить внимание, что лимитирование массопереносом отличается от лимитирования процесса адсорбцией в обычных условиях протекания реакции.

Если реакция лимитируется массопереносом (или адсорбцией), в том случае, когда скорость поверхностной реакции велика, при отклонении соотношения CO(адс) и O(адс) от стехиометрического избыточный компонент накапливается на поверхности и реакция переходит в стационарную область. Эта ситуация представлена на рис. 5.20. При $P_{CO}/P_{O_2} \approx 1$ соотношение поверхностных форм резко меняется.

С повышением давления CO, когда скорость адсорбции приближается к скорости поверхностной реакции, поверхностные центры освобождаются от адсорбированного кислорода. Следует отметить, что при тех давлениях, при которых обычно проводят эту реакцию (за исключением области малых давлений), CO ингибирует реакцию окисления.

При окислении CO на Pt и Pd некоторые молекулы, адсорбированные на определенных местах поверхности, не превращаются в промежуточные продукты, и чтобы выяснить вопрос о том, какое влияние на скорость реакции оказывает природа адсорбированных форм, важно исследовать адсорбцию на монокристаллах. Поверхность Pd(111) с адсорбированными на ней молекулами CO (в количестве $\frac{1}{3}$ и больше от числа атомов на поверхности, $\theta_{CO} \geq 1/3$) перестает адсорбировать кислород.

На рис. 5.22 представлена структура поверхности при $\theta_{CO} = \frac{1}{3}$, полученная методом дифракции медленных электронов. На рис. 5.22, а черными точками обозначены дифракционные пятна атомов металла, а белыми точками — дополнительные дифракционные пятна. На рис. 5.22, б показана соответствующая этой картине структура CO($\sqrt{3} \times \sqrt{3}/R 30^\circ$). Насыщенной кислородом поверхности соответст-



Р и с. 5.22. Структуры поверхности Pt (кгц), дифракционная картина (а) поверхности (111) Pt при адсорбции CO ($\theta_{\text{CO}} = 1/3$) и соответствующая ей структура $\sqrt{3} \times \sqrt{3} / R 30^\circ$ (б) [Conrad H., Ertl G., Küppers J., Surf. Sci., **76**, 323 (1978)].

Светлые кружки — дифракционные пятна, появляющиеся в процессе адсорбции CO.

вует структура $P(2 \times 2)$. Пространственная конфигурация структуры $\text{CO}(\sqrt{3} \times \sqrt{3} / R 30^\circ)$ не позволяет ей диссоциативно адсорбировать кислород и по мере увеличения доли этой структуры $\text{CO}(\sqrt{3} \times \sqrt{3} / R 30^\circ)$ число центров, ведущих диссоциативную адсорбцию O_2 , уменьшается, а вместе с тем уменьшается и скорость реакции.

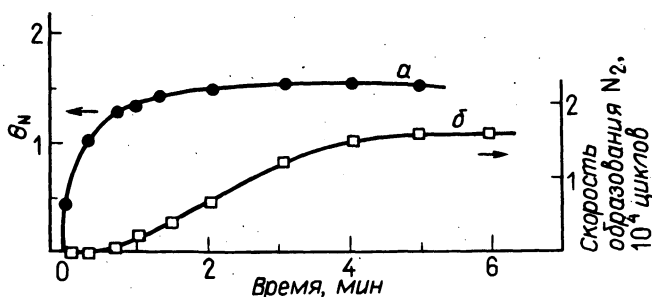
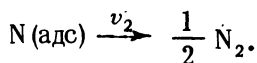
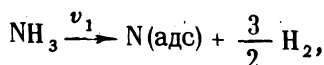
В рассмотренном примере поверхностная реакция протекает с высокой скоростью и при малых давлениях. Даже при избытке кислорода CO ингибирует процесс, так как покрывает поверхность катализатора. Такого рода кинетические эффекты наблюдаются несмотря на большую теплоту адсорбции O_2 (> 250 кДж/моль; теплота адсорбции CO составляет 142 кДж/моль), и характер протекания реакции не зависит от типа экспонируемой грани.

Лимитирующая стадия — десорбция. Разложение аммиака на поверхности вольфрама. Синтез аммиака на гетерогенном катализаторе представляет огромный теоретический и практический интерес, поэтому данная реакция относится к числу наиболее детально изученных. Рассматривая эту реакцию, также необходимо учитывать возможность существования лимитирующих стадий типа представленных на рис. 5.18.

Разложение аммиака на поверхности вольфрама происходит при относительно высоких температурах. Реакция имеет нулевой порядок по парциальному давлению аммиака (P_{NH_3}), а от парциального

давления азота и водорода не зависит. Еще в 1961 г. Кендзи, говоря об особенностях так называемой "адсорбции в процессе реакции", рассматривал эту реакцию в качестве модельной. Исследования показали, что скорость разложения NH_3 выше, чем скорость разложения ND_3 . Учитывая, что реакция имеет нулевой порядок по парциальному давлению аммиака, можно предположить, что лимитирующей стадией является разрыв связей $\text{N}-\text{H}$ на поверхности, насыщенной адсорбированными соединениями типа NH_3 или NH_x .

Изменение состояния поверхности катализатора в ходе процесса можно регистрировать непосредственно, используя методы фотоэлектронной спектроскопии. Такие данные получены, например, для поверхности вольфрама. На рис. 5.23 показано, в частности, как меняется состав поверхности вольфрамовой фольги после контакта с аммиаком при 973 К. Приведенные данные получены методом оже-спектроскопии. Найденные зависимости изменения количества адсорбированного атомарного азота $\text{N}(\text{адс})$ и скорости образования N_2 во времени позволяют предположить, что процесс разложения аммиака протекает в две стадии:



Р и с. 5.23. Увеличение количества адсорбированного азота и изменение скорости образования N_2 на начальной стадии реакции разложения аммиака на поверхности вольфрама (973 К, $P_{\text{NH}_3} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ Па) [Синс и др., Сёкубай (журнал "Катализ"), 20, 272 (1978)].

а — количество адсорбированного азота θ_N (по данным оже-спектроскопии); б — скорость образования N_2 (атом N /число атомов W).

Конечно, в действительности первый процесс является сложным и может включать различные лимитирующие элементарные процессы, приводящие к образованию промежуточных продуктов X_n . Для предполагаемого двухстадийного механизма изменение количества $N(\text{адс})$ определяется простым выражением

$$dN(\text{адс})/dt = v_1 - v_2.$$

В условиях равновесия $dN(\text{адс})/dt = 0$ и $v_1 = v_2$. Зависимости v_1 и v_2 от $N(\text{адс})$, представленные на рис. 5.24, показывают, что величина v_2 определяется только значением $N(\text{адс})$, в то время как v_1 сложным образом зависит и от $N(\text{адс})$, и от условий реакции (P_{NH_3}). Точки пересечения кривых v_1 и v_2 на рисунке соответствуют равновесным состояниям исследуемой поверхности.

Возвращаясь к модели, показанной на рис. 5.18, можно сказать, что узким каналом процесса является стадия $X_n \rightarrow \Pi$, а уровень P соответствует подводу реагентов. При достаточно высоком уровне в сосуде X_n скорость вытекания из него ($X_n \rightarrow \Pi$) перестает зависеть от

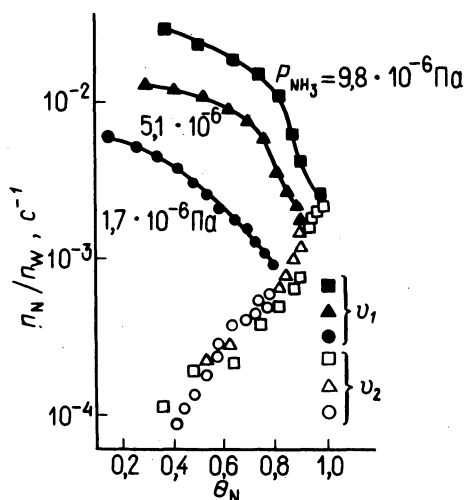
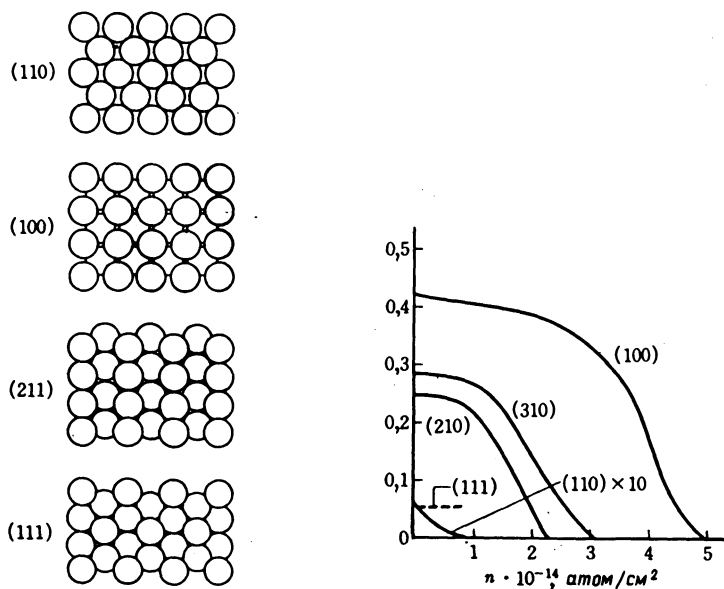


Рис. 5.24. Зависимость v_1 — скорости образования $N(\text{адс})$ и v_2 — скорости образования N_2 из $N(\text{адс})$ от количества адсорбированного азота (θ_N) при 1073 К при различных давлениях аммиака [Синс и др., Сёкубай (журнал "Катализ"), 20, 272 (1978)].

состояния других частей системы. При замене NH_3 на ND_3 точка равновесия $v_1 = v_2$ сдвигается в сторону больших значений $N(\text{адс})$. Это связано с тем, что скорость разложения NH_3 выше, чем у ND_3 , т.е. скорость v_2 зависит только от $N(\text{адс})$.

Из сказанного выше следует, что количество азота, адсорбированного на поверхности вольфрама, в процессе реакции значительно изменяется и нельзя просто связывать количество адсорбированного на чистой поверхности азота с механизмом разложения аммиака. К тому же эта величина сильно зависит от конкретного типа кристаллографической плоскости (рис. 5.25). Большой интерес представляют спектры десорбции азота с поверхности (100) вольфрама. Если на такой поверхности предварительно при 78 К адсорбируют азот, то при ее нагревании наблюдаются спектры типа γ , β_2 (сплошная линия на рис. 5.26, а), причем число атомов азота, соответствующее спектру β_2



Р и с. 5.25. Структура поверхности монокристалла W(оцк) и коэффициенты прилипания s молекул N_2 на различных кристаллографических поверхностях [Schmidt L.D., Topics Applied Physics, vol. 4 (R.Gomer ed.) Springer-Verlag, 1975].

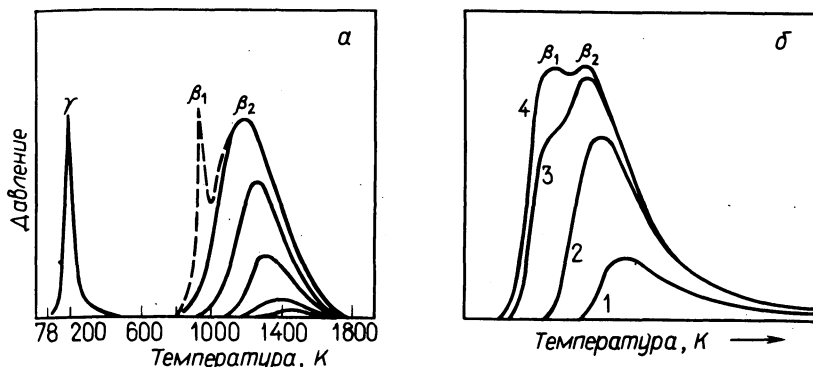


Рис. 5.26. а – спектр термодесорбции азота с поверхности W(100); сплошные кривые – адсорбция при 78 К; штриховые – адсорбция при 300 К [Clavenna L.R., Smidt L.D., Surf. Sci., **22**, 365 (1970)]. б – спектры термодесорбции азота, адсорбированного на поверхности W(100) при разложении NH_3 (800 К); 2 – десорбция из наполовину заполненного слоя ($0,5 \cdot 10^{15}$ атом/ см^2); 4 – десорбция из мономолекулярного адсорбированного слоя [Estrup P.J., Anderson J., J. Chem. Phys., **49**, 523 (1968)].

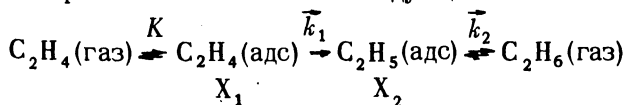
составляет примерно половину числа атомов вольфрама, находящихся на поверхности ($0,5 \cdot 10^{15}$ атом/ см^2). Дифракционная картина, полученная методом ДМЭ, указывает на наличие структур $\text{C}(2 \times 2)$. Однако в том случае, когда азот предварительно адсорбируется при комнатной температуре, в спектре десорбции наблюдается пик β_1 , соответствующий адсорбированному состоянию с другой энергией активации (штриховая кривая на рис. 5.26, а). Сравнивая эти спектры десорбции азота, связанного с поверхностью того же катализатора при разложении на нем аммиака при 800 К, можно сразу отметить появление пика типа β_2 при $\theta_N > \frac{1}{2}$, говорящего о перестройке поверхности W(100) в процессе адсорбции N_2 и образовании поверхностных структур $\text{C}(2 \times 2)$. Такая перестройка, как и следует ожидать, меняет энергию активации процесса адсорбции N_2 (по сравнению с энергией активации адсорбции N_2 для чистой поверхности вольфрама), что и приводит к значительному усложнению всей картины разложения аммиака.

Лимитирующая стадия – поверхностная реакция. Гидрирование этилена на поверхности ZnO. В результате каталитического гидрирования этилена (C_2H_4) дейтерием (D_2) на поверхности оксида цинка ZnO образуется в основном дейтеросодержащий этан- d_2 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$). В то же время при гидрировании на поверхности никеля и других каталитически активных металлов образуется этан- d ($\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$).

почти не содержащий дейтерированных молекул. Это различие можно объяснить обратимыми процессами образования промежуточных продуктов. При реакциях

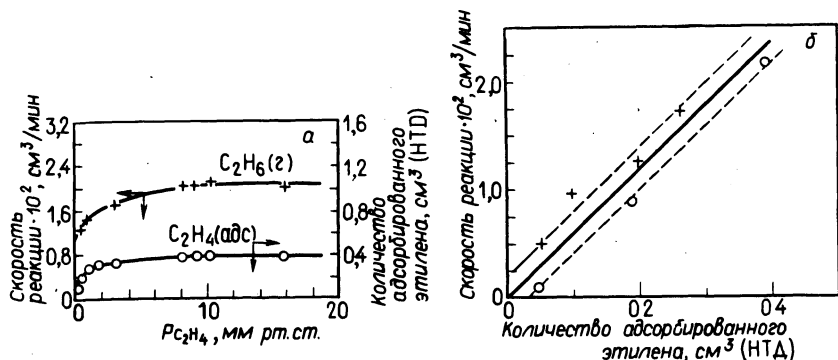
- 1) $D_2 \rightleftharpoons 2D(\text{адс}),$
- 2) $C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_4(\text{адс}),$
- 3) $D(\text{адс}) + C_2H_4(\text{адс}) \rightleftharpoons C_2H_4D(\text{адс}),$
- 4) $D(\text{адс}) + C_2H_4D(\text{адс}) \rightleftharpoons C_2H_4D_2$

на поверхности большинства каталитических активных металлов обратимые стадии (2) и (3) протекают настолько быстро (в обоих направлениях), что образующийся на поверхности $D(\text{адс})$ успевает, вероятно, обменяться на $H(\text{адс})$ и продуктом реакции является почти исключительно этан- d_0 . В то же время на поверхности катализатора ZnO быстро и обратимо идет лишь адсорбция C_2H_4 , а стадия гидрирования (3) протекает необратимо, поэтому поверхностная концентрация $D(\text{адс})$ не уменьшается и образуется этан- d_2 . Реакцию в стационарном режиме можно описать следующей схемой:

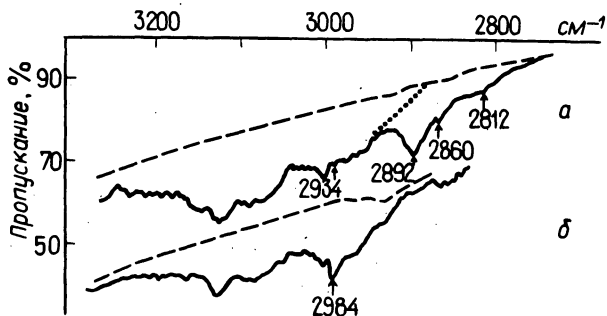


где величина X_1 (количество обратимо адсорбированного этилена) отличается от X_2 . Экспериментальные данные, представленные на рис. 5.27, показывают, что скорость реакции пропорциональна количеству адсорбированного этилена.

Механизм процесса гидрирования C_2H_4 на ZnO был исследован методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах, снятых при стационарном течении процесса (рис. 5.28), появляются новые полосы поглощения при 2892, 2860 и 2812 см^{-1} и полосы при 2910, 2860 и 2150 см^{-1} . Последние три полосы свидетельствуют об обмене H_2 с D_2 , причём полоса при 2150 см^{-1} указывает на наличие валентных колебаний связи $C - D$. Новые полосы поглощения можно однозначно приписать промежуточным продуктам X_2 , поскольку при прекращении подачи C_2H_4 на поверхность спектры изменяются в соответствии с последовательностью, представленной на рис. 5.29. Полосы поглощения, соответствующие адсорбированному этилену (X_1), исчезают быстро, в то время как полоса при 2890 см^{-1} (X_2) уменьшается относительно медленно. Скорость реакции в начальный период этой стадии почти равна



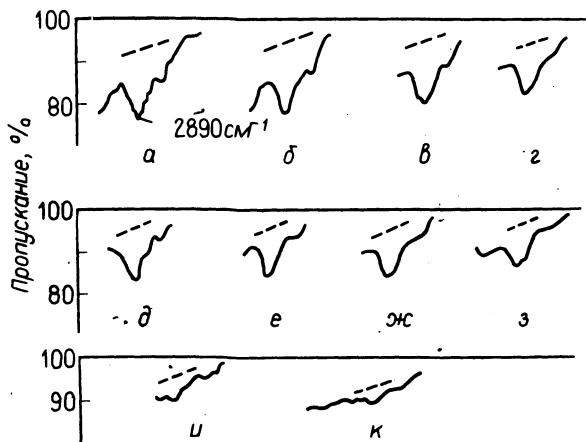
Р и с. 5.27. Зависимость количества адсорбированного этилена от давления (а) и зависимость скорости реакции от количества адсорбированного этилена (б) при гидрировании этилена на ZnO при 26° С [Tanaka K., Blyholder G., J. Phys. Chem., 76, 1394 (1972)].



Р и с. 5.28. ИК-спектры, наблюдаемые при гидрировании этилена на ZnO [Dent A.L., Kokes K.J., J. Phys. Chem., 74, 3653 (1970)].
 а - $P_{H_2} = 420$ мм рт. ст., $P_{C_2H_4} = 340$ мм рт. ст.; б - $P_{H_2} = 0$; $P_{C_2H_4} = 240$ мм рт. ст.

скорости стационарного режима. Все это позволяет заключить, что лимитирующей стадией в этом случае является стадия образования $C_2H_5(адс)$, связанная с обратимым образованием на поверхности $C_2H_4(адс)$.

Все описанные выше механизмы реакций основаны на образовании на поверхности адсорбированных состояний и промежуточных про-



Р и с. 5.29. Изменение интенсивности полосы с $\nu=2890 \text{ см}^{-1}$ после прекращения подачи этилена [Dent A.L., Kokes R.J., J. Phys. Chem., **74**, 3653 (1970)].
 а – б – стационарное состояние: $P_{\text{H}_2}=420 \text{ мм рт. ст.}$, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=340 \text{ мм рт.ст.}$;
 в – к – спектры, полученные через 0,4; 1,5; 2,8; 4,4; 6,9; 13,5; 29,5 и 35,5 мин после прекращения подачи этилена.

двуктов. Механизмы большинства используемых каталитических реакций намного сложнее, и, чтобы все стало понятным, их необходимо тщательно изучить на молекулярном уровне. Однако можно надеяться, что будут разработаны практические методы расчета каталитических эффектов и механизмов каталитических реакций для реальных промышленных условий.

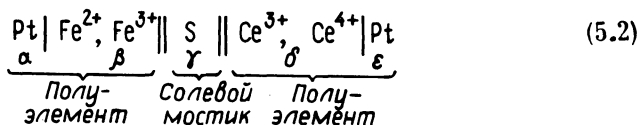
Б. Электродные реакции

1. Реакции в электрохимических системах

Реакция титрования железа(II) церием(IV) в водном растворе

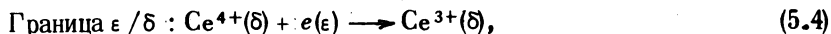
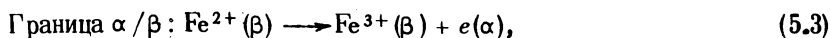


представляет собой типичный пример окислительно-восстановительной реакции в гомогенной жидкой фазе. В электрохимии же обычно изучаются реакции такого типа, протекающие в негомогенных системах. Рассмотрим, например, такой элемент (рис. 5.30):



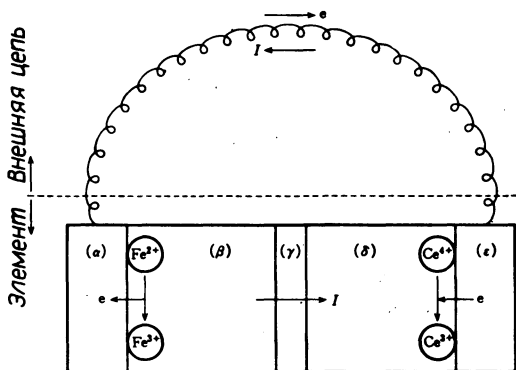
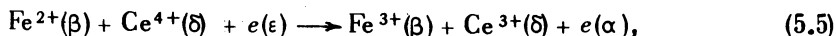
S – пористая мембрана или сифон (содержащий раствор электролита), позволяющий полуэлементам электрически взаимодействовать друг с другом в отсутствие перемешивания растворов.

Если концентрация ионов каждого типа составляет примерно 1 моль/дм³, между электродами ε и α при комнатной температуре возникает разность потенциалов, приблизительно равная +0,8 В, и замыкание цепи проводником приводит к появлению электрического тока I, направление которого указано стрелкой. Внутри элемента положительный заряд переносится от электрода α к электроду ε. Одновременно на границах электродов α, ε и фаз β, δ происходят так называемые электродные реакции:



приводящие к обмену зарядами между электродом и раствором.

Объединяя (5.3) и (5.4), получим уравнение



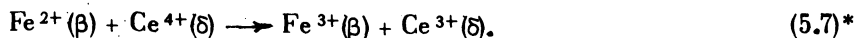
Р и с. 5.30. Гальванический элемент. Замкнутая цепь Pt | Fe²⁺, Fe³⁺ || S || Ce³⁺, Ce⁴⁺ | Pt.

описывающее как перенос положительного заряда между электродами $\alpha \rightarrow \epsilon$, так и окисление Fe^{2+} в растворе β с одновременным восстановлением Ce^{4+} в растворе δ .

Если цепь замкнута, необходимо учитывать ток во внешней системе, благодаря чему



Из двух последних уравнений следует



Учитывать вид фаз β и δ необязательно, поэтому реакцию (5.7) можно рассматривать как прямой аналог химических окислительно-восстановительных реакций в гомогенных системах (типа реакций (5.1)). Однако эта аналогия относится к общему виду и продуктам реакций, хотя их механизмы принципиально различны**. Если реакция идет в гомогенной жидкой фазе, ионы Fe^{2+} и Ce^{4+} движутся вследствие тепловой диффузии, и необходимым условием реакции являются их столкновения. В то же время в гальваническом элементе эти ионы непосредственно не взаимодействуют друг с другом и вступают в независимые отдельные реакции на поверхности платиновых электродов. Ионы Fe^{2+} в процессе диффузии в растворе достигают поверхности электрода и, отдавая ему электрон, окисляются до Fe^{3+} . На другом электроде происходит передача (перенос) электрона на ион Ce^{4+} . Такой косвенный механизм передачи электрона и компенсации зарядов Fe^{2+} и Ce^{4+} , естественно, в значительной мере определяются свойствами материала электрода и т.п. Кроме того, скорость окислительно-восстановительной реакции очень сильно зависит от характеристик границы раздела электрод/раствор.

2. Электродный потенциал и направление электродной реакции

Для изучения направления электродных реакций и соответствующих условий равновесия очень удобно использовать термодинами-

* Эту реакцию обычно называют реакцией в гальваническом элементе (cell reaction).

** Это означает, что совпадают начальные и конечные состояния систем: термодинамические характеристики реакций (константа равновесия и т.д.) не связаны с механизмом.

ческую функцию \tilde{A} , называемую электрохимическим средством. Для электродной реакции



электрохимическое средство A в направлении реакции восстановления определяется следующим уравнением:

$$\tilde{A}_{\text{Red}} = (\tilde{\mu}_{\text{Ox}}^S + n\tilde{\mu}_e^M) - \tilde{\mu}_{\text{Red}}^S, \quad (5.9)$$

где индексы S и M относятся к фазам раствора и электрода соответственно. Величины $\tilde{\mu}_i^\alpha$ представляют собой электрохимические потенциалы компонентов i в фазе α :

$$\tilde{\mu}_i^\alpha = \mu_i^\alpha + Z_i F \varphi^\alpha, \quad (5.10)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{\ominus, \alpha} + RT \ln a_i,$$

где μ_i^α — химический потенциал, а $\mu_i^{\ominus, \alpha}$ — стандартный химический потенциал тех же компонент, φ^α — электрический потенциал фазы α , a_i — химическая активность (абсолютная), Z_i — электрический заряд частицы i -го компонента.

Подставляя (5.10) в (5.9), можно записать условие электрического равновесия электродной реакции (электронейтральности):

$$n = Z_{\text{Ox}} - Z_{\text{Red}}. \quad (5.11)$$

Электрохимическое средство электродной реакции определяется уравнением

$$\tilde{A}_{\text{Red}} = A_{\text{Red}} + nFE, \quad (5.12)$$

где

$$A_{\text{Red}} = (\mu_{\text{Ox}}^{\ominus, S} + n\mu_e^M - \mu_{\text{Red}}^{\ominus, S}) + RT \ln (a_{\text{Ox}}/a_{\text{Red}}), \quad (5.13)$$

$$E = \varphi^M - \varphi^S. \quad (5.14)$$

Величина A_{Red} соответствует электрохимическому средству без учета члена, относящегося к электрической энергии; E — разность электрических потенциалов фаз электрода и раствора, называемая электродным потенциалом*.

* Такое определение электродного потенциала связано с определенным выбором направления реакции, и его не следует смешивать с разностью потенциалов раствора и электрода, равной $\varphi^S - \varphi^M = -E$.

Термодинамическим условием равновесия является

$$\tilde{A}_{\text{Red}} = 0, \quad (5.15)$$

а условием самопроизвольной реакции восстановления

$$\tilde{A}_{\text{Red}} > 0. \quad (5.16)$$

Из уравнений (5.12) – (5.15) можно получить значение электродного потенциала E_{eq} , обеспечивающее равновесие электродной реакции, называемой равновесным потенциалом:

$$E_{\text{eq}} = \frac{A_{\text{Red}}}{nF} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E_c^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}, \quad (5.17)$$

где

$$E^0 = \frac{1}{nF} (\mu_{\text{Ox}}^{\theta, s} + n\mu_e^M - \mu_{\text{Red}}^{\theta, s}), \quad (5.18)$$

$$E_c^0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}}} \quad (5.19)$$

(c – мольная концентрация, γ – коэффициент активности). Величина E^0 , являющаяся характерным параметром реакции при постоянных температуре и давлении, называется стандартным (электродным) потенциалом, и E_c^0 переходит в стандартный потенциал при определенной мольной концентрации. Уравнение (5.17) обычно называют уравнением Нернста.

Используя зависимость равновесного потенциала от электрохимического сродства электродной реакции, можно переписать выражение для последнего следующим образом:

$$\tilde{A}_{\text{Red}} = -nF\eta, \quad (5.20)$$

$$\eta = E - E_{\text{eq}}, \quad (5.21)$$

где η – потенциал электрода, измеряемый от равновесного значения (этот потенциал называют перенапряжением). Величина $nF\eta$ представляет собой электрическую энергию, необходимую для протекания электродной реакции в каком-либо направлении из начального равновесного состояния.

3. Скорость электродной реакции

Скорость электродной реакции (5.8) выражается, как обычно, изменением dn_i содержания i -го компонента за время dt :

$$v = \frac{|dn_{\text{Ox}}|}{dt} = \frac{|dn_{\text{Red}}|}{dt} = \frac{1}{n} \frac{|dn_e|}{dt} \quad (5.22)$$

Величина dn_i равна количеству электронов, которыми обмениваются электроды и раствор в процессе электродной реакции. Одному молю электронов соответствует количество электричества, равное 1 моль $\cdot F$ (96 500 Кл). В рассматриваемой нами электродной реакции электрический заряд, переносимый через границу электрод/раствор, равен $dq = F|dn_e|$, поэтому уравнение (5.22) можно записать таким образом:

$$nFv = |dq/dt| = |I| \quad (5.23)$$

Ток I , связанный с электродной реакцией, называют электролитическим (или фарадеевским) током*. Уравнение (5.23) показывает, что он пропорционален скорости электродной реакции. Такая зависимость непосредственно вытекает из установленных Фарадеем законов электролиза.

Скорость электродной реакции v равна разности скоростей реакций окисления и восстановления (v_{Ox} и v_{Red}):

$$v = |v_{\text{Ox}} - v_{\text{Red}}| \quad (5.24)$$

Если определить парциальный анодный ток I_a и парциальный катодный ток I_c как

$$|I_a| = nFv_{\text{Ox}}, \quad |I_c| = nFv_{\text{Red}}, \quad (5.25)$$

можно получить уравнение для полного тока I :

$$|I| = |(|I_a| - |I_c|)| \quad (5.26)$$

До сих пор мы говорили об абсолютной величине электрического тока и связанной с ним скорости электродной реакции. Если же мы введем знак электрического тока, то тем самым определим и направление химической реакции. Если вся реакция идет в направлении окисления, ток положителен ($|I_a| > |I_c|$), если же вся реакция идет в направлении восстановления, ток отрицателен ($|I_a| < |I_c|$). Это можно записать так:

*Ток через границу электрод/раствор помимо электролитического включает зарядный (или емкостный) ток, необходимый для зарядки двойного электрического слоя. Ниже мы будем говорить об этом подробнее.

$$\left. \begin{aligned} I &= I_{\text{a}} + I_{\text{c}}, \\ I_{\text{a}} &= nFv_{\text{Ox}} > 0, \quad I_{\text{c}} = -nFv_{\text{Red}} < 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.27)$$

При динамическом равновесии системы скорости реакций, идущих в противоположных направлениях, равны, и поэтому суммарная скорость реакции равна нулю. Для электродной реакции условие равновесия имеет следующий вид:

$$I = 0; \quad |I_{\text{a}}| = |I_{\text{c}}| = I_0. \quad (5.28)$$

Так называемый обменный ток I_0 равен абсолютному значению парциальных токов в направлении окисления и восстановления.

Некоторые соотношения, характеризующие направление электродных реакций, электродные потенциалы и электрические токи, приведены в табл. 5.4 и на рис. 5.31.

Таблица 5.4. Электродный потенциал и ток электролиза при различных направлениях электродных реакций

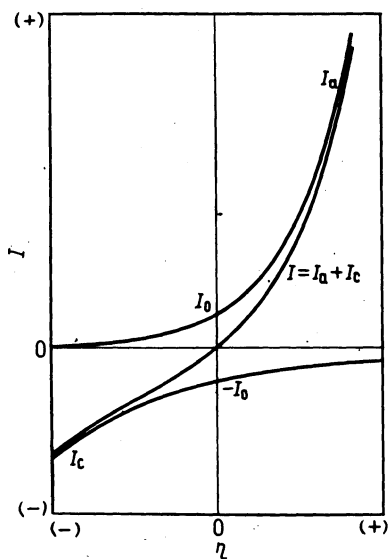
Направление реакции	Электродный потенциал	Ток электролиза
Равновесие: $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$	$E = E_{\text{eq}}; \eta = 0$	$I = 0; I_{\text{a}} = I_{\text{c}} = I_0$
Окисление: $\text{Red} \rightarrow \text{Ox} + ne$	$E > E_{\text{eq}}; \eta > 0$	$I > 0; I_{\text{a}} > I_{\text{c}} $
Восстановление: $\text{Ox} + ne \rightarrow \text{Red}$	$E < E_{\text{eq}}; \eta < 0$	$I < 0; I_{\text{a}} < I_{\text{c}} $

4. Кинетические параметры электродной реакции

Скорости электродных реакций, подобно скоростям обычных химических реакций, зависят от концентраций реагентов c_i , температуры T и давления P . Однако, рассматривая электродные реакции, необходимо учитывать электродный потенциал E . Формально для анодного (и катодного) тока можно написать такое уравнение:

$$I_{\text{a}(c)} = \Phi_{\text{a}(c)}(T, p, E, c_i), \quad (5.29)$$

где $\Phi_{\text{a}(c)}$ — функция переменных T , p , E и c_i . Основная задача анализа электродных реакций заключается в нахождении конкретного вида зависимости $\Phi_{\text{a}(c)}$ от каждой из этих переменных.



Р и с. 5.31. Зависимость тока электролиза I от перенапряжения η .

Применяя к электродным реакциям общие положения химической кинетики, можно найти некоторые важные параметры, определяющие зависимость электролитического тока от интенсивных термодинамических переменных.

Зависимость от температуры:

$$\frac{1}{|I_{\bullet(c)}|} \left(\frac{\partial |I_{\bullet(c)}|}{\partial p} \right)_{T, E, \mu_i} = \left(\frac{\partial \ln |I_{\bullet(c)}|}{\partial T} \right)_{p, E, \mu_i} = \frac{U_{\bullet(c)}^\ddagger(E)}{RT^2} \quad (5.30)$$

Зависимость от давления:

$$\frac{1}{|I_{\bullet(c)}|} \left(\frac{\partial |I_{\bullet(c)}|}{\partial p} \right)_{T, E, \mu_i} = \left(\frac{\partial \ln |I_{\bullet(c)}|}{\partial p} \right)_{T, E, \mu_i} = - \frac{V_{\bullet(c)}^\ddagger(E)}{RT} \quad (5.31)$$

Зависимость от химического потенциала:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|I_{\bullet(c)}|} \left(\frac{\partial |I_{\bullet(c)}|}{\partial \mu_i} \right)_{T, p, E, \mu_j \neq i} &= \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \ln |I_{\bullet(c)}|}{\partial \ln c_i} \right)_{T, p, E, \mu_j \neq i} = \\ &= \frac{\nu_i}{RT} \quad (5.32) \end{aligned}$$

Входящие в эти уравнения величины $U_{a(c)}^{\ddagger} E$ и $V_{a(c)}^{\ddagger}(E)$ представляют собой энергию активации и объем активации, зависящие от электродного потенциала E , μ_i — порядок реакции, в которой участвует реагент i . Зависимость энергии активации и объема активации от электродного потенциала является отличительной особенностью электродных реакций, которые в остальном аналогичны обычным химическим процессам.

Для зависимости скорости электродной реакции от потенциала получаем уравнение, подобное (5.30) и (5.31),

$$\frac{1}{|I_{a(c)}|} \left(\frac{\partial |I_{a(c)}|}{\partial E} \right)_{T, p, \mu_i} = \left(\frac{\partial \ln |I_{a(c)}|}{\partial E} \right)_{T, p, \mu_i} = \frac{q_{a(c)}^{\ddagger}}{RT}, \quad (5.33)$$

где величина $q_{a(c)}$ имеет размерность электрического заряда и связана с зарядом, вовлекаемым в активацию электродной реакции. Ее можно записать в виде

$$\left. \begin{aligned} q_{a(c)}^{\ddagger} - q_c^{\ddagger} &= nF, \\ q_{a(c)}^{\ddagger} &= \alpha_{a(c)} nF, \quad q_c^{\ddagger} = -\alpha_c nF, \\ \alpha_{a(c)} + \alpha_c &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (5.34)$$

Величины $\alpha_{a(c)}$ относятся к долям полного электрического заряда, передаваемого в процессе реакции (начальное состояние \rightarrow конечное состояние), их можно использовать для описания перехода (начальное состояние \rightarrow активированное состояние), поэтому $\alpha_{a(c)}$ часто называют коэффициентами переноса электродной реакции.

Подставляя уравнения (5.34) в (5.33), можно получить зависимость тока от потенциала (при постоянных T, p, c_i) в явном виде*:

$$\ln \frac{|I_{a(c)}|}{I_0} = \pm \frac{nF}{RT} < \alpha_{a(c)} > \eta, \quad (5.35)$$

где

$$< \alpha_{a(c)} > = \alpha_{a(c)} - \frac{1}{\eta} \int_0^{\eta} \left(\frac{\partial \alpha_{a(c)}}{\partial \eta} \right) \eta d\eta. \quad (5.36)$$

* Знаки \pm относятся к анодному (+) и катодному (−) току и соответствуют нижним индексам a и c .

Если допустить, что в интересующей нас области изменений потенциала величины $\alpha_{\bullet(c)}$ остаются постоянными $\langle \alpha_{\bullet(c)} \rangle = \alpha_{\bullet(c)}$, зависимость логарифма тока от напряжения имеет следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} \ln |I_{\bullet(c)}| &= a + b \eta, \\ a &= \ln I_0, \quad b = \left(\pm \frac{nF}{kT} \right) \alpha_{\bullet(c)}. \end{aligned} \right\} \quad (5.37)$$

Полученное выражение, известное как уравнение Тафеля, широко используется для описания реакций выделения водорода при электролитическом восстановлении и во многих других случаях.

5. Активационная поляризация и концентрационная поляризация

Рассмотрим в упрощенном виде изменение электролитного тока при смещении электродного потенциала на величину ΔE от некоторого стационарного значения \bar{E} (величины T и p считаются постоянными). Смещению потенциала соответствуют изменение тока на величину ΔI (стационарное значение тока равно \bar{I}) и изменение концентраций c_i реагирующих компонентов на поверхности электрода:

$$E = \bar{E} + \Delta E; \quad I = \bar{I} + \Delta I; \quad c_i = \bar{c}_i + \Delta c_i. \quad (5.38)$$

Считая ток I функцией переменных E и c_i , можно провести разложение в ряд Тейлора и определить изменение тока в первом приближении:

$$\Delta I = G_{ct} \Delta E + \sum \gamma_i \Delta c_i, \quad (5.39)$$

где

$$G_{ct} = \left(\frac{\partial I(\bar{E}, \bar{c}_i)}{\partial E} \right)_{T, p, c_i} = \frac{nF}{RT} (\bar{\alpha}_a \bar{I}_a - \bar{\alpha}_c \bar{I}_c), \quad (5.40)$$

$$\gamma_i = \left(\frac{\partial I(\bar{E}, \bar{c}_i)}{\partial c_i} \right)_{T, p, E, c_{j \neq i}} = \frac{v_{i,a}}{\bar{c}_i} \bar{I}_a + \frac{v_{i,c}}{\bar{c}_i} \bar{I}_c, \quad (5.41)$$

$\bar{\alpha}_{\bullet(c)}$ — электродные коэффициенты переноса при стационарном значении потенциала \bar{E} , $v_{i, \bullet(c)}$ — порядок реакции, в которой участвует компонент i (при протекании реакции в направлении окисления или восстановления соответственно). При достаточно малых значениях ΔE и Δc_i можно ограничиться лишь членами первого порядка в разложении.

Вклад первого члена правой части уравнения (5.39), соответствующий изменению тока при смещении потенциала, но при фиксированных параметрах системы (температура, давление, концентрации), называют **активационной поляризацией**. Вклад второго члена, соответствующий изменению тока, связанному с изменением концентраций реагентов на поверхности электрода, принято называть **концентрационной поляризацией**.

Коэффициенты G_{ct} и γ_i определяются лишь условиями стационарного состояния (\bar{E} , \bar{c}_i) и не зависят от времени, в то время как величины ΔE и Δc_i обычно являются функциями t . Такое различие позволяет получить производную тока по времени в виде уравнения

$$\frac{dI}{dt} = \frac{d\Delta I}{dt} = G_{ct} \frac{d\Delta E}{dt} + \sum \gamma_i \frac{d\Delta c_i}{dt} \quad (5.42)$$

Практически чаще имеется заданная функция $I(t)$, по виду которой и следует определять зависимость потенциала и концентраций от t . В эксперименте обычно искусственным образом регулируют значение потенциала и измеряют соответствующие изменения тока. Задача определения вида функциональной зависимости концентраций от времени представляется более сложной, и для ее решения приходится вводить различные теоретические модели механизмов электродных реакций. Например, задавая определенный набор элементарных реакций на электроде, можно получить систему дифференциальных уравнений для концентраций реагентов. Решение этой задачи, естественно, определяется теми физическими предпосылками, которые закладываются в предполагаемый механизм, и сложность решения задач такого типа связана с правильным описанием конкретных условий.

Рассмотрим еще один простейший случай, когда при стационарном протекании электродной реакции потенциал меняется на микроскопическую величину. Для стандартных значений \bar{E} , \bar{I} , \bar{c}_i известны соотношения

$$\bar{E} = E_{eq}, \quad I = 0,$$

концентрации \bar{c}_i равны концентрациям реагентов в растворе. Коэффициенты G_{ct} и γ_i записываются в виде

$$G_{ct} = (nF/RT)I_0, \quad (5.43)$$

$$\gamma_i = (I_0/\bar{c}_i)(\nu_i, \alpha - \nu_i, \beta). \quad (5.44)$$

Пренебрегая вкладом концентрационной поляризации, получим, что вблизи равновесного состояния должна наблюдаться линейная зави-

симось тока от напряжения (с коэффициентом пропорциональности C_{ct}). Измерения такого типа используются на практике для нахождения значений обменного тока I_0 .

6. Константа скорости электродной реакции

Если парциальный анодный и катодный токи электродной реакции (5.8) линейно связаны с концентрациями*

$$I_a \propto A c_{\text{Red}}, \quad |I_c| \propto A c_{\text{Ox}}, \quad (5.45)$$

то константы скорости реакций окисления (k_{Ox}) и восстановления (k_{Red}) можно определить следующим образом:

$$k_{\text{Ox}} = \frac{I_a}{nFAc_{\text{Red}}}, \quad k_{\text{Red}} = \frac{|I_c|}{nFAc_{\text{Ox}}} \quad (5.46)$$

(A — площадь поверхности электрода). Эти константы зависят не только от температуры и давления, но и от электродного потенциала. Размерность констант (5.46) отличается от размерности констант скоростей в гомогенных системах, и для реакций первого порядка они обычно измеряются в см/с.

В условиях динамического равновесия (в системе с равновесным потенциалом E_{eq}) константы скорости должны удовлетворять следующему соотношению:

$$k_{\text{Ox}}(E_{\text{eq}})/k_{\text{Red}}(E_{\text{eq}}) = c_{\text{Ox}}/c_{\text{Red}}. \quad (5.47)$$

Используя термодинамическое выражение для E_{eq} (5.17), можно переписать (5.47) в виде

$$\ln \frac{k_{\text{Ox}}(E_{\text{eq}})}{k_{\text{Red}}(E_{\text{eq}})} = \frac{nF}{RT} (E_{\text{eq}} - E_c^{0'}). \quad (5.48)$$

Если равновесие достигается при $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}} = 1$ моль/дм³ (стандартное состояние с заданной мольной концентрацией), когда равновесный потенциал равен $E_c^{0'}$, из уравнения (5.48) следует:

$$k_{\text{Ox}}(E_c^{0'}) = k_{\text{Red}}(E_c^{0'}) = k_c^{\ominus}. \quad (5.49)$$

При потенциале $E_c^{0'}$ константы скоростей окисления и восстано-

* Предполагается, что реакции окисления Ox и восстановления Red имеют первый порядок.

ления равны друг другу и величине k_c^\ominus , называемой стандартной константой скорости*. Этот параметр широко используется в теории электродных реакций.

Константы скорости электродных реакций удобно использовать в теории переходного состояния, согласно которой константа скорости реакции восстановления (5.8) определяется как

$$k_{\text{Red}} = \chi z \frac{y_{\text{Ox}}}{y_{\ddagger}} \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger G_{\text{Red}}^\ominus}{RT}\right), \quad (5.50)$$

где χ — так называемый трансмиссионный коэффициент, z — частота столкновений переходных комплексов с поверхностью электрода (обычно в см/с), $\Delta^\ddagger G_{\text{Red}}^\ominus$ — стандартная свободная энергия активации, y_{Ox} и y_{\ddagger} — коэффициенты активности оксида Ox и активированного комплекса \ddagger .

Обычно коэффициент активности компонента i связан с его избыточным химическим потенциалом μ_i^E соотношением

$$\mu_i^E = RT \ln y_i, \quad (5.51)$$

используя которое, можно видоизменять уравнение (5.50):

$$\ln k_{\text{Red}} = \ln(\chi z) - \frac{1}{RT} (\Delta^\ddagger G_{\text{Red}}^\ominus + \Delta^\ddagger G_{\text{Red}}^E), \quad (5.52)$$

$$\text{где } \Delta^\ddagger G_{\text{Red}}^E = \mu_{\ddagger}^E - \mu_{\text{Ox}}^E = RT (\ln y_{\ddagger} - \ln y_{\text{Ox}}). \quad (5.53)$$

Величина $\Delta^\ddagger G^E$ равна избыточной свободной энергии активации, и ее можно определить по термодинамическим свойствам начального и переходного состояний.

Зная константу скорости реакции, можно записать и определенный выше уравнениями (5.33) — (5.34) коэффициент переноса α_c :

$$\alpha_c = -\frac{RT}{nF} \left(\frac{\partial \ln k_{\text{Red}}}{\partial E} \right)_{T, p}. \quad (5.54)$$

Подставляя в уравнение (5.54) выражение для $\ln k_{\text{Red}}$ и учитывая независимость двух членов электродного потенциала E , можно выделить составляющие α_c в виде

$$\alpha_c = \alpha_c^\ominus + \alpha_c^E, \quad (5.55)$$

* Иногда k_c^\ominus называют также условной константой скорости.

$$\alpha_c^{\ominus} = \frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta^\ddagger G_{\text{Red}}^{\ominus}}{\partial E} \right)_{T, p}, \quad \alpha_c^E = \frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta^\ddagger G_{\text{Red}}^E}{\partial E} \right)_{T, p}, \quad (5.56)$$

где α_c^{\ominus} и α_c^E соответствуют зависимости от потенциала стандартной свободной энергии активации и избыточной свободной энергии активации соответственно*.

Полученные выражения для составляющих α_c^{\ominus} и α_c^E необходимы для анализа процессов переноса электрического заряда через поверхность раздела электрод/раствор.

7. Химическое окружение и двойной электрический слой

Поскольку перенос электрического заряда между фазами электрода и раствора совершается на поверхности электрода, необходимо учитывать структуру и свойства прилегающей к его поверхности области. При введении электрода в раствор электролита происходит перенос заряда к его поверхности и перераспределение ионов раствора вблизи электрода, приводящее к нейтрализации заряда. Результатом этого является образование на границе раздела сложного поверхностного слоя, состоящего из противоположно заряженных частиц, который обычно называют двойным электрическим слоем.

Двойной электрический слой подробно изучен для электродных систем без химических реакций (для так называемых поляризуемых электродов)**. Наличие химических реакций значительно усложняет структуру двойного слоя. Однако, если влияние реакций незначительно (как это имеет место, например, в растворах с большим содержанием электролитов, не участвующих в электродных реакциях), структуру двойного электрического слоя можно рассмотреть очень детально.

Двойной электрический слой состоит из непосредственно прилегающей к поверхности плотной области (слой Гельмгольца) и внешней диффузионной области (слой Гуи — Чепмена). Такую структуру двойного слоя иногда называют моделью Штерна. Первый слой образован

* Аналогичные составляющие можно записать и для коэффициента α_{\bullet} , соответствующего реакции окисления.

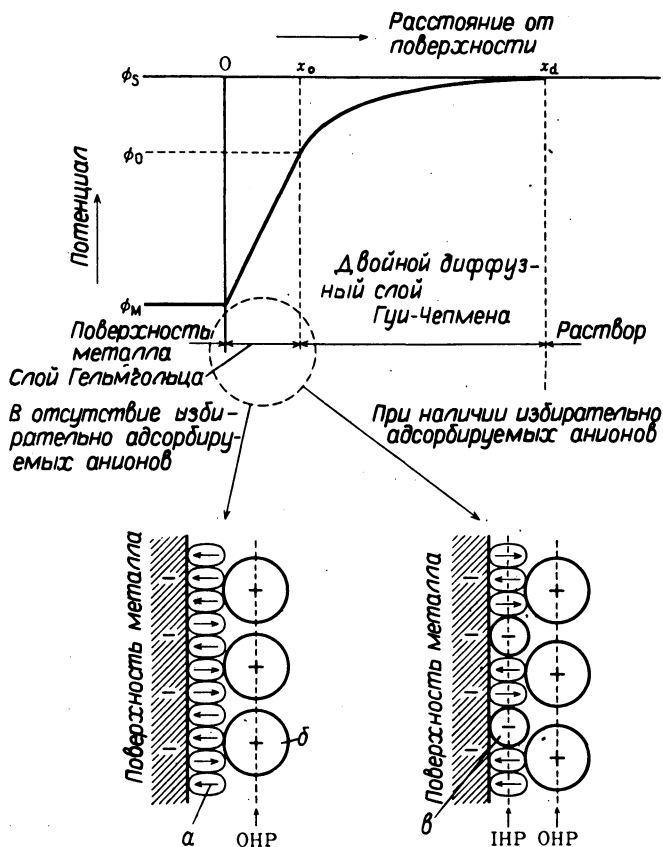
** Электролиты, не участвующие в электродных реакциях, называют нейтральными или безразличными.

ионами, сильно связанными с поверхностью электрода посредством электростатических сил. В диффузионном слое ионы электростатически взаимодействуют с поверхностью, участвуя одновременно в тепловом движении. Гуи и Чепмен описали поведение этого слоя, исходя из теории взаимодействия ионов Дебая – Хюккеля. Согласно этой теории, толщина диффузионного двойного слоя совпадает с толщиной ионной атмосферы; с ростом диэлектрической проницаемости раствора и с уменьшением ионной силы толщина диффузионного двойного слоя увеличивается. При 25° С в водном растворе она составляет около 10 и 1 нм (при ионной силе 0,001 и 0,1 моль/дм³ соответственно).

Отрицательно заряженные электроды электростатически связывают на поверхности только положительные ионы, однако при наличии специфического взаимодействия с отрицательными ионами необходимо учитывать и избирательную адсорбцию. Обычно в водных растворах степень гидратации анионов и радиус гидратированных анионов меньше, чем у катионов, и поэтому избирательно адсорбирующиеся на поверхности анионы внутри слоя Гельмгольца окружены гидратированными катионами, что приводит к образованию нового слоя. Плоскость с избирательно адсорбирующимися ионами называют внутренней, а плоскость с электростатически связанными ионами – внешней плоскостью Гельмгольца. Модель структуры двойного электрического слоя показана на рис. 5.32.

Слой Гельмгольца в жидком диэлектрике состоит из упорядоченно расположенных разноименно заряженных ионов и фактически представляет собой своеобразный плоский конденсатор, внутри которого электрический потенциал меняется линейно. В то же время, согласно теории Гуи – Чепмена, потенциал в двойном электрическом слое меняется по закону, близкому к экспоненциальному. Поэтому в целом кривая изменения потенциала при движении в направлении от электрода к раствору выглядит так, как показано на рис. 5.32.

Необходимо учитывать диффузию и другие процессы переноса вещества из раствора в двойной электрический слой, влияющие на структуру и потенциал слоя и приводящие в конечном счете к изменению механизмов электродных реакций. На рис. 5.33 приведена зависимость потенциала ϕ^0 на внешней плоскости Гельмгольца от электродного потенциала. В системах без избирательно адсорбируемых ионов (типа NaF) такая зависимость имеет очень простой вид, однако при наличии избирательно адсорбируемых ионов (системы KCl, KI) картина усложняется, и на кривых появляются максимумы.



Р и с. 5.32. Модель двойного электрического слоя и изменение потенциала по его толщине.

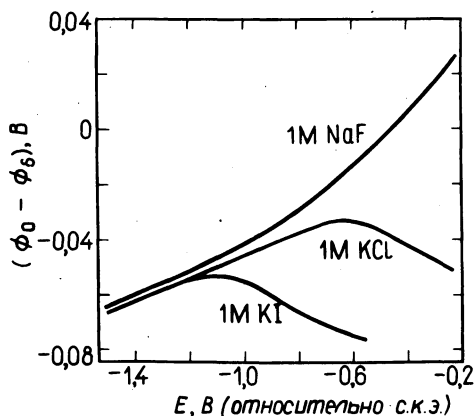
ОНР — внешняя плоскость Гельмгольца; ИНР — внутренняя плоскость Гельмгольца

a — диполи растворителя; *б* — катионы; *в* — специфически адсорбированные анионы.

8. Эффект двойного электрического слоя по Фрумкин

Исходя из описанной выше структуры двойного электрического слоя, можно предположить, что электродные реакции (5.8) протекают по следующей схеме.

Начальное состояние I. Реагент Ox жидкой фазы (с потенциалом, равным значению ϕ^s в растворе) и электрон в фазе электрода



Р и с. 5.33. Зависимость потенциала внешней плоскости Гельмгольца ($\phi_0 - \phi_S$) от электродного потенциала; водный раствор электролита Hg (1 моль/дм³) при 25° С.

находятся вне диффузионного двойного слоя.

Промежуточное состояние II. Реагент Oх и электрон максимально приближаются к плоскости переноса электрического заряда.

Переходное состояние ‡. Возможно образование активированного комплекса.

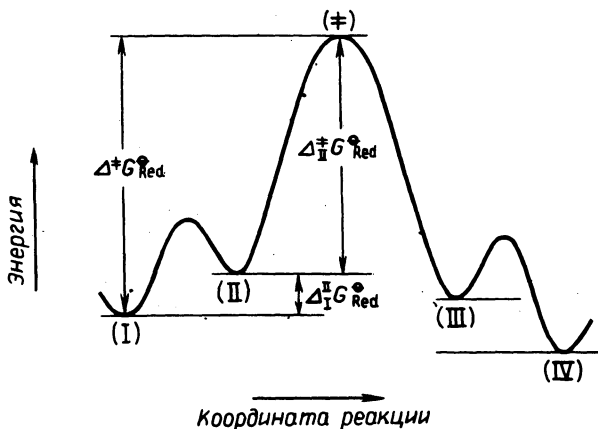
Промежуточное состояние III. Продукт реакции Red находится на плоскости переноса электрического заряда.

Конечное состояние IV. Продукт Red поступает из диффузионного двойного электрического слоя в раствор.

Реагент Oх поступает из раствора на внешнюю границу диффузионного двойного электрического слоя и, передвигаясь внутри слоя, достигает плоскости переноса зарядов (состояние I → II). Электростатическое взаимодействие Oх с электродом приводит к образованию активированного комплекса ‡ (состояние II → ‡), который превращается затем в продукт реакции Red (состояние ‡ → III), удаляющийся из диффузионного двойного слоя (состояние III → IV). На рис. 5.34 приведена энергетическая диаграмма, соответствующая описываемым процессам.

Стандартную свободную энергию активации реакции с таким механизмом можно записать в виде

$$\Delta \ddagger G_{\text{Red}}^{\ominus} = \Delta_{\text{II}}^{\ddagger} G_{\text{Red}^{\oplus}}^{\ominus} + \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} G_{\text{Red}^{\ominus}}^{\ominus} \quad (5.57)$$



Р и с. 5.34. Энергетическая диаграмма электродных реакций.

Совместно с уравнением (5.56) последнее уравнение приводит к следующему выражению для величины α_c^{\ominus} :

$$\alpha_c^{\ominus} = \frac{1}{nF} \left\{ \frac{\partial \Delta_{\text{II}}^{\ddagger} G_{\text{Red}}^{\ominus}}{\partial (E - \Delta_S^P \varphi)} \cdot \frac{\partial (E - \Delta_S^P \varphi)}{\partial E} + \frac{\partial \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} G_{\text{Red}}^{\ominus}}{\partial \Delta_S^P \varphi} \cdot \frac{\partial \Delta_S^P \varphi}{\partial E} \right\},$$

$$\Delta_S^P \varphi = \varphi^P - \varphi^S, \tag{5.58}$$

φ^P – потенциал поверхности переноса заряда.

Первый член правой части (5.58) представляет собой разность стандартной свободной энергии промежуточного состояния II и переходного состояния ($\Delta_{\text{II}}^{\ddagger} G_{\text{Red}}^{\ominus}$). Используя разность потенциалов между электродом и поверхностью переноса заряда ($E - \Delta_S^P \varphi = \varphi^M - \varphi^P$), можно ввести новый параметр

$$\beta = \frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta_{\text{II}}^{\ddagger} G_{\text{Red}}^{\ominus}}{\partial (E - \Delta_S^P \varphi)} = \frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta_{\text{II}}^{\ddagger} G_{\text{Red}}^{\ominus}}{\partial (\varphi^M - \varphi^P)} \tag{5.59}$$

и переписать (5.58) в виде

$$\alpha_c^{\ominus} = \beta + \left(\frac{1}{nF} \frac{\partial \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} G_{\text{Red}}^{\ominus}}{\partial \Delta_S^P \varphi} - \beta \right) \frac{\partial \Delta_S^P \varphi}{\partial E} \tag{5.60}$$

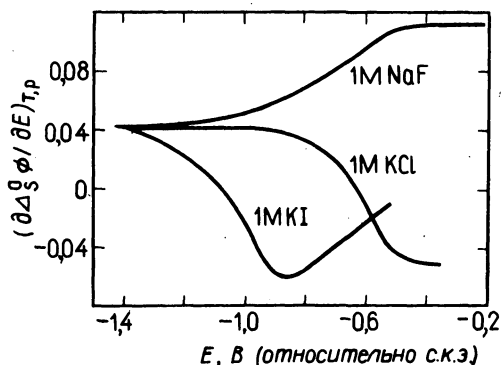
В предполагаемом механизме реакции разность электрической энергии между состояниями I и II (член, соответствующий электростатической энергии в $\Delta_I^{\text{II}} G_{\text{Red}}^{\ominus}$) совпадает с $Z_{\text{Ox}} F \Delta_S^P \varphi$ (Z_{Ox} — заряд реагента Ox с учетом знака). Следовательно, $\partial \Delta_I^{\text{II}} G_{\text{Red}}^{\ominus} / \partial \Delta_S^P \varphi = Z_{\text{Ox}} F$ и (5.60) переходит в

$$\alpha_c^{\ominus} = \beta + \left(\frac{Z_{\text{Ox}}}{n} - \beta \right) \frac{\partial \Delta_S^P \varphi}{\partial E}. \quad (5.61)$$

Величина второго члена в правой части (5.61) определяется структурой двойного электрического слоя. Описываемый этим членом процесс переноса называют эффектом **двойного электрического слоя по Фрумкин**.

Эффект основан на наличии градиентного члена $\partial \Delta_S^P \varphi / \partial E$, величина которого зависит от сочетания условий процесса (ионной силы раствора, вида нейтральных электролитов, наличия поверхностно-активных веществ и т.д.). Количественное измерение эффекта двойного электрического слоя представляет собой очень сложную экспериментальную задачу в первую очередь из-за трудности определения положения поверхности переноса заряда. Во многих случаях можно считать, что эта поверхность близка к внешней плоскости Гельмгольца, и поэтому потенциал φ^P можно просто приравнять потенциалу φ^0 последней.

На рис. 5.35 приведены примеры типов зависимостей $(\partial \Delta_S^0 \varphi / \partial E)(\Delta_S^0 \varphi = \varphi^0 - \varphi^S)$ от электродного потенциала в системе

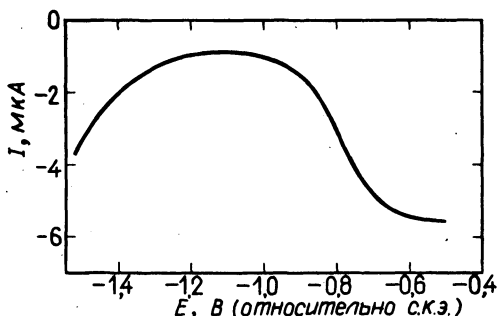


Р и с. 5.35. Зависимость $(\partial \Delta_S^0 \varphi / \partial E)_{T,P}$ от электродного потенциала; водный раствор электролита Hg (1 моль/дм³) при 25°С.

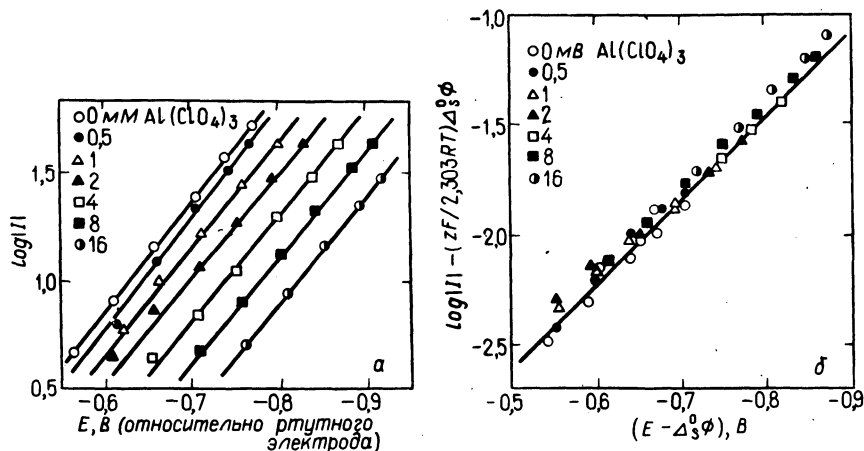
ртутный электрод/водный раствор. Величина $\partial \Delta_S^0 \varphi / \partial E$ для NaF (соединение не адсорбирующееся избирательно на поверхности электрода) монотонно возрастает и сохраняет положительное значение во всей области изменений E . В растворах, содержащих ионы галогенов (способных к избирательной адсорбции), картина усложняется в связи с тем, что $\partial \Delta_S^0 \varphi / \partial E$ меняет знак. Это показывает, что в системах с избирательной адсорбцией при восстановлении катионов ($Z < 0$) электродный потенциал становится отрицательным, вследствие чего меняется и знак (с положительного на отрицательный) соответствующего коэффициента переноса в уравнении (5.61). Обычно при электродных реакциях $\alpha_c > 0$ и k_{Red} в области отрицательных значений электродного потенциала растет. При $\alpha_c < 0$ этой области соответствует уменьшение k_{Red} . Это очень наглядно демонстрируется характером зависимости тока восстановления для ионов $S_2O_8^{2-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ на серебряном электроде. В области отрицательных значений электродного потенциала наблюдается сначала возрастание, а затем уменьшение тока (рис. 5.36). Такое неожиданное поведение системы можно объяснить лишь влиянием двойного электрического слоя.

Пренебрегая влиянием избыточной энергии на трансмиссионный коэффициент (т.е. принимая $\alpha_c^E \approx 0$), запишем условие $\alpha_c = \alpha_c^{\ominus}$, которое позволяет подставить (5.61) в (5.54) и получить интегрированием уравнение

$$\ln k_{\text{Red}} + \frac{Z_{\text{Ox}} E}{RT} \Delta_S^0 \varphi = \text{const} - \frac{\beta n F}{RT} (E - \Delta_S^0 \varphi) \quad (5.62)$$



Р и с. 5.36. Зависимость сила тока — напряжении при восстановлении $K_2S_2O_8$ ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) на ртутном электроде.



Р и с. 5.37. Восстановление Ga^{3+} на ртутном электроде. Влияние двойного электрического слоя Фрумкина на восстановление $\text{Ga}^{3+} + 3e(\text{Hg}) \rightleftharpoons \text{Ga}(\text{Hg})$ [Asada K., Delahay P., Sundaram A.K., *J.C.S.*, **83**, 3396 (1961)].

Состав раствора: 1 ммоль/дм³ Ga^{3+} + 0,02 моль/дм³ HClO_4 + x ммоль/дм³ $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$; 25° С.

a — график Тафеля, составленный без учета эффекта Фрумкина (вертикальная ось соответствует $\log k_{\text{Red}}$); b — график Тафеля, составленный с учетом эффекта Фрумкина (вертикальная ось соответствует левой части уравнения (5.62)); сила тока I измеряется в мкА.

с не зависящей от потенциала постоянной. Уравнение (5.62) описывает влияние двойного электрического слоя на величину константы скорости электродной реакции.

Зависимости $\ln k_{\text{Red}}$ от электродного потенциала E , наблюдаемые при изучении эффекта Фрумкина в системах с различными нейтральными электролитами, обычно не спрямляются, и кривые, полученные для различных растворов, имеют различную форму. Однако зависимость $\ln k_{\text{Red}}$ от $(E - \Delta_s^0\phi)$ для любого электролита при любой его концентрации имеет вид прямой с наклоном $\beta nF/RT$. Примером могут служить данные по восстановлению ионов Ga^{3+} на ртутном электроде в водном растворе перхлората алюминия при различных концентрациях (рис. 5.37).

9. Эффект избыточной энергии

Эффект двойного электрического слоя Фрумкина не исчерпывает всех воздействий нереагирующих электролитов на электродные реакции. Например, вычисленные только на основе этого эффекта значения потенциала внешней плоскости Гельмгольца при восстановлении кислорода и выделении водорода на серебряном электроде (в присутствии ионов галогена) не совпадают с измеряемыми.

Ниже перечислены факторы, которыми пренебрегли при рассмотрении эффекта двойного электрического слоя и которые, по видимому, необходимо учитывать.

1. В какой степени справедливо использованное выше предположение о равенстве потенциалов внешней плоскости Гельмгольца и поверхности переноса заряда? Другими словами, верно ли утверждение, что $\varphi^P = \varphi^0$, и какое значение φ^0 следует выбирать?

2. При наличии избирательной адсорбции поверхность переноса заряда смещается по направлению от электрода за внешнюю плоскость Гельмгольца. При этом равенство $\varphi^P = \varphi^0$ также нарушается, а выбор φ^0 и вносимая этим выбором ошибка не определены.

3. Помимо эффекта двойного электрического слоя Фрумкина необходимо учитывать еще возможный важный эффект избыточной энергии, т.е. эффект, связанный с величиной $\Delta \neq G_{\text{Red}}^E$.

Первые два фактора относятся собственно к эффекту двойного электрического слоя, и мы не будем на них останавливаться. Однако эффект избыточной энергии — явление принципиально новое, и его необходимо рассмотреть подробнее.

Вернемся к соотношению (5.53), устанавливающему для предлагаемого механизма реакции зависимость между избыточной свободной энергией активации и коэффициентами химической активности реагентов. Коэффициенты активности обычно зависят от вида веществ в системе (растворитель, электролиты и т.д.) и их концентрации. Коэффициенты активности реагентов в растворе, согласно теории Дебая — Хюккеля, определяются характером растворенного состояния и избыточным химическим потенциалом. Коэффициенты активности активированных комплексов определяются соответствующей моделью переходного состояния. Например, для переходного состояния электродной реакции в системе с адсорбированными веществами можно ввести двумерную решетку, образованную реагентами и избирательно адсорбированными веществами внутри слоя Гельмгольца. Ис-

пользуя подобную модель двумерного неидеального газа, Парсонс (1969 г.) получил для y_{\neq} следующее уравнение:

$$\ln y_{\neq} = \sum_i (2B_{\neq, i} \Gamma_i), \quad (5.63)$$

где Γ_i — избыток компонента i на поверхности, а $B_{\neq, i}$ — второй вириальный коэффициент, входящий в уравнение изотермы адсорбции. Обе эти величины зависят от энергии электростатического взаимодействия активированного комплекса с компонентом i , и обе могут в значительной степени менять структуру двойного электрического слоя. Если компонент i ускоряет реакцию, то $B_{\neq, i} < 0$.

Суммирование по i в (5.63) распространяется на все составляющие, включая активированные комплексы, однако обычно избыток комплексов на поверхности очень мал и членом $B_{\neq, i} \Gamma_i$ можно пренебречь. Для системы с высокой избирательностью адсорбции ионов X можно получить следующее приближенное уравнение:

$$\ln y_{\neq} = 2B_{\neq, X} \Gamma_X. \quad (5.64)$$

Коэффициент активности реагента O_x (величина y_{O_x}) в начальном состоянии не зависит от электродного потенциала. Поэтому коэффициент α_c можно, пренебрегая зависимостью $B_{\neq, X}$ от потенциала, определить как

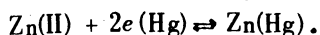
$$\alpha_c = \beta + \left(\frac{Z_{O_x}}{n} - \beta \right) \frac{\partial \Delta_S^P \phi}{\partial E} + \frac{RT}{nF} 2B_{\neq, X} \frac{\partial \Gamma_X}{\partial E}. \quad (5.65)$$

Решив совместно уравнения (5.65) и (5.54) и проводя интегрирование, получим окончательно для константы скорости восстановления k_{Red} уравнение

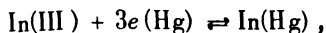
$$\ln k_{Red} + \frac{(Z_{O_x} - \beta_n) F}{RT} \Delta_S^P \phi = \text{const} - \frac{\beta_n F}{RT} + \ln y_{O_x} - 2B_{\neq, X} \Gamma_X, \quad (5.66)$$

которое показывает, что при фиксированном значении электродного потенциала (E постоянно) логарифм модифицированной константы скорости (полученной с учетом и эффекта двойного электрического слоя, и избыточной энергии) должен быть пропорционален избыточному количеству адсорбированного вещества X на поверхности (величина Γ_X). Такой коэффициент рассмотрен в работе Слутера и др., посвященной эффекту ускорения ионами галогенов реакции восстановле-

ния ионов $Zn(II)$ на ртутном электроде по схеме



Другим примером воздействия избирательно адсорбирующихся ионов может служить реакция восстановления $In(III)$ на ртутном электроде:



скорость которой резко увеличивается при наличии в системе тиоцианат-ионов, избирательно адсорбирующихся на поверхности ртути при участии атомов S, в то время как атомы N образуют с ионами $In(III)$ специфическое связанное состояние. На рис. 5.38 схематически показано, как в этом случае при B_{\neq} , $S_{CN} < 0$ образуется активированный комплекс. В такой системе в некоторой области значений потенциала наблюдается уменьшение тока восстановления с увеличением отрицательного электродного потенциала. Такое необычное поведение системы аналогично поведению рассмотренной ранее системы с ионами $S_2O_8^{2-}$ (рис. 5.36). Оно связано с уменьшением отрицательного электродного потенциала вследствие адсорбции на электроде избыточного количества ионов тиоциановой кислоты ($\partial \Gamma_{SCN^-} / \partial E > 0$), в результате чего значения коэффициента переноса α_c (5.65) становятся отрицательными.

Ускоряющим действием обладают в основном лишь сравнительно слабо поляризуемые ионы типа галоген-, тиоцианат- и цианат-ионов и т.д. Большие по размеру адсорбируемые ионы, например ионы тетраалкиламмония, ионы поверхностно-активных веществ и т.п., часто ингибируют электродную реакцию. Такие агенты электростатически взаимодействуют с активированными комплексами, однако они же

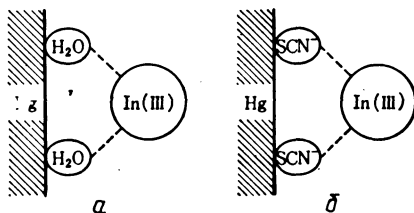


Рис. 5.38. Схема образования активированного комплекса в электродной реакции $In^{III} + 3e(Hg) \rightleftharpoons In(Hg)$ в отсутствие специфически адсорбируемых ионов (а) и при наличии специфически адсорбируемых ионов NCS^- (б).

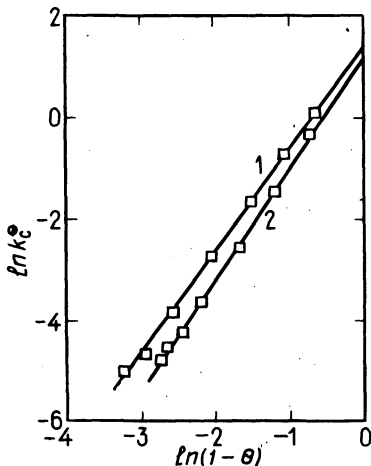
сильно блокируют активные центры поверхности. Эффект блокирования веществом X оценить довольно просто. Используя уравнение Фрумкина для изотермы адсорбции, напишем выражение для коэффициента химической активности активированного комплекса:

$$\ln \gamma_{\ddagger} = 2B_{\ddagger} + r_X \Gamma_X - r_X \ln \left\{ r_X \left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_S} \right) \right\}, \quad (5.67)$$

где r_X — число молекул растворителя, удаляемых с поверхности при адсорбции одной молекулы вещества X , а Γ_S — количество X при адсорбционном насыщении.

Используя соотношение (5.67), можно написать приближенное уравнение скорости электродной реакции при постоянном E , позволяющее учесть эффект ингибирования, связанный с присутствием X :

$$\ln k_{\text{Red}} = \text{const} + r_X \ln \left\{ r_X \left(1 - \frac{\Gamma_X}{\Gamma_S} \right) \right\}. \quad (5.68)$$



Р и с. 5.39. Влияние поверхностно-активного вещества X ($\theta = \Gamma_X/\Gamma_S$) на константу скорости k_{Red}^{\ominus} (см/с) восстановления Cd(II) по реакции $\text{Cd(II)} + 2e(\text{Hg}) \rightleftharpoons \text{Cd(Hg)}$ на ртутном электроде в водном растворе NaNO_3 (1 моль/дм³) при 25° С [Matsuda K., Tamamushi R., J. Electroanal. Chem., 75, 193 (1977)].

1 — X = полиоксизетиленлаурат, $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; 2 — X = полиэтиленгликоль, $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

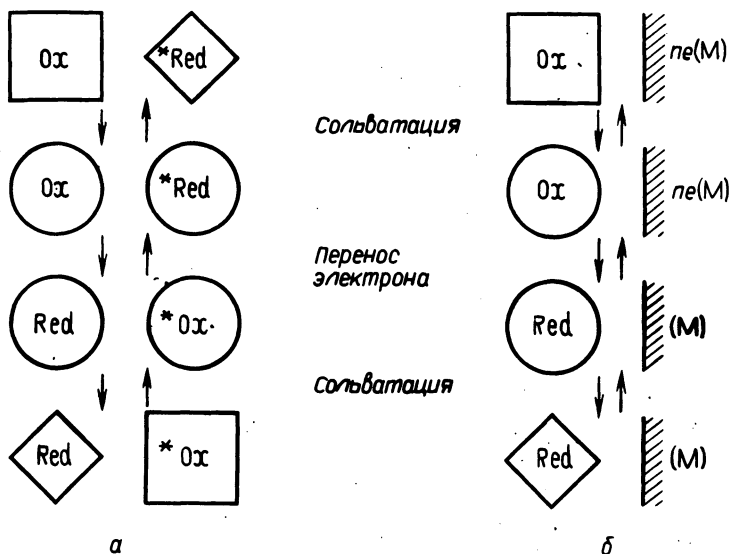


Рис. 5.40. Перенос электрона в гомогенных и негетогенных системах (знаки \square , \circ , \diamond указывают на различие в сольватированном состоянии). а – реакция обмена электронов в гомогенной системе; б – негетогенная электродная реакция.

Во всех случаях следует оценивать эффект двойного электрического слоя Фрумкина и влияние членов с V_{\pm} , χ и $\Gamma\chi$. Для систем, содержащих другие вещества, также влияющие на ход электродной реакции, можно записать уравнения типа уравнения (5.68). Еще одним примером процессов такого рода является реакция восстановления ионов кадмия на ртутном электроде. На рис. 5.39 приведены данные определения скорости этой реакции, наглядно демонстрирующие эффект ингибирования поверхностно-активными агентами (полиоксиэтиленлаурат и полиэтиленгликоль). В этом случае $r_{\chi} \approx 2$, т.е. каждая адсорбированная молекула поверхностно-активного вещества замещает на поверхности примерно две молекулы растворителя.

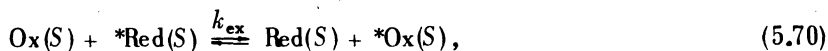
10. Механизм переноса электронов

Механизм переноса электронов в электродных реакциях во многом совпадает с механизмом аналогичного процесса, протекающего в гомогенных жидкофазных системах. Рассмотрим представленные

на рис. 5.40 реакции: электродную



например $\text{Fe}^{\text{III}} + e(\text{Pt}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}} + (\text{Pt})$,
и жидкофазную (в гомогенной системе)



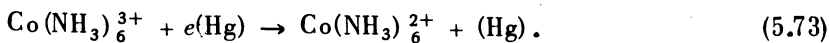
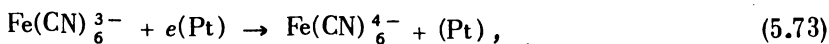
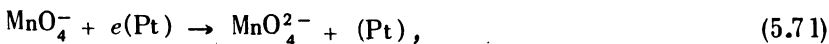
например $\text{Fe}^{\text{III}} + * \text{Fe}^{\text{II}} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\text{II}} + * \text{Fe}^{\text{III}}$.

Сравнение механизмов этих реакций приводит к выводу, что в электродной реакции весь электрод в целом играет роль огромной реагирующей частицы, выступая в качестве донора или акцептора электронов. Энергия электрона, передаваемого с металлического электрода M на комплекс Ox , близка к уровню Ферми, а электрон, переходящий на M с комплекса Red , поступает на уровень вблизи уровня Ферми. Поэтому для электронов металла можно учитывать лишь уровень Ферми, который фактически совпадает с химическим потенциалом электронов в металле. Изменение электродного потенциала приводит к изменению энергии реагирующей системы в процессе электродной реакции.

Реальные процессы переноса электронов протекают очень быстро (за время порядка 10^{-16} с), поэтому можно совершенно не учитывать изменения в положении ядер атомов, длин химических связей, ориентации молекул растворителя, ионной атмосферы* и других характеристик системы за время перехода. Иными словами, к реакциям переноса электронов применим принцип Франка – Кондона.

По изменению химической связи реакции передачи электронов можно подразделить на две большие группы.

1. Реакции, протекающие без разрушения и образования химических связей, например:



* Процессы изменения длин координационных связей, переориентации дипольных молекул растворителя и переориентации ионной атмосферы обычно длятся 10^{-14} , 10^{-11} и 10^{-8} с соответственно.

В системе, описываемой уравнением (5.72), оба компонента не способны к замещению иона и реакция осуществляется **во внешней сфере комплексных соединений**. Хотя при этом происходит поляризация молекул растворителя вблизи ионов, новые химические связи не образуются. В реакциях типа (5.73), по-видимому, происходит сильное растяжение связи $\text{Co} - \text{N}$, не приводящее, однако, к ее разрыву.

2. Реакции, протекающие с разрушением и образованием химических связей, например:



Рассмотрим вновь уравнение, определяющее константу скорости реакции восстановления k_{Red} (5.50). Если резонансная энергия, связанная с взаимодействием электронных орбиталей реагентов, достаточно велика по сравнению с барьерами на поверхности потенциальной энергии (резонансная энергия ≥ 2 кДж/моль), трансмиссионный коэффициент χ близок к единице и комплекс, достигающий вершины барьера, с почти 100%-ной вероятностью переходит в продукты. Такие процессы называют **адиабатическим переносом электронов** в отличие от **неадиабатического переноса** с малой резонансной энергией и $\chi \ll 1$.

Перенос электрона может также осуществляться вследствие квантовомеханического **туннельного эффекта**, вероятность которого при переносе легких частиц на короткие расстояния обычно велика. Например, для переноса протона (протолитической реакции) в растворе туннельный эффект пренебрежимо мал. Однако для электрона, масса которого приблизительно в 2000 раз меньше массы протона, он может быть достаточно сильным. Смещение протона в результате туннельного эффекта достигает лишь 0,1 нм, смещение же электрона примерно в 10 раз больше.

Теория переноса электронов в разнообразных неомогенных системах подробно изучена в свете представлений термодинамики и статистической физики различными авторами. Ниже кратко описана теория Маркуса, разработанная в шестидесятых годах. Исходя из адиабатического механизма, Маркус вывел для свободной энергии активации восстановительной реакции переноса электрона (5.8) в неомогенной системе следующее уравнение*:

* Аналогичные результаты для подобных систем были получены в 1960—1962 гг. советскими физиками.

$$\Delta \neq G_{\text{Red}} = \frac{w_R + w_P}{2} + \frac{\lambda}{4} + \frac{nF(E - E_c^{0'})}{2} + \frac{\{nF(E - E_c^{0'}) + w_P - w_R\}^2}{4\lambda}, \quad (5.76)$$

где E – электродный потенциал; $E_c^{0'}$ – стандартный потенциал при стандартной мольной концентрации; w_R , w_P – работа необходимая для переноса реагентов (продуктов) из раствора вне двойного электрического слоя к требуемому месту на поверхности переноса зарядов; λ – энергия, необходимая для осуществления перестройки структуры реагентов в процессе активации (перестройка внутренней сферы координационного соединения, изменение ориентации дипольных молекул раствора и ионной атмосферы).

В теории Маркуса параметры скорости реакции переноса электронов рассматриваются следующим образом.

1. Вблизи равновесия вклад $nF(E - E_c^{0'})$, связанный с электрической энергией, мал, и последним членом в уравнении (5.76) можно пренебречь. Тогда оно запишется в виде

$$\Delta \neq G_{\text{Red}}^{\ominus} = \frac{w_R + w_P}{2} + \frac{\lambda}{4} + \frac{nF(E - E_c^{0'})}{2}. \quad (5.77)$$

Для коэффициента α_c , исходя из уравнений (5.55) – (5.56) и пренебрегая членом $\alpha_c E_c$, получаем

$$\alpha_c = \frac{1}{2} + \frac{1}{2nF} \left\{ \frac{\partial(w_R + w_P)}{\partial E} + \frac{1}{2} \frac{\partial \lambda}{\partial E} \right\}, \quad (5.78)$$

где второй член в правой части соответствует описанному выше эффекту двойного электрического слоя Фрумкина.

Для совпадения с эффектом Фрумкина необходимо принять $\partial \lambda / \partial E = 0$. Вблизи равновесия следует ожидать, что значения α_c близки к 0,5. Экспериментальные результаты, полученные для сравнительно простых систем с одноэлектронной электродной реакцией при незначительной перестройке структуры реагентов, подтверждают теорию (см. табл. 5.5). При существенном отклонении от равновесия пренебрегать последним членом уравнения (5.76) уже нельзя, и в этом случае величина α_c линейно зависит от потенциала:

$$\alpha_c \simeq \frac{1}{2} + \frac{nF}{2\lambda} (E - E_c^{0'}). \quad (5.79)$$

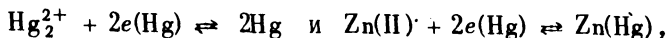
Таблица 5.5. Коэффициент переноса в относительно простых одноэлектронных электродных реакциях (в скобках указано значение, полученное с учетом эффекта Фрумкина)

Электродная реакция ^а	Поддерживающий раствор электролита	α_a	α_c
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA}) + e(\text{Hg}) = \text{Co}^{\text{II}}(\text{EDTA})$	0,4M NaNO ₃ + 0,1M буферный раствор ^б	0,49 (0,49)	0,52 (0,52)
$\text{Co}^{\text{III}}(\text{CyDTA}) + e(\text{Hg}) = \text{Co}^{\text{II}}(\text{CyDTA})$	То же	0,48	0,50
$\text{Cr}^{\text{III}}(\text{EDTA}) + e(\text{Hg}) = \text{Cr}^{\text{II}}(\text{EDTA})$	0,4M NaCl + 0,1M буферный раствор	0,39 (0,43)	0,58 (0,54)
$\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CyDTA}) + e(\text{Hg}) = \text{Cr}^{\text{II}}(\text{CyDTA})$	То же	0,67 (0,57)	0,33 (0,40)
$\text{Eu}^{\text{III}} + e(\text{Hg}) = \text{Eu}^{\text{II}}$	1M KCl	0,59 (0,59)	0,41
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e(\text{Pt}) = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	То же	—	0,5 – 0,6

^аEDTA.— этилендиаминтетрауксусная кислота, CyDTA — транс-1,2-циклогександиаминтетрауксусная кислота.

^бБуферный раствор солей уксусной кислоты.

В последние годы были получены данные по зависимости коэффициента переноса от потенциала для нескольких реакций, например



хорошо согласующиеся с теорией Маркуса.

2 Согласно теории Маркуса, стандартная константа скорости k_c^\ominus (для одноэлектронной передачи на электроде) и константа скорости обменной реакции k_{ex} (с одноэлектронной передачей в гомогенном растворе) должны быть связаны следующим соотношением*

$$\left(\frac{k_{ex}}{Z_{\text{с.о.и.н}}} \right)^{1/2} \approx \frac{k_c^\ominus}{Z_{\text{e.л.}}} \quad (5.80)$$

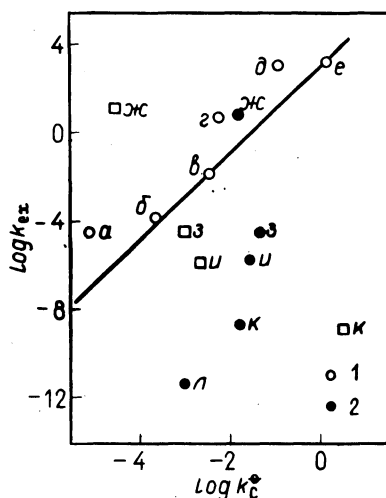
где $Z_{\text{с.о.и.н}}$ и $Z_{\text{e.л.}}$ — частотные факторы столкновений для соответствующих реакций, равные по порядку величины 10^{11} дм³/моль·с и 10^4 см/с. Справедливость соотношения (5.80) можно проверить экспериментально в условиях реакций, очень близких к тем, которые предполагались при обосновании теории. Результаты такой проверки (рис. 5.41) хорошо согласуются с теорией Маркуса, исключение составляют лишь данные, полученные для системы $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$.

Все сказанное выше относится главным образом к простым реакциям, проходящим во внешней сфере координационных соединений. Теоретическое и экспериментальное изучение более сложных систем (реакции во внутренней сфере координационных соединений, полупроводниковых электродов и т.п.) продолжается, и в настоящее время уже накоплено большое число данных по количественному и качественному описанию таких электродных реакций.

11. Роль электрода в механизме электродных реакций

Основным процессом в электродных реакциях является перенос заряда на границе раздела электрод/раствор. Поскольку реакция идет через стадию адсорбции промежуточных продуктов на поверхности электрода, чрезвычайно важно изучить роль состояния поверхности и ее материала. Например, величина обменного тока в реакции выделения водорода на электроде зависит от многих факторов, в том

*Это соотношение, строго говоря, относится к реакциям, проходящим во внешней сфере координационных соединений.



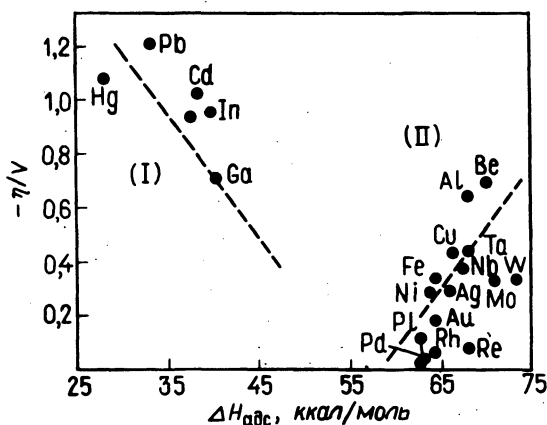
Р и с. 5.41. Связь константы скорости k_{ex} (дм³/моль · с) реакции обмена с переносом электрона в однородной системе (5.70) со стандартной константой скорости k_c^\ominus (см/с) с переносом электрона в неоднородной системе (5.69) [Endicott J.F., Schroeder R.R., Chidester D.H., Ferrier D.R., J. Phys. Chem., 77, 2573 (1973)].

а – Cr³⁺/Cr²⁺; б – Eu³⁺/Eu²⁺; в – V³⁺/V²⁺; г – Fe³⁺/Fe²⁺; д – Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻; е – Ru(NH₃)₆³⁺/Ru(NH₃)₆²⁺; ж – Co([14] tetraene N₄)(NH₃)₂^{3+/2+}; з – Co(en)₃^{3+/2+}; и – Co(EDTA)^{-/2-}; к – Co([14] diene N₄)(NH₃)₂^{3+/2+}; л – Co(NH₃)₆^{3+/2+}.

1 – экспериментальные величины k_c^\ominus ; 2 – величины k_c^\ominus , полученные с учетом эффекта Фрумкина; прямая – расчетные данные, расчет проводился по теории Маркуса [см. уравнение (5.80)] при $Z_{\text{в.о.н}} = 10^{11}$ дм³/моль · с и $Z_{\text{el}} = 10^4$ см/с.

числе от расстояния между атомами в электроде, поверхностной энергии, энергии когезии и т. д.

На рис. 5.42 показана зависимость перенапряжения η (при плотности тока восстановления 1 мА/см²) в реакции выделения водорода на электроде из кислого водного раствора от энтальпии адсорбции атомов водорода $\Delta H_{\text{адс}}$ (с ростом η скорость реакции уменьшается). Из представленных на рисунке данных следует, что все металлические электроды по величине перенапряжения делятся на две большие группы: первой группе соответствует относительно высокое значение



Р и с. 5.42. Зависимость перенапряжения (η) в реакции выделения водорода на электроде из кислого водного раствора от энтальпии адсорбции атома водорода на металле ($\Delta H_{\text{адс}}$) [Appleby A.J., Modern Aspects of Electrochemistry (B.E. Conway and J.O. M. Bockris eds.), № 9, Chap. 5, Plenum Press, 1974; см. также перевод 1-го издания: Современные проблемы электрохимии. Пер. с англ./Под ред. Бокриса и Конвея. — М.: Мир, 1971].

η (в эту группу входят Hg, Pb, Cd, In, Ga), а второй — относительно низкое значение η (переходные металлы, группа платины). Для металлов первой группы уменьшение величины $\Delta H_{\text{адс}}$ приводит к увеличению скорости реакции, а для металлов второй группы — к уменьшению. Такое различие легко объяснить, если проанализировать механизмы реакции и лимитирующие стадии.

Рассмотрим механизм выделения водорода из кислого водного раствора, состоящий из следующих стадий:



где M — металл электрода, а H—M — атом водорода, адсорбированный на поверхности электрода. Хориути и Поляни показали, что энергия активации реакции (5.81) зависит от потенциальной энергии продуктов реакции, в состав которых входит адсорбированный водород H—M. Исходя из соотношения Бренстеда и пренебрегая энтропийным

членом, следует ожидать, что с увеличением $-\Delta H_{\text{адс}}$ энергия активации будет уменьшаться. Если лимитирующей стадией является реакция (5.81), скорость реакции должна возрастать с увеличением $-\Delta H_{\text{адс}}$. Именно так ведут себя металлы группы I (рис. 5.42).

Применив аналогичный подход к реакции (5.82), можно прийти к выводу, что энергия активации увеличивается с ростом $-\Delta H_{\text{адс}}$. Если лимитирующей стадией является эта реакция, зависимость скорости реакции от $-\Delta H_{\text{адс}}$ имеет обратный характер по сравнению с реакцией (5.81): именно так ведут себя металлы группы II (рис. 5.42);

Хотя полученные выводы носят очень общий и качественный характер, экспериментально найденные зависимости скорости реакции от $\Delta H_{\text{адс}}$ подтверждают их справедливость. Аналогичные зависимости получены и для других реакций на металлических электродах (выделение кислорода, окисление этилена в кислом растворе).

Нахождение связи между скоростью электродной реакции и материалом электрода представляет собой очень важную и в теоретическом, и в практическом отношении задачу. В последние годы началось интенсивное изучение полупроводниковых электродов и так называемых модифицированных электродов с физически или химически обработанной поверхностью. Одновременно получили развитие и новые методы исследования структуры поверхности. Развитие методик такого типа в будущем должно привести к ясному пониманию связи структуры поверхности электродов с механизмами протекающих на них реакций.

В. Коррозия

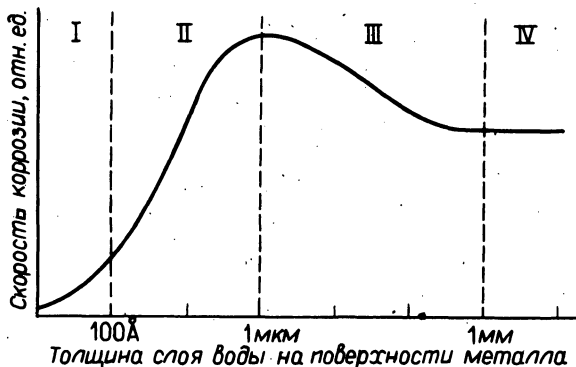
1. Явление коррозии

Коррозия металлов – явление хорошо известное; ее роль в технике, да и вообще в повседневной жизни, очень велика, но особенно важна роль коррозии в физических и химических процессах, происходящих на поверхности. В данной главе мы изложим некоторые общие вопросы, связанные с коррозией.

Классификация процессов коррозии. Характер изменения поверхности металла в ходе коррозии зависит от химического окружения. В соответствии с самой простой системой классификации различают влажную и сухую коррозию: первая происходит в присутствии воды, вторая – в ее отсутствие. Наиболее распространена влажная коррозия, поскольку почти в любом химическом окружении присут-

ствуют молекулы воды, адсорбирующиеся на поверхности металла. Сухая коррозия происходит, например, при высоких температурах, она обусловлена присоединением молекул кислорода или серы.

Для влажной коррозии особое значение имеет толщина слоя воды на поверхности; это наглядно демонстрирует рис. 5.43. В области I, где толщина слоя молекул воды меньше или близка к толщине мономолекулярного слоя, коррозия очень незначительна. Обычно при относительной влажности атмосферы 50 – 70% большинство металлов почти не подвержено коррозии. Однако в области II, где толщина слоя воды составляет несколько десятков или сотен молекул, в обычных атмосферных условиях коррозии подвержены почти все металлы. Ниже, в разд. 2, мы рассмотрим механизм коррозии в таких условиях и покажем, что для протекания коррозии необходима диффузия кислорода. С увеличением толщины пленки воды и переходом в область III диффузия кислорода затрудняется и становится лимитирующей стадией процесса, чем и объясняется некоторое уменьшение скорости коррозии в этой области. Область IV соответствует своеобразному погружению металла в воду, и в этом состоянии, естественно, скорость коррозии перестает зависеть от толщины пленки воды. Все описанные области наблюдаются в действительности, и им соответствуют специфические процессы коррозии, которые принято называть **сухой атмосферной коррозией** (область I), **влажной атмосферной коррозией** (область II) и **мокрой атмосферной коррозией** (области III и IV).



Р и с. 5.43. Зависимость скорости коррозии от толщины слоя воды на поверхности металла. Зависимость дана в логарифмическом масштабе [Tomashov N.D., Theory of Corrosion and Protection of Metals, MacMillan, 1966].

Особые виды коррозии. Коррозию поверхности принято также подразделять на общую и локальную. Особо важными считаются точечная (язвенная, питтинговая) и трещинная коррозия (см. разд. 5). Кроме того, при работе металла под нагрузкой коррозия усиливается, что и приводит к коррозионному растрескиванию под нагрузкой. Эти явления имеют очень сложный механизм.

Поверхность и окружающие условия. Процессы коррозии можно также классифицировать по виду химического окружения поверхности.

1. Атмосферная коррозия. Этот наиболее важный вид коррозии сложен для описания. Коррозию под воздействием окружающей среды вблизи моря, в сельской местности, в условиях городского и промышленного окружения, в присутствии SO_2 , микроорганизмов и т.д. следует рассматривать особо.

2. Коррозия в воде. Этот вид коррозии рассматривается в разд. 2. Практически скорость коррозии зависит почти от всех факторов: pH, количества растворенного в воде кислорода, вида и концентрации растворенных солей, температуры, скорости течения воды и т.п. Механизм коррозии в морской воде осложняется наличием большого количества солей и ионов Cl^- , механическим воздействием волн и т.д.

3. Коррозия в почве. Этому виду коррозии подвергаются в основном металлические трубы различных распределительных систем. В данном случае важную роль играют доступ воздуха, влажность, наличие солей, электропроводность, pH и т.д. Неоднородность условий часто приводит к сильно развитой локальной коррозии труб.

2. Механизм коррозии

Сложность описания механизмов коррозии объясняется необходимостью учета характеристик самого металла и его поверхности и разнообразных свойств окружающей среды. Рассмотрим относительно простой пример — коррозию металла в воде, который, согласно изложенной выше классификации (см. рис. 5.43), имеет отношение и к атмосферной коррозии.

Изменение поверхности металла под действием воды. На рис. 5.44 показаны схематически процессы, приводящие к изменению поверхности металла, погруженного в воду. Растворяясь в воде, железо образует гидратированные ионы $Fe^{2+}(OH)_2$ или $Fe(OH)^+$. Растворенный в воде кислород реагирует с молекулами воды (захваты-

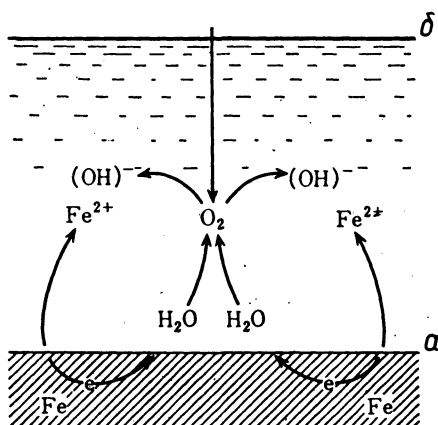
вая при этом электроны, освобождающиеся при растворении железа), образуя ионы гидроксила OH^- . В простейшем виде рассматриваемые реакции можно записать так:



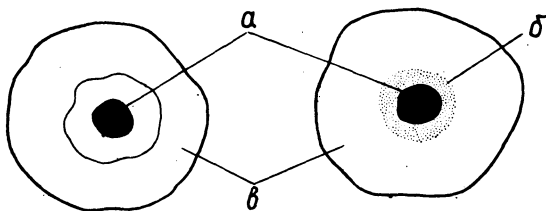
Если реакции окисления (5.84) и восстановления (5.85) протекают в небольшой локализованной области, возможно образование и выпадение в осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$:



В некоторых случаях $\text{Fe}(\text{OH})_2$ образует коллоидную систему из монокристалликов, которые очень легко окисляются и образуют ряд соединений, характер которых зависит от условий процесса (рН, скорости окисления, температуры, присутствия других ионов и т.д.). Реакции (5.84) – (5.86), составляющие основу процесса окисления железа, подробно изучены Эвансом в следующих экспериментах. Раствор $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, фенолфталеина и NaCl в дистиллированной воде наносят на поверхность полированной железной пластинки. Через некоторое время в каплях воды появляются быстро движущиеся частицы с си-



Р и с. 5.44. Растворение ионов металла и реакции в водной фазе.
а – граница жидкость/твердое тело; б – граница газ/жидкость.



Р и с. 5.45. Схема структуры частиц, наблюдавшихся Эвансом.

α – центральная сине-черная область; *β* – промежуточный слой цвета ржавчины; *γ* – внешний розовый слой.

не-черным ядром, окруженным розовым слоем фенолфталеина (связанного с ионами гидроксила OH^-). Сине-черное ядро – это "турбул-лева синь", или железистосинеродистое железо, образуемое поступающими в раствор ионами Fe^{2+} . Схематически строение частиц показано на рис. 5.45. С течением времени весь раствор окрашивается в характерный бурый цвет ржавого железа, т.е. цвет промежуточного слоя.

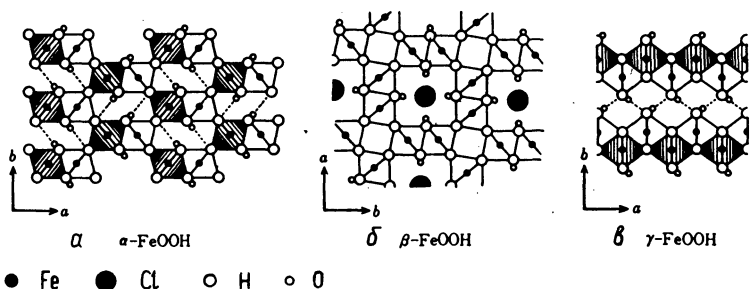
Состав ржавчины. Конкретный состав железа, подвергнутого коррозии, подробно исследовался методами рентгенографии, дифракции электронов, ИК-спектроскопии и т.д. Характерное соотношение компонентов, образующихся при обычной атмосферной коррозии, приведено в табл. 5.6. Наличие ионов SO_4^{2-} и Cl^- , очевидно, определяется воздействием окружающей среды (условия промышленного загрязнения и морского побережья). Это же воздействие определяет

Таблица 5.6. Соединения, образующиеся в результате коррозии железа (%)

Окружающая среда	Корродирующий ион	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe_3O_4
Город, промышленный район	SO_4^{2-}	~30 – 65	0	~20 – 30	~0 – 22
Районы морского побережья	Cl^-	~15 – 80	< 30	~0 – 10	~10 – 85

содержание FeOOH и Fe_3O_4 . При коррозии в промышленной зоне β - FeOOH почти не образуется, а на морском побережье его содержание довольно высоко. Это объясняется тем, что β - FeOOH неустойчива и под воздействием ионов SO_4^{2-} легко переходит в α - FeOOH и γ - FeOOH . В присутствии же хлорид-ионов β - FeOOH , находящаяся на поверхности, легко восстанавливается до оксида Fe_3O_4 . Процентный состав ржавчины в табл. 5.6 не сведен точно к 100%, поскольку обычно имеется большое количество неидентифицируемых и смешанных соединений. Наиболее интересным и важным представляется отсутствие оксидов железа других типов, например Fe_2O_3 и т.п.; объясняется это сложностью образования α - Fe_2O_3 в обычных условиях.

Более подробные данные по содержанию различных форм гидроксида железа FeOOH и Fe_3O_4 приведены в табл. 5.7. α - и γ -формы кристаллизуются в виде игольчатых монокристаллов, а β -форма – в виде веретенообразных (длина тех и других кристаллов составляет примерно 10^3 \AA). Наблюдаемые кристаллические формы обусловлены образованием димеров иона железа, окруженных шестью ионами гидроксила. Кроме этого, всегда имеются различные промежуточные формы. Некоторые модели формирования кристаллов показаны на рис. 5.46. В структуре β - FeOOH катионы железа образуют с анионами кислорода и OH-группами связи; водородные связи при этом не возникают. β - FeOOH обладает одной характерной особенностью: при попадании в пустоты (удлиненные в направлении оси c) хлорид-ионов структура стабилизируется. Именно поэтому при высоком содержании в окружающей среде ионов такого типа образуется преимущественно β -форма гидроксида.



Р и с. 5.46. Структура кристаллов FeOOH .

Таблица 5.7. Методы получения и характеристики соединений FeOOH и Fe_3O_4

Формула соединения	Название соединения (минерала)	Метод получения	Кристаллографическая система	Форма и цвет кристаллов	Электрические свойства	Магнитные свойства
$\alpha\text{-FeOOH}$	Гётит	0,6 М $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, pH 13, нагревают 30 ч при 50°C	Ромбическая	Игольчатые кристаллы коричневого цвета; длина 10^3 \AA , ширина 10^2 \AA	Полупроводник n -типа	Антиферромагнетик
$\beta\text{-FeOOH}$	Акаганеит	0,1 М FeCl_3 нагревают 6 ч при 95°C	Тетрагональная (удлинение по оси c)	Веретенообразные кристаллы светло-желтого цвета; длина $10^2 - 10^3 \text{ \AA}$, диаметр 10^2 \AA	Полупроводник n -типа	Антиферромагнетик
$\gamma\text{-FeOOH}$	Лепидокрокит	0,2 М FeSO_4 обрабатывают аммиаком при pH 4,5 – 4,6, окисляют в вакууме в течение 3 ч	Ромбическая (слоистая структура)	Таблитчатые кристаллы желтого цвета; длина $10^2 - 10^3 \text{ \AA}$, ширина 10^2 \AA	Полупроводник n -типа	Антиферромагнетик
Fe_3O_4	Магнетит	К эквимольному раствору FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ добавляют Na OH до pH 12	Кубическая структура (типа шпинели)	Изометрические кристаллы или сферолиты черного цвета	Проводник	Ферромагнетик

Чтобы объяснить причины образования Fe_3O_4 , необходимо более детально рассмотреть механизм коррозии.

Совместное присутствие в системе $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и гидроксидов Fe^{3+} приводит к образованию Fe_3O_4 в результате протекания реакций в твердой фазе. Последнее соединение часто плохо кристаллизуется и содержит большое количество воды, что оказывает существенное влияние на свойства поверхностных соединений, образующих ржавчину.

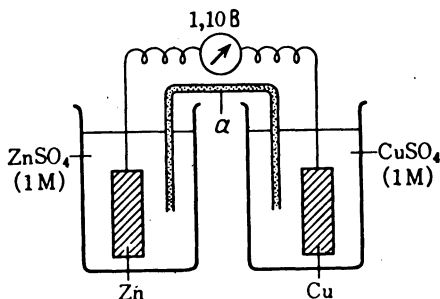
3. Термодинамика процессов коррозии

Хотя реакции (5.84) – (5.85) на поверхности железа в воде протекают одновременно, их удобнее рассматривать как совершенно независимые реакции отрыва электрона (5.84) и захвата электрона (5.85), аналогичные обычным электрохимическим процессам на поверхности раздела жидкость/твердое тело. Реакции окисления типа (5.84) принято называть анодными, а реакции восстановления типа (5.85) – катодными реакциями.

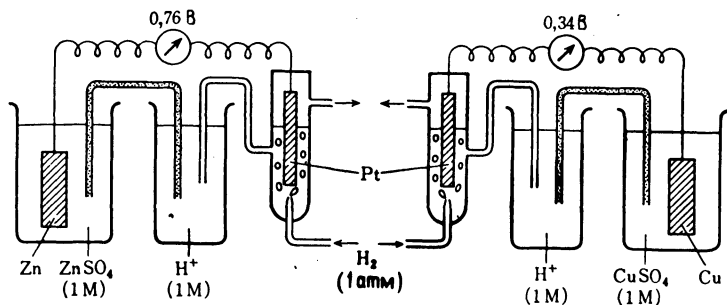
Независимо от механизма реакции и ее движущих сил теоретически термодинамическое условие равновесия всегда связано с изменением свободной энергии ΔG системы. Объединяя анодную и катодную реакции в единую реакцию гальванического элемента, это изменение можно записать с учетом числа зарядов, участвующих в реакции n и потенциала E :

$$\Delta G = -nFE \quad (5.87)$$

(F – постоянная Фарадея).

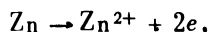


Р и с. 5.47. Элемент Даниэля (α – солевой мостик).

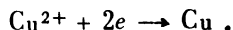


Р и с. 5.48. Схематическое изображение соединения водородных электродов при стандартизации.

Рассмотрим в качестве примера гальванический элемент Даниэля (рис. 5.47). Анодная реакция протекает на цинковом электроде по уравнению

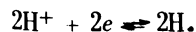


а катодная – на медном электроде по уравнению

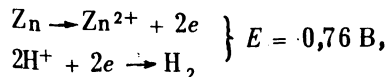


Такой элемент при обычных условиях (298 К, 1 атм, активность ZnSO_4 и CuSO_4 равна 1 или 1М) имеет электродвижущую силу (т.е. потенциал E рассматриваемой реакции) порядка 1,10 В.

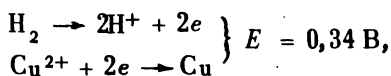
На рис. 5.48 показана более сложная система, в которой цинковый и медный электроды разделены дополнительными водородными электродами. С водородных электродов в систему поступает водород, который на платиновых электродах (покрытых катализирующей платиновой чернью) в кислом растворе реагирует по схеме



Соответствующим соединением электродов можно регулировать направление процессов. В обычных условиях (298 К, 1 атм) левая половина системы, показанной на рис. 5.48, дает напряжение 0,76 В:



а правая половина системы – напряжение 0,34 В:



что и обеспечивает указанное выше значение E для элемента Даниэля (1,10 В). Используя водородный электрод в качестве электрода сравнения (собственный потенциал водородного электрода равен нулю), можно оценить потенциалы всех других электродов в стандартном состоянии. Такое значение потенциала называют стандартным (или нормальным) электродным потенциалом и обозначают символом E_{H} . Электродный потенциал, возникающий при погружении металла M в раствор собственных ионов (обладающих активностью a), равен

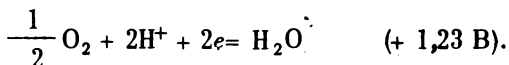
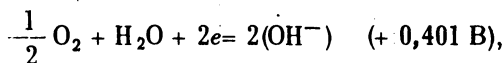
Таблица 5.8. Стандартный электродный потенциал

Электрохимическая реакция	E_{H} , В
$\text{Au}^{2+} + 2e = \text{Au}$	+ 1,7
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{Pt}^{2+} + 2e = \text{Pt}$	+ 1,2
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+ 0,80
$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2(\text{OH}^-)$	+ 0,401
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+ 0,34
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0,00
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	- 0,13
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	- 0,25
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	- 0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	- 0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	- 0,70
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	- 0,76
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	- 1,63
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	- 1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	- 2,38

$$E_M = E_H + \frac{RT}{nF} \log a (M^{n+}). \quad (5.88)$$

Таким образом, E_H представляет собой нормализованное значение E_M . В табл. 5.8 приведены значения величины E_H наиболее важных и интересных электродных реакций. Положительное (или отрицательное) значение E_H связано со знаком рассматриваемой реакции, т.е. указывает направление самопроизвольной реакции, протекающей в системе при введении водородных электродов. Последовательность реакций, показанная в табл. 5.8, отражает "градиент ионизации". Другими словами, изменение величины E_H связано с электродвижущей силой, возникающей при протекании электродной реакции (5.87). Отрицательные значения E_H соответствуют растворимым в кислотах металлам, причем ионы металла в таком растворе образуются в результате анодной реакции, а гидрид-ионы – в результате катодной реакции.

Большинство металлов в нейтральных и щелочных растворах вступают в реакции, что связано с протеканием следующих процессов (показанных в табл. 5.8):



Например, медь не дает анодной реакции в сочетании с процессом $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$, однако в комбинации с реакцией, имеющей E_H выше $+ 0,34 \text{ В}$, анодная реакция происходит. Возвращаясь к модельному уравнению (5.84), можно отметить, что в щелочных растворах оно соответствует катодной реакции, и из этого логически следует, что, если бы Ag и Pt имели $E_H = + 1,23 \text{ В}$, они бы растворялись за счет реакции восстановления кислорода.

Электрохимическое равновесие. Рассмотрим электрохимическое равновесие в системе при протекании в ней коррозии. Металлы, расположенные в нижней части табл. 5.8, например Cr , Al , Ti и т.д. сопротивляются воздействию окружающей среды сильнее железа. В процессе коррозии в этом случае образуется поверхностная пленка, поэтому, рассматривая равновесие, можно учитывать только потенциал и условия на самой поверхности, пренебрегая условиями окружающей среды в целом.

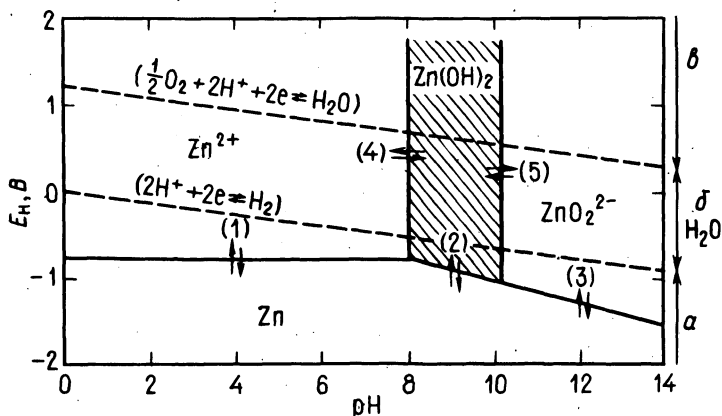
Пурбо исследовал зависимость равновесия от pH и получил за-

висимости $E_H - \text{pH}$ (так называемые диаграммы Пурбо) для большинства металлов. Рассмотрим в качестве примера диаграмму такого типа, полученную для цинка (рис. 5.49). Сплошные линии на рисунке выделяют области, соответствующие различным реакциям в этом диапазоне изменений $E_H - \text{pH}$. Учитываются следующие процессы:

- 1) $\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e$,
- 2) $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e$,
- 3) $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e$,
- 4) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$,
- 5) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$.

На реакцию 1 оказывает влияние только величина потенциала, на реакции 2 и 3 — потенциал и pH, на реакции 4 и 5 — только pH.

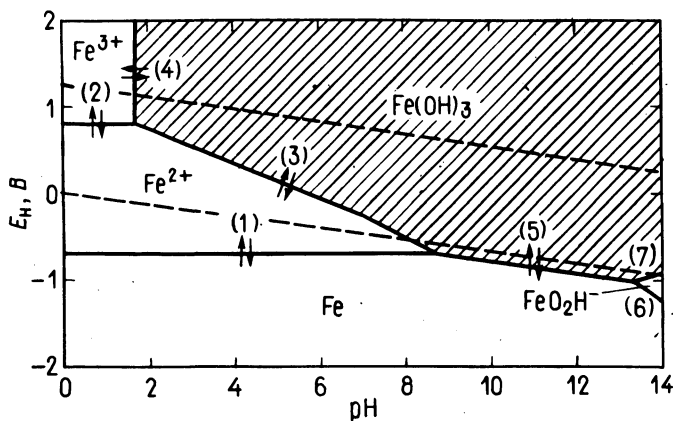
При построении аналогичной диаграммы для железа (рис. 5.50)



Р и с. 5.49. Равновесная диаграмма $E_H - \text{pH}$ для системы $\text{Zn} - \text{H}_2\text{O}$.

В скобках указаны номера реакций. Штриховой линией ограничены области диаграммы $E_H - \text{pH}$ для H_2O , где цинк в воде ионизируется с выделением водорода и в кислой и в сильнощелочной среде. При стабильном состоянии H_2O происходит ионизация растворенного в воде кислорода.

a — выделение водорода; b — стабильная область; δ — выделение кислорода.



Р и с. 5.50. Равновесная диаграмма $E_H - pH$ для системы $Fe - H_2O$. Обобщение результатов Пурбо.

необходимо рассмотреть более сложную систему реакций:

- 1) $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e,$
- 2) $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e,$
- 3) $Fe^{2+} + 3(OH^-) \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e,$
- 4) $Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+,$
- 5) $Fe + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e,$
- 6) $Fe + 2H_2O \rightleftharpoons FeO_2H^- + 3H^+ + 2e,$
- 7) $FeO_2H^- + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e.$

И на диаграмме, полученной для цинка, и на диаграмме, полученной для железа, имеются области, в которых в результате рассматриваемых реакций выделяются ионы металла (области активного состояния), и области, в которых образуются нерастворимые продукты (области пассивного состояния). Последним областям (на диаграммах они заштрихованы) соответствуют реакции 2 (у цинка) и 3, 4, 5 и 7 (у железа), в ходе которых появляются продукты с низкой растворимостью. Не затрагивая вопроса о защитной роли образующихся гидроксидов $Zn(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$, можно сказать, что, регулируя потенциал и pH, можно вывести систему в область пассивного состояния.

Перечислим некоторые недостатки теории электрохимического равновесия:

1) при рассмотрении равновесия не учитываются скорости процессов;

2) на реальные процессы коррозии существенное влияние оказывают отрицательно заряженные ионы Cl^- и SO_4^{2-} , а также ионы гидроксила, роль которых теория не рассматривает;

3) в реальных системах значение pH раствора может значительно отличаться от значений pH отдельных участков поверхности, что может приводить к локальной коррозии.

4. Скорость коррозии

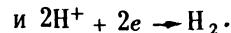
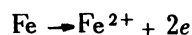
Практически гораздо больший интерес представляют процессы химической коррозии, идущие с постоянной скоростью, к которым не применимы изложенные в предыдущем разделе представления. Рассмотрим реакцию коррозии как совокупность анодной и катодной реакций, протекающих посредством захвата электронов извне и отдачи электронов. Регулируя внешние условия, например, поляризацией, можно определить независимым образом функцию напряжение – ток ($E - I$) для обоих направлений реакции. Такие зависимости называют кривыми поляризации. Естественно, что для всей системы анодную и катодную кривые поляризации надо рассматривать совместно. Применяя к реакции коррозии закон Фарадея, получим, что количество прореагировавшего вещества m пропорционально количеству электричества Q , равному в свою очередь произведению тока I на время реакции t :

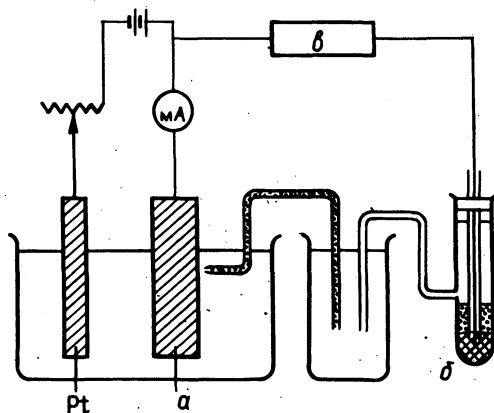
$$Q = It = \text{const} \cdot m,$$

$$I = \text{const} \cdot (m/t). \quad (5.89)$$

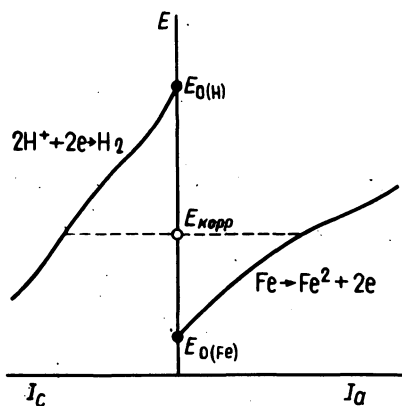
Таким образом, скорость интересующей нас реакции (m/t) просто пропорциональна току I . На рис. 5.51 показана схема установки для измерения зависимостей $E - I$. Между образцом и электродом прикладывается напряжение, ток в цепи измеряют амперметром, а потенциал – электродом сравнения (обычно используют не водородные, а более удобные ртутные электроды сравнения).

Рассмотрим, например, реакции железа, идущие в кислом растворе. Анодная и катодная реакции в этом случае протекают по уравнениям





Р и с. 5.51. Схема установки для определения зависимостей напряжение — ток
 а — образец; б — каломельный электрод; в — потенциометр.



Р и с. 5.52. Зависимость $E - I$ для Fe в кислом растворе (I_c — катодный ток; I_a — анодный ток).

На рис. 5.52 показаны соответствующие поляризационные кривые. Особый интерес представляет значение потенциала (называемого потенциалом коррозии и обозначаемого $E_{корр}$), при котором наблюда-

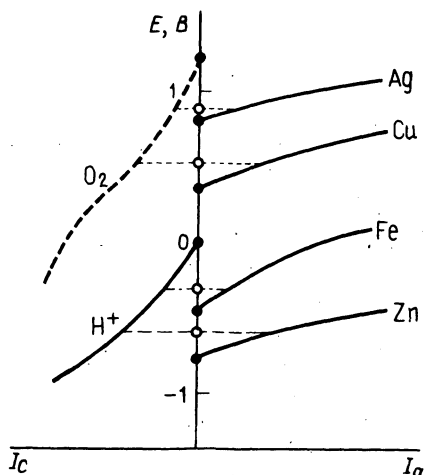
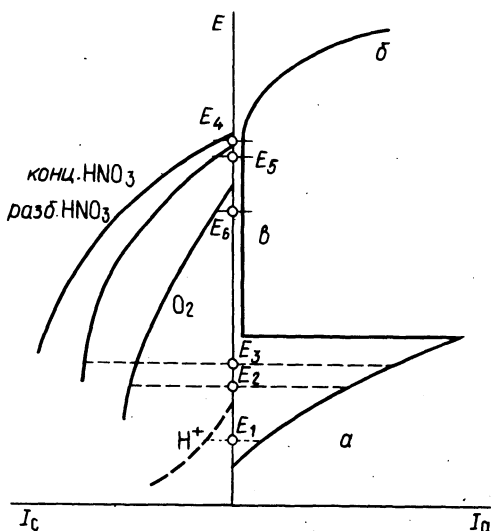


Рис. 5.53. Кривые поляризации различных металлов в кислом растворе (рН 0).

ется стационарное состояние. $I_a = I_c = I_{\text{корр}}$ называют током коррозии. На рис. 5.53 приведены аналогичные кривые, полученные для ряда металлов в кислом растворе (рН 0), в котором кислород сначала отсутствует, а затем проникает в раствор из воздуха в результате диффузии. По оси E указаны значения E_H металлов (и водорода), соответствующие нормальным состояниям. Большая величина $I_{\text{корр}}$ для цинка по сравнению с железом указывает на более высокую скорость растворения цинка в кислой среде. Для серебра и меди соответствующие катодные (в данном случае водородные) реакции отсутствуют.

По мере поступления в раствор кислорода (штриховая линия на рис. 5.53) происходит восстановление O_2 , играющее роль катодной реакции для Ag и Cu. Сложение катодных поляризационных кривых для Fe и Zn в присутствии кислорода дает значение $I_{\text{корр}}$, большее, чем для катодной поляризационной кривой, только при наличии H^+ . Форма катодной поляризационной кривой восстановления O_2 в нейтральном растворе, содержащем кислород, соответствует восстановительной кривой в нейтральном растворе с H^+ (10^{-7} М).

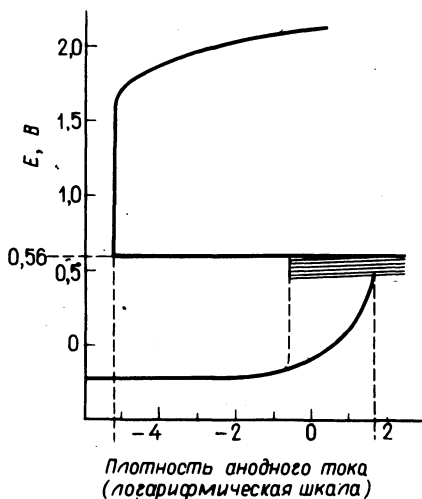
Пассивное состояние. Рассмотрим поляризационные кривые для Fe в кислом растворе, содержащем окислитель (рис. 5.54). Пред-



Р и с. 5.54. Кривые поляризации Fe в кислом растворе, содержащем окислитель.

а — активное состояние; б — пассивное состояние; в — сверхпассивное состояние.

положим, что потенциал коррозии в отсутствие окислителя равен E_1 . Анодной реакции при этом соответствует активное состояние Fe. В такой ситуации наблюдается следующий специфический эффект: незначительное повышение электродного потенциала железа (на $\sim 0,5$ В) в сильноокислом растворе, содержащем кислород, приводит к очень резкому уменьшению тока — почти до нулевого значения, причем область значений E , соответствующих нулевым значениям тока, довольно велика. Это явление было впервые исследовано Фладом на примере 1 н. раствора H_2SO_4 . Полученная им анодная кривая показана на рис. 5.55. Потенциал, при котором происходит резкое падение тока, называют потенциалом Флада. Плотность тока при этом уменьшается от 17 до 7 А/м². Изменение напряжения на несколько милливольт вызывает изменение тока от 10 до 10^{-6} А. Такие перепады трудно регистрировать аппаратурой типа показанной на рис. 5.51, и приходится использовать специальные измерительные устройства. Ток, при котором происходит скачок, называют током пассивации, а ток, соот-



Р и с. 5.55. Кривая анодной поляризации Fe в 1 н. H_2SO_4 . При повышении потенциала и перемешивании ток резко падает с 200 mA/m^2 до нуля. Перед переходом в пассивную область наблюдаются резкие колебания значения тока.

ветствующий пассивному состоянию, — током пассивного состояния. Повышение потенциала в пассивной области может привести к растворению ионов высоковалентных металлов (типа Cr) с одновременным выделением кислорода. Соответствующую область называют сверхпассивной.

Рассмотрим теперь значение потенциала коррозии E_2 в растворе, содержащем O_2 или окислитель. Железо в разбавленной азотной кислоте растворяется с высокой скоростью, потенциал коррозии при этом равен E_3 . Напротив, при погружении железа в концентрированную азотную кислоту условие равенства I_a и I_c нигде в активной области не выполняется, потенциал коррозии E_4 соответствует пассивной области и железо почти не растворяется. Это явление было открыто еще Фарадеем (ему же принадлежит и сам термин "пассивное состояние"). Если железо после контакта с концентрированной азотной кислотой перевести в разбавленную азотную кислоту или в раствор, содержащий кислород, соответствующие потенциалы коррозии составляют E_5 и E_6 . Таким образом, химическая обработка поверхности железных электродов или приложение электрохимического

потенциала меняет поверхность и переводит ее в особое состояние.

Проблемы пассивного состояния железа и самопроизвольной пассивации тесно связаны с вопросами структуры и состояния поверхности нержавеющей стали. Обычно поверхность металла в пассивном состоянии сохраняет металлический блеск, не претерпевает никаких внешних изменений и не меняет основных характеристик. Все это позволяет считать, что пассивное состояние поверхности обусловлено структурными перестройками в очень тонком приповерхностном слое. Толщину такой пленки можно оценить путем электрических измерений при электрохимическом формировании пленки или по количеству электричества, необходимого для катодного восстановления такой пленки (кулонометрические методы). Эффективными являются эллипсометрические методы изучения поверхности по отражению поляризованного света. И те и другие измерения показали, что толщина пленки пассивного состояния составляет примерно 10 – 50 Å и что она растет с увеличением приложенного напряжения. Структуру таких тонких пленок невозможно или очень трудно изучать обычными спектроскопическими методами (дифракция электронов, инфракрасное поглощение и т.д.), поэтому приходится проводить комплексные исследования на основе анализа кривых катодного восстановления и данных оже-спектроскопии или упомянутой в гл. 3 электронной спектроскопии для химического анализа. Интересные результаты получены при исследовании содержания воды в пленке пассивного состояния. Термический анализ и исследования с использованием сверхтяжелой воды (T_2O) показали, что при длительном воздействии потенциала происходит депротонизация (удаление протонов) поверхности, приводящая к ее стабилизации. Химический состав пленки не является постоянным, обычно наблюдается образование специфического геля, состоящего из частиц различных гидратированных оксидов металла. Можно считать, что для железа подходит формула $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, однако возможно и образование комплексов Fe с OH_2 либо (в зависимости от внешних условий) с OH , что приводит к десорбции молекул H_2O . Именно такое специфическое связывание содержащейся на поверхности воды и является, по-видимому, основной причиной коррозионной стойкости пленки пассивного состояния. Для полного понимания картины необходимы более детальные исследования, в частности, следует изучить, как меняется степень гидратации поверхности во времени.

5. Точечная коррозия и трещинная коррозия

Эти виды локальной коррозии играют очень важную роль. Их природа определяется наличием на поверхности трещин, разломов или других неоднородностей, приводящих к локальным изменениям концентрации растворов или кислорода, контактирующих с поверхностью. Например, обычно мягкая (малоуглеродистая) сталь в растворе NaCl , содержащем кислород, подвергается равномерной коррозии по всей поверхности. Наличие на такой поверхности неоднородностей типа локально адсорбированных посторонних веществ или трещин затрудняет доступ к этим участкам атомов кислорода, вследствие чего начинает протекать локальная анодная реакция. Для нержавеющей стали в тех же условиях наблюдается точечная коррозия, связанная с тем же механизмом.

Рассмотрим трещинную коррозию, протекающую при большой разности концентраций кислорода. Сравним ситуацию, показанную на рис. 5.54, для растворов, содержащих компоненты с высокой и низкой окисляющей способностью. На первый взгляд представляется, что при высокой окисляющей способности раствора увеличение концентрации кислорода должно приводить к простому ускорению коррозионных процессов. Однако при высокой концентрации кислорода реакция его восстановления повышает pH среды, понижает локальный потенциал до значения потенциала Флада и переводит этот участок в пассивное состояние. На участках с низкой концентрацией кислорода происходит локальное анодирование.

Точечная коррозия обычно обусловлена присутствием в системе некоторых ионов, главным образом ионов хлора, и проявляется на пленке пассивного состояния таких металлов, как Fe , Cr , Ni , Al , и их сплавов. Как только концентрация ионов хлора на участке превысит некоторое значение, начинается разложение пленки пассивного состояния. Большая разность величин потенциалов пассивных и активных участков поверхности (для нержавеющей стали она составляет около 0,5 В) приводит к появлению сильного анодного тока. Соседние участки поверхности с малой концентрацией ионов хлора играют роль катода. Возникает локальная "анодная ямка", развивающаяся в глубь поверхности.

Для предотвращения локальной коррозии разрабатываются соответствующие методы дезактивации поверхности (покрытия, образование пленки и т.д.).

Границы раздела в дисперсных жидких системах

Жидкости, твердые частицы и газы могут образовывать в жидкой фазе разнообразные дисперсные системы: суспензии, эмульсии, пены и т.д., обычно отличающиеся очень большой величиной межфазной границы. Для таких систем энергия межфазных границ является очень важным фактором. В некоторых отношениях к этим системам примыкают растворы, содержащие агрегированные в мицеллы молекулы поверхностно-активных веществ, хотя в этом случае развитой межфазной границе соответствует небольшая граничная энергия.

Обычно на межфазных границах сосредоточены электрические заряды, и этим обусловлены разнообразные свойства и эффекты, характерные для подобных систем. Поскольку на межфазных границах могут также адсорбироваться полимерные и другие молекулы, возникает целый ряд задач, связанных с устойчивостью таких систем и т.д. В этой главе рассматриваются главным образом коллоидные дисперсные системы с частицами размером меньше 1 мкм.

1. Формирование границ микрочастиц

Основным параметром, характеризующим границы микрочастиц, является удельная поверхность (ниже называемая просто поверхностью), равная величине поверхности, приходящейся на единицу массы измельченного вещества.

Предположим, что вещество с плотностью ρ (кг/дм³) состоит из сферических частиц радиуса a . Число частиц N , приходящееся на единицу массы, равно

$$N = 1 / (4/3) \pi a^3 \rho,$$

удельная поверхность при этом определяется выражением

$$A = 4\pi a^2 N = 3/a\rho. \quad (6.1)$$

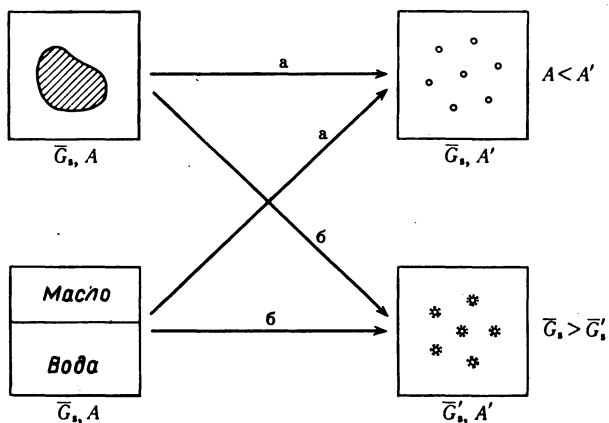


Рис. 6.1. Схематическое изображение процессов диспергирования твердых тел и жидкостей (стрелками с буквой б показаны процессы, идущие в присутствии поверхностно-активных веществ).

Например, при $\rho = 3 \text{ кг/дм}^3$ и $a = 1 \text{ мкм}$ величина A составляет $10^5 \text{ дм}^2/\text{кг}$, или $1 \text{ м}^2/\text{г}$. С увеличением радиуса частиц на порядок A уменьшается также на порядок. В коллоидных системах размеры частиц могут колебаться в пределах от 1 до 0,001 мкм (10 \AA), поэтому такие системы характеризуются большими величинами удельной поверхности.

На поверхности микрочастиц в жидкой фазе действуют силы поверхностного натяжения, величина которых связана термодинамически с работой, соответствующей единичной поверхности. Силу поверхностного натяжения можно рассматривать как свободную энергию единицы поверхности (удельную свободную энергию — \bar{G}_s). При рассмотрении твердых частиц в жидкой фазе можно практически не учитывать вклад деформации частиц и т.д., и поэтому единице массы микрочастиц соответствует свободная энергия — G_s , равная произведению — $\bar{G}_s A$. Если принять, что величина — \bar{G}_s — величина постоянная, то, следовательно, с уменьшением радиуса частиц a (т.е. с увеличением A) свободная энергия G_s растет (см. рис. 6.1, а, $A \rightarrow A'$).

Существующие методы получения микрочастиц можно разделить на две большие группы. Методы первой группы предусматривают измельчение (диспергирование) твердых частиц, в методах второй груп-

пы микрочастицы образуются в самой жидкости в результате создания пересыщенных состояний (агрегация).

Методы диспергирования. Твердые частицы измельчают либо дроблением (с применением ударных напряжений), либо истиранием (с применением напряжений сдвига). Диспергирование проводят следующим образом: добавляют в жидкость порошки и перемешивают смесь особыми способами до получения однородных границ типа жидкость/твердое тело. В некоторых случаях дисперсную систему получают, добавляя жидкость к измельченному твердому веществу. В первом случае говорят о диспергировании сухим, а во втором случае — о диспергировании мокрым методом. В промышленности для измельчения применяют разнообразные шаровые мельницы, роликовые дробилки, а также фрикционные мельницы, размалывающие истиранием.

Обычно диспергированием не удается получить частицы очень малых размеров. При дроблении свободная энергия поверхности увеличивается, вследствие чего частицы начинают слипаться, что приводит к уменьшению величины поверхности A . Конкуренция процессов дробления (т.е. уменьшения размеров) частиц и слипания (т.е. увеличения размеров) приводит к некоторому равновесному состоянию, лимитирующему размеры частиц. Чтобы снизить предельно возможный размер частиц, в процессе дробления добавляют поверхностно-активные вещества, адсорбция которых понижает величину поверхностного натяжения ($\bar{C}_s \rightarrow \bar{C}'_s$), что при том же значении C_s позволяет добиться большей степени измельчения (рис. 6.1, б). Это явление называют *эффектом Ребиндера* (или адсорбционным эффектом понижения прочности). Советский ученый П.А. Ребиндер сформулировал следующее правило: "В присутствии поверхностно-активных веществ энергия, требуемая для размельчения твердых тел, снижается". Примером может служить процесс дробления кварца, энергия размельчения которого зависит от влажности окружающей среды, что объясняется адсорбцией воды на поверхности измельченного кварца. Эффект максимален при влажности, соответствующей образованию мономолекулярного слоя, и уменьшается с уменьшением или увеличением влажности. Аналогичный эффект наблюдается при образовании эмульсии в жидкости. Наличие эмульгаторов (обычно это поверхностно-активные вещества) облегчает процесс эмульгирования и стабилизирует образующуюся систему.

Следует отметить еще одну характерную особенность методов диспергирования. Дробление и истирание кристаллических материалов может изменять их кристаллографическую структуру или превращать их в аморфное вещество. Такое механохимическое воздействие широко исследуется различными методами и представляет большой интерес. В качестве примера можно привести диоксид титана. При измельчении или истирании диоксида титана меняется его кристаллографическая структура.

Методы агрегации (конденсации). Меняя температуру раствора и добавляя в него слабый растворитель, можно добиться пересыщения и выделения из раствора кристаллов или образования капель. Кроме того, можно использовать особенности смешения различных растворов. Обычно даже при соединении несмешивающихся жидкостей система проходит через пересыщенное состояние. Однако при малых размерах образующихся частиц (т.е. при их большой общей поверхности) можно внешним воздействием увеличить свободную энергию и стабилизировать систему.

Рассмотрим, как происходит выделение частиц радиуса a в пересыщенной системе. Необходимым условием такого процесса является образование зародышей (центров) кристаллизации. Соответствующее изменение свободной энергии в расчете на одну частицу можно выразить через изменение мольной свободной энергии $\Delta \bar{G}_i$ и мольный объем частиц V_m ,

$$\Delta G_i = (4/3)\pi a^3 \Delta \bar{G}_i / V_m, \quad (6.2)$$

где индекс i относится к внутреннему состоянию частиц. Свободная энергия, необходимая для образования границы, определяется выражением

$$\Delta G_s = 4\pi a^2 \gamma, \quad (6.3)$$

где γ совпадает с поверхностным натяжением, равным (как указывалось выше) \bar{G}_s .

Обозначим C_s концентрацию пересыщенного раствора и C_0 растворимость (концентрацию насыщенного раствора) и запишем термодинамическое соотношение

$$\Delta \bar{G}_i = -RT \ln(C_s / C_0). \quad (6.4)$$

Изменение свободной энергии при зародышеобразовании равно

$$\Delta G = \Delta G_i + \Delta G_s = - \frac{(4/3)\pi a^3}{V_m} RT \ln \frac{C_s}{C_0} + 4\pi a^2 \gamma, \quad (6.5)$$

где $C_s/C_0 = s$ – степень пересыщения. В правой части уравнения первый член имеет отрицательный, а второй – положительный знак. При фиксированном значении s величины ΔG являются функциями только переменной a , их изменение показано на рис. 6.2. При малых a доминирует второй член $\Delta G > 0$. С ростом a абсолютное значение первого члена становится больше абсолютного значения второго. Поскольку изменение ΔG связано со слипанием частиц радиуса a , необходимо рассмотреть производную функции $\Delta G(a)$. Как видно из рис. 6.2, существует некоторое значение a_c (называемое критическим радиусом зародышеобразования), при котором наблюдается экстремум функции ΔG . Условие $d(\Delta G)/da = 0$ для производной приводит к известному уравнению Кельвина – Оствальда

$$RT \ln(C_s/C_0) = 2V_m \gamma / a_c, \quad (6.6)$$

согласно которому величина a_c определяется степенью пересыщения s и поверхностным натяжением γ . Если $a < a_c$, ΔG представляет собой положительную величину и образующиеся центры нестабильны. Если $a > a_c$, образуются стабильные центры. Стабильные центры возникают при больших значениях степени пересыщения s и малых значениях a_c . В то же время при больших γ и больших a_c образование стабильных центров затруднено.

Силы поверхностного натяжения зависят от величины частиц; некоторые данные такого рода приведены в табл. 6.1. Измерения поверхностного натяжения обычно легко осуществить в системах жидкость/жидкость. Для систем твердое тело/жидкость такие измерения проводят, используя процессы зародышеобразования. Действительно, уравнение (6.6) позволяет связать радиус a_c с растворимостью C_s . Для частиц с радиусами a_1 , a_2 и растворимостями C_1 , C_2 уравнение Кельвина – Оствальда можно записать в такой форме:

$$RT \ln(C_1/C_2) = 2\gamma V_m (1/a_1 - 1/a_2). \quad (6.7)$$

Измеряя растворимости C_1 и C_2 , соответствующие частицам с радиусами a_1 и a_2 , можно найти значение γ .

Таким образом, величина a_c (т.е. размер микрочастиц) определяется степенью пересыщения s и поверхностным натяжением γ ,

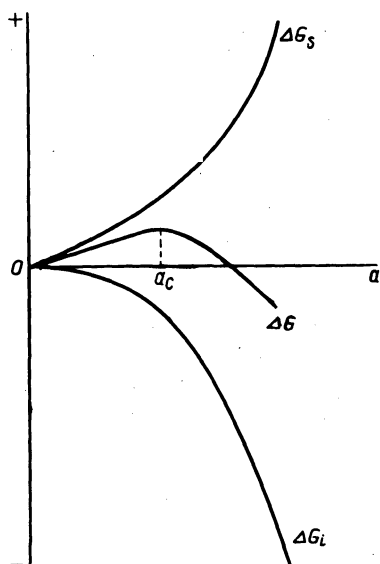


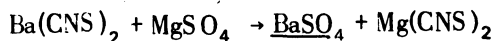
Рис. 6.2. Изменение свободной энергии в процессе зародышеобразования (ΔG_i , ΔG_s , ΔG).

Таблица 6.1. Поверхностное натяжение на границе жидкость/твердое тело в насыщенных растворах

Состав частиц	Поверхностное натяжение, мН/м	
	определено по растворимости	определено по зародышеобразованию
Ca F ₂	2500	140
Ba SO ₄	1250	151
Sr SO ₄	1400	70
Pb I ₂	130	—
Ca C ₂ O ₄	—	67
Холестерин	—	17

которые в свою очередь являются функциями основных переменных T и V_m . Частицы, образовавшиеся в пересыщенной фазе, продолжают самопроизвольно расти, а поскольку очень важно получить дисперсные системы с частицами малого размера, то понятно, что степень пересыщения не должна быть очень большой.

Конкретные исследования таких систем (называемых коллоидными) в Японии связаны с именем фон Веймарна, эмигрировавшего в Японию из России в 1912 г., которому еще в 1908 г. удалось получить коллоидную систему кристаллического сульфата бария. Задача прежде всего состояла в том, чтобы понизить растворимость сульфата бария, так как, понизив его растворимость, можно было бы регулировать степень пересыщения раствора. Получить коллоидные растворы кристаллов легко растворимого вещества в принципе очень трудно. Коллоидный раствор сульфата бария получали при помощи следующей реакции:



используя в качестве растворителя водный этанол. Степень пересыщения меняли, варьируя концентрацию. На рис. 6.3 показан размер выделяющихся кристалликов при различных концентрациях реагентов. Области малых концентраций ($10^{-4} - 10^{-3}$ моль/дм³) соответствуют

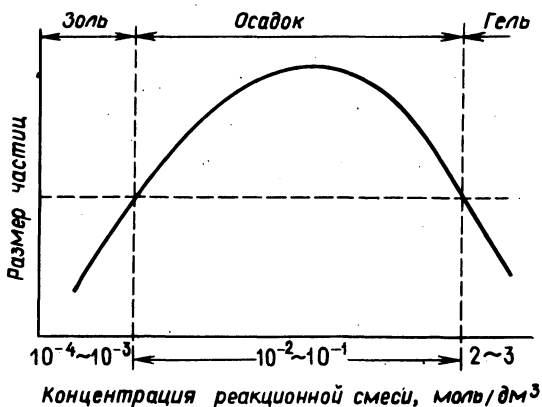


Рис. 6.3. Зависимость размеров выделяющихся частиц сульфата бария от концентрации.

микроколлоидные системы (золи), при увеличении концентраций до $10^{-2} - 10^{-1}$ моль/дм³ образуются очень крупные частицы, выпадающие в осадок. Дальнейшее увеличение концентрации (до 2 – 3 моль/дм²) приводит к появлению новых коллоидных систем (гелей), лишенных свойств жидкости. Таким образом, концентрированные системы отличаются высокой вязкостью, вследствие чего молекулы пересыщенного раствора имеют очень низкую подвижность. Образовавшиеся зародыши почти не растут, но взаимодействуют друг с другом, что обуславливает специфические свойства геля.

Системы с однородными по размеру частицами (монодисперсные системы) получают, регулируя степень пересыщения в процессе образования. В начальный период она должна слегка превышать значение, соответствующее зародышеобразованию, затем ее необходимо уменьшить (чтобы предотвратить образование новых зародышей). Таким способом удается получать монодисперсные золи золота и серы. В последние годы все большее распространение получает разработанный Е. Матиевичем высокотемпературный (80 – 180°C) метод получения монодисперсных систем из сферических микрочастиц гидроксидов металлов (типа хрома, алюминия, титана и т.д.) очень медленным гидролизом их солей в кислой среде.

Методы диспергирования одной жидкости в другой (насмешиваемой с первой) более просты. Процессы такого типа, называемые эмульгированием, требуют почти обязательного присутствия эмульгаторов – агентов, стабилизирующих образующиеся системы. В качестве таковых применяются самые разнообразные соединения: поверхностно-активные вещества, полимеры, порошки и т.д. Таким образом обычно получают частицы радиусом не меньше 0,5 мкм. Еще один метод эмульгирования заключается в добавлении в смешанную двухкомпонентную жидкость слабого растворителя до агрегирования. Самые мелкодисперсные системы получают методом микроэмульгирования, о котором мы очень кратко расскажем в следующем разделе.

2. Формирование границ мицелл

Поверхностно-активные вещества обычно представляют собой водные растворы соединений, содержащих олеофильные (гидрофобные) углеводородные группы (с 8 – 18 атомами углерода) и гидрофильные группы (карбоксильные группы, сульфогруппы, аммонийные группы,

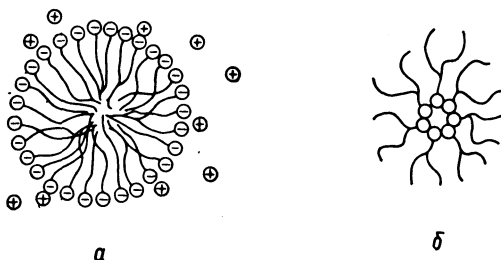


Рис. 6.4. Модели строения мицелл.

- а — водная мицелла (прямая или правильная мицелла);
 б — мицелла в масле (обратная мицелла).

эпоксигруппы и т.п.). Существуют также жирорастворимые поверхностно-активные вещества. Обычно сила поверхностного натяжения водных растворов поверхностно-активных веществ резко уменьшается уже при малых концентрациях последних (порядка 10^{-5} — 10^{-3} моль/дм³) до значений, приблизительно равных 30 мН/м (миллиньютон/метр). С повышением концентрации начинается агрегация в мицеллы — кластеры, состоящие из нескольких десятков или сотен молекул. Модель строения мицеллы показана на рис. 6.4, а в табл. 6.2 дана простейшая классификация образующих их поверхностно-активных агентов. В неполярных растворителях жирорастворимые поверхностно-активные вещества образуют так называемые обратные мицеллы.

Наиболее важная характеристика описываемых систем — так называемая критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), соответствующая стадии образования начальных мицелл. После достижения этой концентрационной границы все параметры системы резко меняются (рис. 6.5). При рассмотрении процесса мицеллообразования применяются два основных теоретических подхода: рассматривается формирование зародышей посторонней фазы (мицелл) в водном растворе или равновесие мицеллообразования (или агрегации) для реакций типа



В первом случае величина ККМ соответствует некоторому критическому значению растворимости, во втором — такой концентрации, при которой резко увеличивается скорость образования A_n .

Таблица 6.2. Классификация и примеры поверхностно-активных веществ

Типы поверхностно-активных веществ

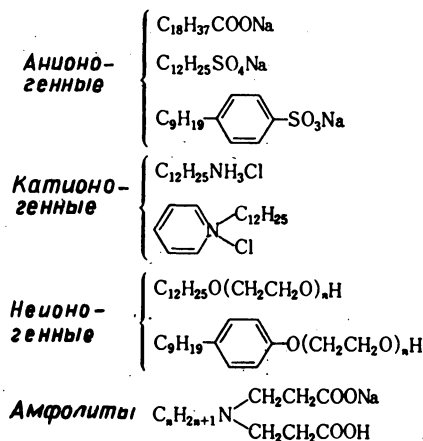


Таблица 6.3. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ)

Вещество	ККМ, моль/дм ³	Метод измерения	Температура, °С
$C_{13}H_{27}COONa$	0,007	По электропроводности	~17–80
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	0,011	"	40
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	0,008	"	25
$C_{12}H_{25}NH_3Cl$	0,013	"	60
$C_{11}H_{23}COO(CH_2CH_2)_n,2CH_3$	0,0003	По собиubilизации	27
$C_{10}H_{21}SO_4Na$	0,040	По электропроводности	40
$C_{14}H_{29}SO_4Na$	0,0025	"	40
$C_{16}H_{33}SO_4Na$	0,0004 – – 0,0006	"	~40 – 60

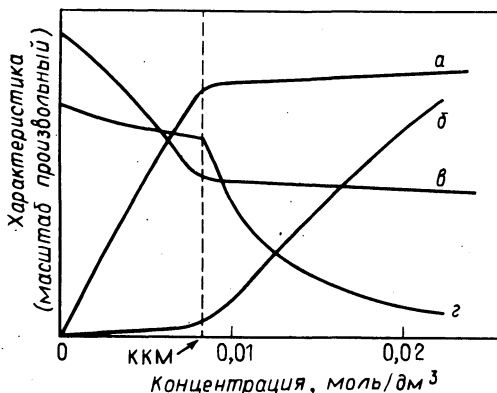


Рис. 6.5. Изменение характеристик поверхностно-активных веществ с увеличением концентрации.

а — осмотическое давление; *б* — мутность; *в* — поверхностное натяжение; *г* — мольная электропроводность.

Поскольку мицеллы являются коллоидными частицами, коллоидный раствор образуется лишь при таких концентрациях поверхностно-активных веществ, которые превышают ККМ; более низким концентрациям соответствуют истинные растворы молекул или ионов. Процессы перехода иллюстрируются кривыми рис. 6.5. Следует также отметить, что переходы истинный раствор — коллоидный раствор обратимы и по концентрациям, и по температуре.

Конкретное значение ККМ определяется как свойствами гидрофобных групп поверхностно-активных веществ (число атомов углерода, степень разветвленности молекул), так и их видом (наличие алкильных групп, ароматических ядер и т.п.). Необходимо учитывать и гидрофильные группы. Например, для гидрофобной группы в виде неразветвленной алифатической цепи с N атомами углерода расчетные значения

$$\log \text{ККМ} = A - BV \quad (6.9)$$

(где A и B — константы) хорошо согласуются с экспериментальными.

Гидрофильность неионогенного поверхностно-активного агента с этиленоксидной группой можно регулировать непрерывным образом, добываясь установления равновесия в широких пределах изменения

параметров. Характеристикой такого равновесия служит величина ККМ ($\text{ККМ} < 7$ соответствует водорастворимым системам, $\text{ККМ} > 7$ — жирорастворимым). В табл. 6.3 приведены величины ККМ ряда систем.

На рис. 6.4, б схематически показано, как при растворении жирорастворимых поверхностно-активных веществ в неполярном растворителе формируются обратные мицеллы. При этом полярные группы концентрируются во внутренней части мицелл, образуя ассоциаты, число молекул в которых доходит до 20, что значительно меньше числа ассоциированных молекул в водных мицеллах. Анализ таких систем затруднен вследствие необходимости учета различных стерических факторов, препятствующих агрегации.

Наличие мицелл в растворах приводит к интересному эффекту: в таких растворах растворяются вещества, обычно совсем или почти совсем нерастворимые. Объясняется это тем, что вводимые в такие системы вещества растворяются в мицеллах. Называют это явление солюбилизацией. Благодаря солюбилизации в водных мицеллах можно растворить углеводороды, а в обратных мицеллах — воду. Механизм повышения растворимости связан с прониканием углеводородов во внутреннюю часть мицелл. При этом высшие спирты, высшие жирные кислоты и другие труднорастворимые полярные агенты образуют поляризованные участки на границе мицеллы (рис. 6.6). Солюбилизация недиссоциирующих полярных соединений уменьшает поверхностную плотность заряда мицелл, поскольку поверхность последних при солюбилизации увеличивается. В таких процессах объем мицелл возрастает и солюби-

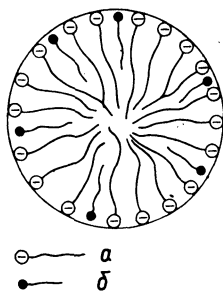


Рис. 6.6. Солюбилизация полярных органических соединений в мицеллах. а — поверхностно-активное вещество; б — полярное соединение.

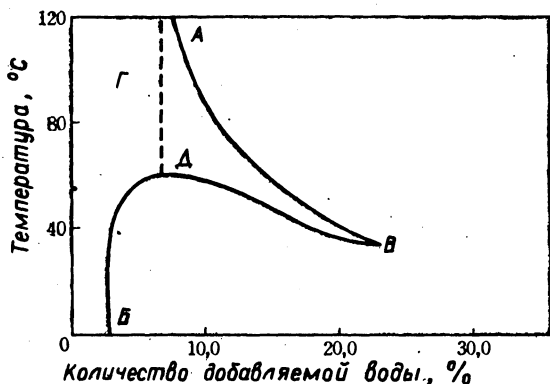
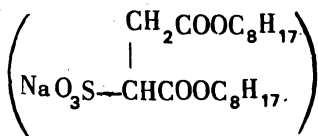


Рис. 6.7. Область солюбилизации (прозрачный раствор) Γ и область образования микроэмульсии Δ при различных температурах для натриевой соли 1,4-бис-(2-этилгексил)-2-сульфонантарной кислоты в циклогексановом растворе при добавлении воды [Konno K., Kitahara A., J. Colloid Interface Sci., 37, 469 (1971)].

зирующая способность увеличивается. По мере набухания мицелл светорассеивающая способность растворов увеличивается, что позволяет применять для изучения структуры последних принципиально новые методы. Подобные системы иногда называют микроэмульсиями.

Особенно сильное набухание мицелл при солюбилизации наблюдается в тех случаях, когда вода растворяется в обратных мицеллах сред, содержащих масла (такие системы называют микроэмульсиями типа "вода/масло"). Примером может служить процесс, протекающий при добавлении воды в циклогексановый раствор (0,1 моль/кг) жирорастворимого поверхностно-активного вещества марки "Аэрозоль ОТ" (натриевая соль 1,4-бис-(2-этилгексил)-2-сульфосукциновой кислоты) состава:



Область солюбилизации, ограниченная на рис. 6.7 кривыми AB и BB , разделяется штриховой линией на области Γ и Δ , в первой из них раствор прозрачен, а во второй приобретает бело-голубую окраску. Область Δ может служить типичным примером микроэмульсий типа вода/масло.

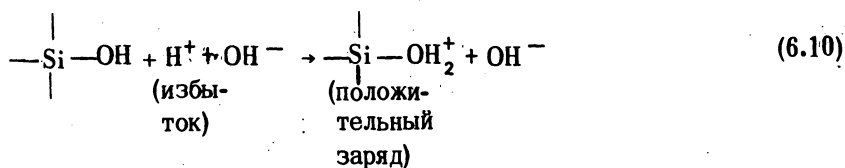
3. Электрические явления на межфазных границах

На границах мицелл, образованных ионогенными поверхностно-активными веществами в воде, и на границах диспергированного в воде масла (эмульсии типа масло/вода) происходит разделение электрических зарядов. Как будет показано ниже, такое же разделение наблюдается и на поверхности диспергированных в жидкости твердых частиц, хотя оно носит несколько иной характер. Вследствие такого разделения электрических зарядов в диспергированных системах возникает ряд специфических электрических эффектов, объединяемых под общим названием электрические явления на поверхности, или электрокапиллярные явления.

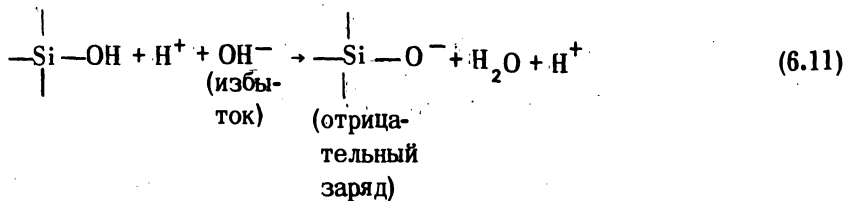
По характеру возникновения электрических зарядов на поверхности частиц твердые вещества можно разделить на следующие группы (естественно, что такое деление имеет весьма приближенный характер).

1. Оксиды. Поверхность твердых частиц оксидов (таких, как оксид кремния, оксид алюминия, диоксид титана и т.д.) гидратируется с образованием поверхностных ОН-групп. В зависимости от соотношения рН дисперсионной среды и воды между группами ОН, H^+ и OH^- могут осуществляться взаимодействия двух следующих типов (для конкретности рассмотрен оксид кремния).

Низкий рН (кислотная область):



Высокий рН (щелочная область):



Следовательно, низкому значению рН соответствует положительный заряд, а высокому значению рН — отрицательный. Особый интерес представ-

Таблица 6.4. Изозлектрические точки оксидов

Оксид	pH	Оксид	pH
α -Кварц	$\sim 1,5 - 3,7$	γ -Оксид алюминия	$\sim 7,4 - 8,8$
Диоксид титана	$\sim 6,0 - 6,7$	α -Оксид алюминия	$\sim 9,1 - 9,5$
α -Оксид железа	$\sim 5,7 - 6,9$	Оксид цинка	$\sim 9,3 - 10,3$

ляет такое значение pH среды, при котором частицы не несут никакого заряда. Это значение pH, называемое изозлектрической точкой, естественно, зависит от кислотности или щелочности оксидов и имеет большую величину для основных оксидов. Как будет показано ниже, изозлектрическая точка совпадает с pH для нулевого значения ζ -потенциала. Экспериментально полученные величины изозлектрических точек для различных оксидов приведены в табл. 6.4. Очень большой разброс значений объясняется тем, что изозлектрическая точка сильно зависит от состояния поверхности оксида, степени измельченности, способа получения и других трудно учитываемых факторов.

2. Ислые кристаллы. Кристаллы иодида серебра AgI, сульфата бария BaSO₄ и других труднорастворимых соединений плохо растворяются в воде; попавшие в раствор ионы могут захватываться поверхностью других частиц. Например, если в суспензии AgI растворить AgNO₃, то ионы Ag⁺ будут захватываться центрами I⁻, находящимися на поверхности зерен, сообщая им положительный заряд (рис. 6.8, а). Если же в суспензии растворить KI, то, как показано на рис. 6.8, б, поверхность заряжается отрицательно. Поскольку произведение растворимости остается постоянным ($[Ag^+][I^-] = 10^{-16}$), то по одной из концентраций можно определить другую. Наблюдаемые эффекты в очень большой степени зависят от наличия в растворе ионов Ag⁺ и I⁻; влияние оказывают даже ничтожные добавки AgI [см. уравнение (6.23)].

Для первоначально нейтральных частиц AgI в растворе с $[Ag^+] = [I^-] = 10^{-8}$ М нулевой заряд не возникает, что объясняется большой поляризуемостью I⁻, приводящей к сильному его взаимодействию с поверхностью и к более интенсивному захвату по сравнению с Ag⁺. Экспериментальные измерения показывают, что нулевому заряду частиц соответствуют $10^{-5,5}$ М концентрация ионов Ag⁺ и $10^{-10,5}$ М концентрация ионов I⁻. Ионы Ag⁺ и I⁻ (дисперсия AgI) и ионы Ba²⁺ и

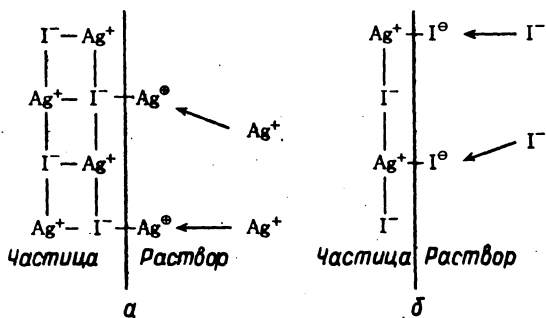


Рис. 6.8 Образование поверхностного заряда на частицах AgI при связывании потенциал-образующих ионов из раствора.

- а – образование положительного заряда при избытке ионов Ag^+ ;
 б – образование отрицательного заряда при избытке ионов I^- .

SO_4^{2-} (дисперсия $BaSO_4$) называют потенциалобразующими ионами, поскольку они определяют заряд частиц и (как будет показано ниже) поверхностный потенциал.

3. Частицы, на поверхности которых находятся группы, способные к диссоциации. На поверхности частиц таких веществ, как глобулин, графит, ионообменные смолы и т.п., имеются соответственно группы, способные к электролитической диссоциации ($-COOH$, $-NH_2$), ($-COOH$, фенольный гидроксил), ($-SO_3H$, $-NH_2$), в результате чего в водном растворе частицы приобретают заряд. При этом заряд частиц не является обратно пропорциональным рН и концентрации ионов (исключение составляют амфотерные электролиты, например белки).

4. Частицы глины. Основным компонентом многих глинистых минералов типа каолинита, монтмориллонита и т.д. являются соли кремневой кислоты. Входящий в их состав ион Si^{4+} может частично обмениваться на химически близкий ион, например Al^{3+} , в результате чего баланс зарядов нарушается и частица в целом приобретает отрицательный заряд.

Образование двойного электрического слоя и его свойства.

Из принципа электронейтральности следует, что число ионов с противоположным знаком на заряженных частицах и в водном растворе должно быть одинаковым. Например, положительно заряженным частицам оксидов соответствует эквивалентное число отрицательно заряженных

ионов и гидроксильных групп OH^- в растворе. Добавление нитрата серебра в дисперсную среду положительно заряженных частиц AgI приводит к появлению эквивалентного количества ионов NO_3^- , или противоионов. Наличие заряженных частиц и противоионов приводит к формированию вблизи поверхности **двойного электрического слоя**. Его не следует представлять в виде некоторой фиксированной структуры (типа обкладок конденсатора), поскольку он формируется в динамических условиях под воздействием электростатического взаимодействия (притяжения) и диффузии из раствора с постоянной концентрацией ионов. Эти противоположно направленные процессы и приводят к образованию характерного размытого распределения противоионов, показанного на рис. 6.9, а (по направлению от поверхности к раствору плотность зарядов падает). Это распределение по характеру напоминает распределение по высоте плотности в атмосфере в поле силы тяжести. При больших электростатических силах ширина распределения уменьшается. Распределение ионов разного знака в диффузном слое можно количественно выразить с помощью электрического потенциала двойного слоя. Введем координату x , направленную от поверхности сферической частицы (рис. 6.9, б). Примем, что в точке $x = \infty$, которая соответствует стандартному значению потенциала, $\psi = 0$. Обозначим потенциал при $x = 0$ (т.е. на частице), называемый поверхностным потенциалом, ψ_0 . Уравнение Пуассона, связывающее дивергенцию градиента электрического потенциала в данной точке с плотностью заряда в этой же точке, имеет следующий вид:

$$d^2 \psi / dx^2 = -\rho / \epsilon, \quad (6.12)$$

где ρ и ϵ — плотность заряда и диэлектрическая проницаемость в точке x соответственно. Функция ρ определяется концентрацией ионов n_i (число ионов в единице объема) и их зарядом Z_i :

$$\rho = \sum_i Z_i e n_i \quad (6.13)$$

(e — заряд электрона). Если в водной среде, содержащей только один вид сильного электролита, абсолютные величины зарядов Z отрицательных и положительных ионов одинаковы, то концентрации таких ионов (n_+ и n_-) определяются распределением Больцмана:

$$n_+ = n_0 \exp(-Ze\psi/kT), \quad (6.14)$$

$$n_- = n_0 \exp(Ze\psi/kT), \quad (6.15)$$

n_0 относится к $x = \infty$, т.е. соответствует концентрации, при которой $\psi = 0$, k — постоянная Больцмана. Подставляя (6.14) — (6.15) в уравнение (6.13), получим

$$\rho = Ze(n_+ - n_-) = Zen_0 \left[\exp\left(-\frac{Ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{Ze\psi}{kT}\right) \right]. \quad (6.16)$$

Подстановка (6.16) в (6.12) позволяет решить дифференциальное уравнение второго порядка. Используя граничные условия $\psi = \psi_0$ при $x = 0$ и $\psi = 0$, $d\psi/dx = 0$ при $x = \infty$, получим

$$\psi = \frac{2kT}{Ze} \ln \left\{ \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \right\}, \quad (6.17)$$

где

$$\gamma = \frac{\exp(Ze\psi_0/2kT) - 1}{\exp(Ze\psi_0/2kT) + 1}, \quad (6.18)$$

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 n_0 Z^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} = \left(\frac{2e^2 N_A C Z^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2}, \quad (6.19)$$

N_A — число Авогадро, T — абсолютная температура, а C — мольная концентрация сильного электролита (моль/дм³).

Уравнение (6.17) показывает, что функция $\psi(x)$ имеет сложный вид, что отражает довольно сложную физическую картину явлений. Для полученных уравнений можно использовать хорошо известное приближение Дебая — Хюккеля $Ze\psi_0 \ll kT$ или $Ze\psi_0 \ll 2kT$, которое позволяет разложить величину γ (6.18) в ряд и ограничиться первым членом:

$$\gamma \approx Ze\psi_0/4kT. \quad (6.18a)$$

Если логарифмическую функцию, выраженную уравнением (6.17), приближенно записать как $\ln(1 \pm x) \approx \pm x$, то потенциал ψ определяется следующим образом:

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x). \quad (6.20)$$

Рассмотрим физический смысл полученной величины. Потенциал двойного электрического слоя спадает по экспоненте с показателем $-\kappa x$ от граничного значения ψ_0 . Коэффициент κ , как следует из урав-

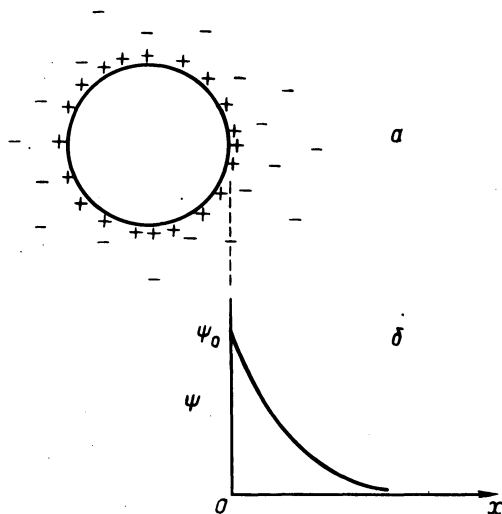


Рис. 6.9. Двойной электрический слой, образующийся вокруг сферической частицы (а), и зависимость создаваемого им потенциала ψ от расстояния x от поверхности частицы (ψ_0 — поверхностный потенциал) (б).

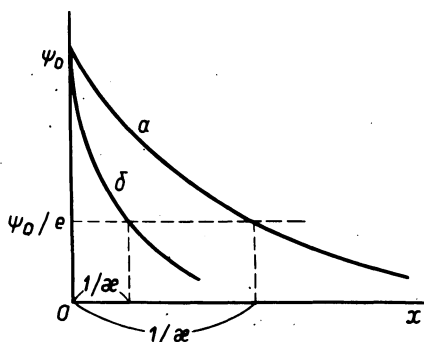


Рис. 6.10. Потенциал двойного электрического слоя при различной ионной силе раствора.

а — малые величины κ (малая ионная сила, большая толщина двойного слоя); б — большие величины κ (большая ионная сила, малая толщина двойного слоя).

нения (6.19), зависит от температуры T , концентрации сильного электролита C и заряда иона Z_i . Приведенные на рис. 6.10 кривые, соответствующие функциям ψ при различных κ , показывают, что κ представляет собой обобщенную характеристику двойного электрического слоя. Величина $1/\kappa$, определяющая толщину двойного слоя, называется бедаевской длиной (или радиусом Дебая). Физический смысл этой величины станет ясным при подстановке в выражение (6.20) $x = 1/\kappa$:

$$\psi(1/\kappa) = \psi_0/e, \quad (6.21)$$

(e — основание натуральных логарифмов, равно $2,71 \dots$). ψ_0/e соответствует толщине слоя, при которой значение потенциала уменьшается в e раз.

Дебаевская длина обратно пропорциональна $(CZ^2)^{1/2}$, т.е. она растет с увеличением концентрации сильного электролита и заряда ионов (другими словами, уменьшается с ростом ионной силы раствора). Толщину двойного электрического слоя можно оценить довольно точно. При 298 К для водного раствора после подстановки значений постоянных имеем

$$1/\kappa = 3,05 \cdot 10^{-10}/C^{1/2}Z, \quad (6.22)$$

т.е. для бинарного (1-1) электролита NaCl с концентрацией $C = 10^{-3}M$ она составляет 9,7 нм. Для несимметричных (тройных) электролитов расчет усложняется, в этом случае необходимо учитывать все заряды.

До сих пор мы рассматривали только диффузный двойной электрический слой, в котором распределение ионов определяется диффузией и адсорбция ионов отсутствует. Однако в системах, содержащих ионы с большими величинами зарядов, сильно взаимодействующие с ионами поверхностно-активных веществ, происходит адсорбция и на поверхности образуется неподвижный (адсорбционный) слой, называемый слоем Штерна. Таким образом, в двойном электрическом слое можно выделить неподвижную и диффузную части. Модельная структура неподвижного слоя частиц с положительно заряженной поверхностью показана на рис. 6.11. Чтобы упростить картину, принято считать, что поверхность частиц плоская. Из рис. 6.11, а видно, что в присутствии активных ионов, знак заряда которых противоположен знаку заряда поверхности, под воздействием электростатических сил и химической адсорбции формируется эффективный потенциал поверхности (т.е. потенциал вне неподвижного слоя), обратный первоначальному.

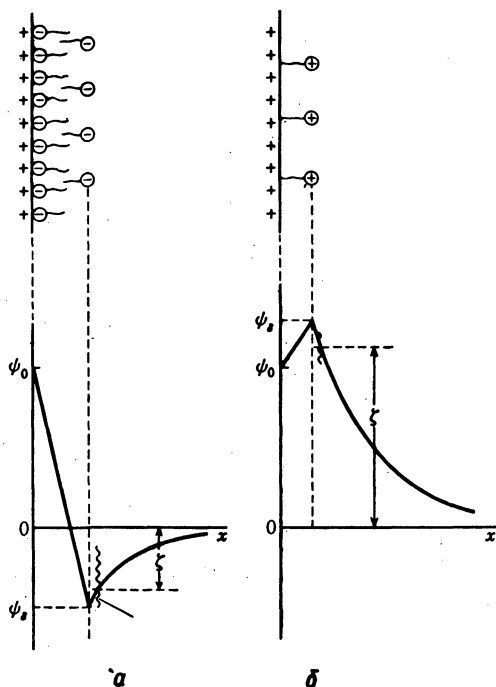


Рис. 6.11. Потенциал слоя Штерна $\psi_Б$ и ζ -потенциал поверхности раздела при адсорбции поверхностно-активных веществ.

a — адсорбция ионов противоположного знака (количество адсорбата велико, знак потенциала меняется); *б* — адсорбция ионов того же знака.

На рис. 6.11, *б* показана структура, возникающая на положительно заряженной поверхности при химической адсорбции соединений, содержащих положительные ионы. В этом случае электростатические силы отталкивания работают против химических сил адсорбции и эффективный поверхностный потенциал растет. Все эти эффекты подтверждают результаты, полученные при экспериментальном измерении ζ -потенциала. Наружный потенциал неподвижного слоя ($\psi_Б$ на рис. 6.11) называют потенциалом Штерна.

Структура двойного слоя отражается на виде поверхностного потенциала. Начальное значение потенциала ψ_0 определяется, согласно уравнению (6.17), температурой, концентрацией электролитов и зарядом

ионов. Это значение можно определить и приближенно, используя уравнение (6.20). Если слой неподвижен, данные уравнения следует модифицировать. Для потенциалопределяющих ионов или оксидов с группами H^+ и OH^- зависимость поверхностного потенциала от концентрации ионов определяется выражением

$$\psi_0 = \frac{kT}{Ze} \ln(C/C_0), \quad (6.23)$$

представляющим собой обобщение Нернста для электрохимического равновесия между поверхностью и раствором. C_0 соответствует точке нулевого заряда (т.е. значению концентрации), при которой $\psi_0 = 0$. Потенциал Штерна для неподвижного слоя можно определить, используя ψ_0 и уравнение адсорбции ионов. Теоретическое и экспериментальное определение величин ψ_0 и ψ_δ , как правило, очень затруднено, исключения составляют лишь ионные кристаллы и оксиды. Ниже описаны методы нахождения ζ -потенциала, который можно использовать для определения ψ_0 и ψ_δ . Экспериментальное определение дзета-потенциала основано на следующем: величина этого потенциала примерно соответствует потенциалу "плоскости скольжения", возникающей при движении частицы относительно среды (т.е. ψ_0 или ψ_δ при неподвижном слое), как это показано на рис. 6.11.

Определим поверхностную плотность заряда σ_0 . Поскольку вся система электронейтральна, абсолютные значения количеств различных ионов на поверхности частиц и в растворе должны совпадать:

$$\sigma_0 = - \int_0^{\infty} \rho dx. \quad (6.24)$$

Подставляя значение ρ из уравнения (6.16) и интегрируя полученное выражение, находим

$$\sigma_0 = (2n_0 \epsilon kT)^{1/2} \{ \exp(-Ze\psi_0/2kT) - \exp(Ze\psi_0/2kT) \}. \quad (6.25)$$

Используя упомянутое ранее приближение Дебая – Хюккеля, последнее уравнение можно значительно упростить:

$$\sigma_0 = \epsilon \kappa \psi_0. \quad (6.26)$$

Таким образом, как следует из полученного выражения, двойной слой можно рассматривать как плоский конденсатор, причем величины

$\sigma_0, \psi_0, 1/\kappa$ соответствуют электрическому заряду, разности потенциалов и расстоянию между пластинами соответственно.

Поверхностные электрокинетические эффекты. Если частица движется относительно среды, возникает электрический потенциал, но возможна и обратная ситуация: наличие электрического поля на поверхности приводит к относительному движению. Уже давно известны четыре типа таких электрокинетических эффектов.

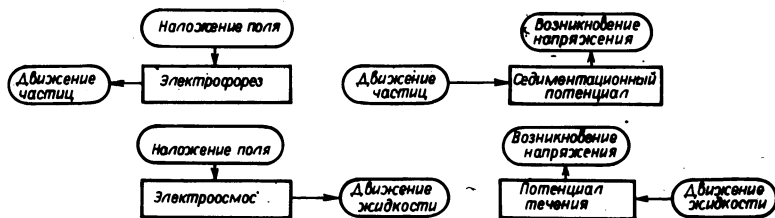
1. Электрофорез. При наложении электрического поля частицы в диспергированной системе перемещаются к противоположно заряженному полюсу (электроду).

2. Электроосмос. При наложении электрического поля происходит перемещение жидкости с группами заряженных частиц в твердых средах (типа фильтровальной бумаги) к противоположно заряженному полюсу.

3. Возникновение потенциала течения. При интенсивном обтекании частиц потоком жидкости на границах слоя частиц возникает электрический потенциал (рис. 6.12).

4. Возникновение седиментационного потенциала (потенциала Дорна). При интенсивном осаждении (седиментации) частиц дисперсной системы в поле гравитационных или центробежных сил в окружающей частице жидкости возникает направленная по вертикали разность электрических потенциалов.

Схематически эти процессы можно изобразить следующим образом:



Рассмотрим электрофорез в системе с малой концентрацией электролита для частиц, радиус которых (a) намного меньше, чем толщина двойного слоя ($\kappa a \ll 1$). При наличии градиента потенциала частицы начнут перемещаться с некоторой постоянной скоростью u , величина которой зависит от соотношения электростатических сил и гидродинамического (вязкого) сопротивления. Последнее, согласно зако-

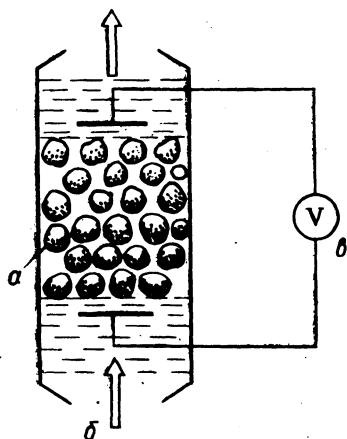


Рис. 6.12. Определение потенциала течения дисперсной системы. а — твердые частицы; б — поток жидкости; в — потенциометр.

ну Стокса, равно $6\pi\eta a u$ (η — коэффициент вязкости диспергатора). При полном заряде поверхности частицы Q и напряженности электрического поля E имеем равенство

$$6\pi\eta a u = EQ. \quad (6.27)$$

Для структуры двойного слоя можно принять модель цилиндрического конденсатора, показанную на рис. 6.13, с расстоянием между обкладками, равным $1/\kappa$. Разность потенциалов ζ в такой модели составляет

$$\zeta = Q/4\pi\epsilon a - Q/4\pi\epsilon (a + 1/\kappa) = Q/4\pi\epsilon a (1 + \kappa a), \quad (6.28)$$

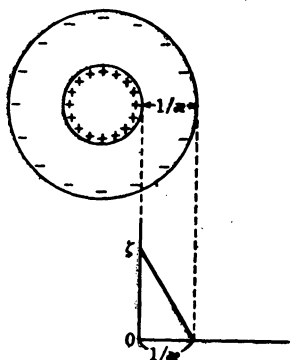


Рис. 6.13. Модель двойного электрического слоя в виде сферически-симметричного конденсатора.

или с (учетом допущения $ka \ll 1$)

$$\zeta = Q/4\pi\epsilon a. \quad (6.29)$$

Исключая величину Q из уравнений (6.27), (6.29), получим окончательное выражение

$$u = \epsilon \zeta E / 1,5\eta. \quad (6.30)$$

Отношение u/E ; равное

$$u_E = \epsilon \zeta / 1,5\eta, \quad (6.31)$$

называют электрофоретической подвижностью и обозначают u_E . В данном случае ϵ и η относятся к внутренней области двойного слоя и поэтому отличаются от аналогичных величин, характеризующих объемную фазу. Используя теоретически найденные или измеренные значения ϵ , η и определяя экспериментально u (а следовательно, u_E), можно найти требуемое значение ζ -потенциала. Уравнение (6.31) называют уравнением Хюккеля.

В другом предельном случае, когда $ka \gg 1$ (большие радиусы частиц), представляет интерес область высоких значений концентрации электролита. Опуская для краткости вывод, запишем сразу окончательное выражение, известное как уравнение Смолуховского:

$$u_E = \epsilon \zeta / \eta. \quad (6.32)$$

Для промежуточных значений радиуса a (предельные варианты: $ka \ll 1$ и $ka \gg 1$) описание дисперсной системы значительно усложняется, и получить аналитическое решение в этих случаях обычно невозможно.

Рассмотрим пример измерения ζ -потенциала. При добавлении к водному раствору иодида калия ($4 \cdot 10^{-4}$ М) такого же количества водного раствора нитрата серебра ($2 \cdot 10^{-4}$ М) образуется золь иодида серебра. Мутность золя объясняется микроскопичностью образующихся частиц AgI при указанных низких концентрациях (см. также рис. 6.3). Движение частиц, возникающее при наложении электрического поля (порядка нескольких В/см), можно наблюдать под микроскопом. Подставляя измеренные значения скорости и электрофоретической подвижности в уравнение (6.32), получим значение ζ -потенциала

рассматриваемой системы (-46 мВ). В контрольных условиях при избытке Γ^- ζ -потенциал имеет отрицательную величину. В водных растворах он обычно не превышает 100 мВ.

Очень важной задачей является определение потенциала течения, возникающего при протекании жидкости через слой частиц, как показано на рис. 6.12. Такую систему сообщающихся капиллярных сосудов удобно рассматривать как один общий капилляр радиуса a (рис. 6.14), в котором жидкость движется под действием разности давлений (гидродинамический напор) P . Если поверхностная плотность заряда на стенках капилляра равна σ_0 , то перетекающая жидкость переносит соответствующее количество противоионов, в результате чего верхняя часть колонки заряжается отрицательно, а нижняя — положительно. Хотя перенос ионов и противоионов осуществляется в обоих направлениях, результирующая разность потенциалов в стационарном состоянии создает потенциал течения E_s :

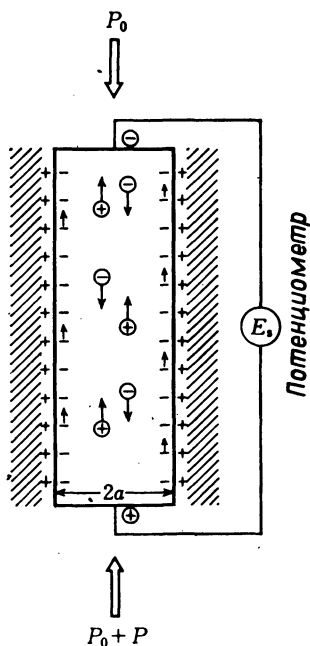


Рис. 6.14. Возникновение потенциала течения при протекании потока ионов через капиллярную трубку радиуса a .

Рассмотрим следующий пример. При давлении P количество переносимых противоионов равно $A\sigma_0 u$ (A – площадь движущегося слоя, в данном случае внутренней обкладки, u – линейная скорость дисперсионной среды), а количество ионов, переносимых под воздействием E_s в обратном направлении, составляет $k_s S E_s$ (κ_s – электропроводность раствора, S – сечение капилляра; толщина двойного слоя не учитывается из-за малости). В стационарном состоянии имеем

$$A\sigma_0 u = \kappa_s S E_s. \quad (6.33)$$

Течение противоионов происходит под воздействием силы F , равной

$$F = PS, \quad (6.34)$$

величина которой в свою очередь определяется вязкостью

$$F = \eta A \frac{u}{1/\kappa}. \quad (6.35)$$

Подставляя в уравнение (6.26) $\psi_0 = \zeta$, получим

$$\sigma_0 = \epsilon \kappa \zeta. \quad (6.36)$$

Из уравнений (6.33) – (6.35) следует, что

$$\zeta = \frac{\kappa_s \eta}{\epsilon} \frac{E_s}{P}, \quad (6.37)$$

т.е., измерив отношение E_s/P , можно определить величину ζ -потенциала.

Поверхность мицелл, образованных поверхностно-активными веществами, имеет двойной электрический слой, подобный изображенному на рис. 6.9. При большой поверхностной плотности заряда и сильном поле на поверхности образуется значительный неподвижный слой, поэтому в указанных условиях также может наблюдаться влияние ζ -потенциала.

ζ -Потенциал мицелл и других микрочастиц, которые нельзя рассмотреть под микроскопом, можно определить, измеряя подвижность на границе мицеллярного раствора и диспергатора при наложенном поле. Обычно величина ζ -потенциала не зависит от концентрации электролитов, но сильно меняется в зависимости от заряда противоионов, что объясняется увеличением адсорбции при больших зарядах. Например, ζ -потенциал мицеллярной системы анионогенного поверхностно-актив-

ного вещества $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_3SO_4Na$ (натриевая соль додецилтриоксиэтиленсульфокислоты) в присутствии $NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$ (ионная сила во всех случаях равна 0,10) составляет 52, 30 и 13 мВ соответственно. Из уравнения (6.36) можно определить плотность поверхностного электрического заряда σ_{ζ} , соответствующую движущемуся слою. Для ζ -потенциала, равного 52 мВ, имеем, например, $\sigma_{\zeta} = 78,5 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 10^9 \cdot 0,052 = 0,036 \text{ см}^{-2}$.

Однако известно, что на поверхности мицелл происходит 100 %-ная диссоциация групп $-SO_4Na$. Если предположить, что вся поверхность мицелл плотно закрыта группами $-SO_4^-$ и что каждая группа занимает 60 \AA^2 поверхности, то плотность поверхностного электрического заряда σ_0 составит $1,60 \cdot 10^{-19}/60 \text{ \AA}^2 = 0,27 \text{ Кл/м}^2$. Исходя из отношения $\sigma_{\zeta}/\sigma_0 = 0,13$, можно очень упрощенно принять, что в области, ограниченной движущимся слоем, находятся 87 % противоионов. Это еще раз указывает на то, что на поверхности мицелл имеется сильное электрическое поле.

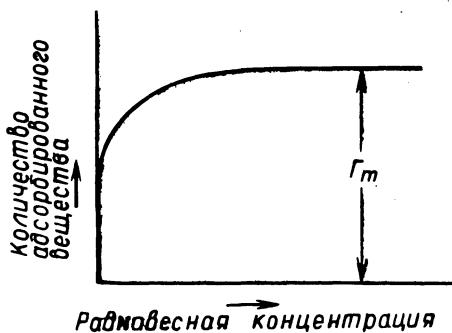
4. Адсорбция полимеров

В разд. Б гл. 4 мы уже рассматривали адсорбцию из раствора низкомолекулярных агентов: неорганических ионов, поверхностно-активных веществ и т.п. В этом разделе изложены некоторые аспекты адсорбции высокомолекулярных соединений и связанной с этим модификации поверхностей. Адсорбция полимеров значительно отличается по характеру от адсорбции низкомолекулярных соединений. Ряд других особенностей таких процессов описан ниже, в разд. 7.

Особенности адсорбции полимеров. Адсорбция полимеров отличается следующими четырьмя особенностями.

1. Низкая скорость адсорбции. Малая скорость диффузии полимеров в растворе, малая скорость процессов внутренней перестройки (движение сегментов цепи) и т.д. значительно снижают скорость адсорбции (по сравнению с низкомолекулярными веществами), в результате чего время установления адсорбционного равновесия достигает нескольких (и даже нескольких десятков) часов. Это особенно проявляется при малых концентрациях полимеров.

2. Во многих случаях адсорбция необратима. Как отмечается ниже, адсорбционные состояния полимеров очень разнообразны. За исключением случая вертикальной ориентации адсорбированной на



Р и с. 6.15. Изотерма адсорбции полимеров (типа изотермы Ленгмюра), характеризующая быстрым нарастанием адсорбции.

поверхности молекулы, все состояния с большим числом связанных с поверхностью сегментов отличаются прочными адсорбционными связями, в результате чего десорбция почти не происходит. Это особенно важно для процессов, связанных с диспергированием.

3. Часто адсорбция описывается изотермой Ленгмюра. Изотермы адсорбции имеют крутой подъем, характерный для мономолекулярной адсорбции (рис. 6.15) и обусловленный (как указано выше) относительно жесткой фиксацией адсорбированных молекул на поверхности и затрудненностью перемещения по ней. Второй слой легко десорбируется в раствор, поэтому получаемое в эксперименте значение насыщения Γ_m соответствует адсорбции с образованием мономолекулярного слоя.

4. Многообразии адсорбционных состояний. Молекулы линейных полимеров в зависимости от вида растворителя (хороший или плохой) в растворах находятся в различных состояниях, что, естественно, приводит к разнообразию типов адсорбционного взаимодействия. Наиболее типичны три состояния (рис. 6.16), соответствующие параллельному и вертикальному положению молекул относительно адсорбирующей поверхности, а также образованию "петель". Такие состояния удобно исследовать экспериментально следующим образом.

Каждая партия полимеров обычно характеризуется определенным молекулярновесовым распределением. Используя различные растворители, можно провести фракционирование полимера осаждением, а затем для отдельных фракций определить зависимость величины насыщения Γ_m от молекулярного веса фракции M . Эксперимент по-

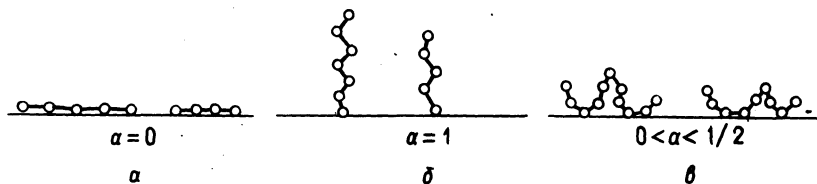


Рис. 6.16. Три распространенных типа адсорбционного состояния полимеров на поверхности.

а — горизонтальная адсорбция; б — вертикальная адсорбция; в — адсорбция с образованием "петель".

казывает, что эта зависимость имеет следующий вид:

$$\Gamma_m = KM,^\alpha \quad (6.38)$$

где α и K — константы, причем величина α позволяет судить об адсорбционном состоянии полимера, а Γ_m соответствует количеству адсорбированного полимера в расчете на единицу веса адсорбата.

Если $\alpha = 0$, мы имеем дело с "горизонтальной" адсорбцией (при этом количество адсорбированного вещества фактически не зависит от его молекулярного веса), а если $\alpha = 1$, то речь идет о "вертикальной" адсорбции (количество адсорбированного вещества пропорционально молекулярному весу). Величины $0 < \alpha < 1/2$ характеризуют адсорбционные процессы, сопровождающиеся образованием различных "петель" на поверхности адсорбата.

В качестве примера рассмотрим адсорбцию поливинилацетата из бензолного раствора на поверхности стеклянных шариков. При молекулярных весах $12 \cdot 10^4$, $21 \cdot 10^4$ и $48 \cdot 10^4$ величина Γ_m практически остается постоянной, что указывает на "горизонтальную" адсорбцию с постоянной $\alpha = 0$. Такой же результат получается при адсорбции из раствора мономерных звеньев (ацетатных групп) на поверхности стеклянных шариков. Однако при адсорбции в тех же условиях сополимера этилена и винилацетата величина Γ_m зависит от M , причем показатель α равен $1/3$, что указывает на образование "петель". Такое поведение сополимера можно объяснить, исходя из предположения о высокой растворимости полиэтиленовой части полимера в растворе.

"Горизонтальной" адсорбции соответствует, естественно, самое прочное связывание с поверхностью, однако образующийся при этом адсорбционный слой очень тонок. В то же время при "вертикальной"

адсорбции формируется объемный слой, но адсорбционные силы слабы, и молекулы легко переходят обратно в раствор. "Петлям" на поверхности соответствуют промежуточные варианты взаимодействий. В "плохом" растворителе молекулы полимера фактически находятся в свернутом состоянии, и в процессе адсорбции в таком случае толстый адсорбционный слой не образуется. В "хорошем" растворителе молекулы находятся в развернутом состоянии, в результате в процессе адсорбции образуется толстый адсорбционный слой (при малой величине сегментов адсорбционное взаимодействие мало и легко протекает десорбция). В тех случаях, когда полимер должен выполнять роль диспергирующей добавки, ни "плохой", ни "хороший" растворители равно непригодны из-за возможности петлевой адсорбции. Необходим растворитель, обеспечивающий среднюю степень развернутости макромолекулы.

Характеристики адсорбционного слоя. Как отмечалось выше, толщина адсорбционного слоя представляет собой важную характеристику полимера и поверхности. Для ее измерения удобно применять следующий метод, основанный на измерении вязкости.

Вязкость дисперсной системы сферических частиц малой концентрации описывается уравнением Эйнштейна

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + 2,5\varphi, \quad (6.39)$$

где $\eta_{\text{отн}}$ — относительная вязкость, а φ — объемная доля частиц. Для несферических частиц получаются уравнения типа (6.39) с поправками, обычно соответствующими некоторому увеличению концентрации (зависимость от более высоких степеней φ). Примером может служить уравнение

$$\eta_{\text{отн}} = 1 + 2,5\varphi + b\varphi^2, \quad (6.40)$$

где величина b может иметь различные значения. Уравнение с $b = 14,1$ называют уравнением Гута — Гольда.

Измеряя вязкость дисперсной системы частиц без адсорбционного слоя, можно построить зависимость $(\eta_{\text{отн}} - 1)/\varphi$ от φ и по наклону на начальном участке кривой (при малых φ) определить величину b . Измеряя затем $\eta_{\text{отн}}$ для дисперсной системы частиц с адсорбированным на них слоем, можно определить объемную долю нового состояния (величину φ') по кривой зависимости $\eta_{\text{отн}}$ от φ . Толщина ад-

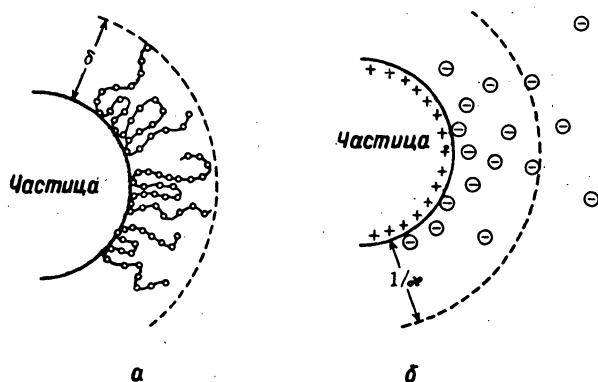


Рис. 6.17. Распределение сегментов адсорбированной макромолекулы (а) и распределение противоионов в растворе (б).

сорбционного слоя δ определяется по формуле

$$(\varphi' - \varphi)/Aw = \delta, \quad (6.41)$$

где A — удельная поверхность частиц, а w — их вес. Можно рассмотреть и число сегментов, связанных с поверхностью, считая, что это число отражает силу адсорбционного взаимодействия. Очень интересно сопоставить распределение сегментов в адсорбционном слое (рис. 6.17, а) с распределением противоионов в двойном электрическом слое (рис. 6.17, б).

5. Смачивание, диспергирование и коагуляция

Смачивание. Поверхность твердого тела с большими по величине поверхностными силами обладает некоторой удельной свободной поверхностной энергией. При контакте с молекулами газа или их адсорбции удельная свободная поверхностная энергия уменьшается (рис. 6.18, а). При контакте с жидкостью формируются новые фазовые границы (рис. 6.18, б). Возможен также контакт между поверхностями твердых тел, который соответствует процессу конденсации жидкости (рис. 6.18, в). Процессы последнего типа (рис. 6.18, в), сопровождающиеся образованием новых фазовых границ, называют смачиванием.

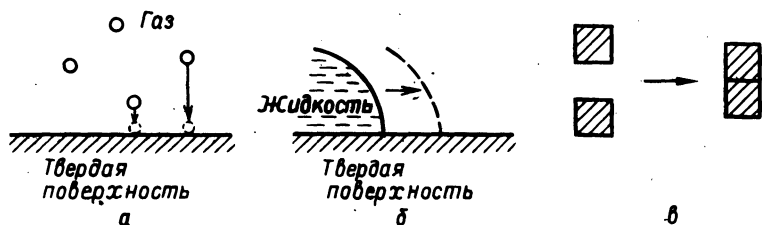


Рис. 6.18. Явления, связанные с избыточной свободной энергией поверхности. а — адсорбция; б — смачивание; в — слипание.

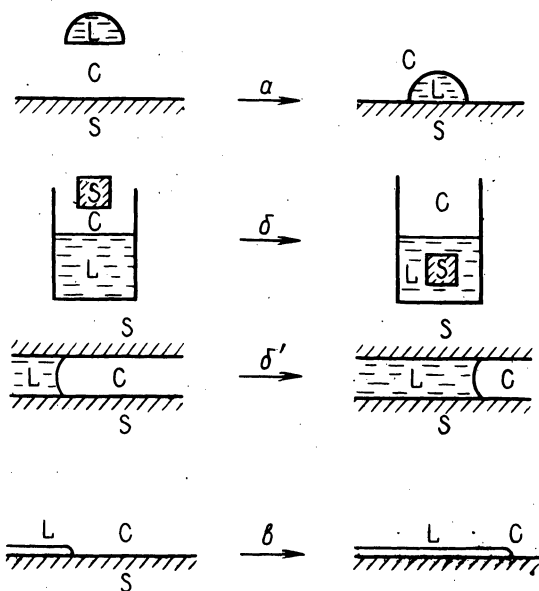


Рис. 6.19. Термодинамическая классификация типов смачивания. а — адсорбционное смачивание; б, б' — смачивание погружением или пропиткой; в — смачивание при растекании.

Поверхностное натяжение эквивалентно удельной свободной поверхностной энергии, вследствие чего процессы смачивания удобно описывать термодинамически следующим образом. Прежде всего рассмотрим три типа смачивания (рис. 6.19): а) контактное, или адсорбционное, б) смачивание пропиткой или погружением и в) смачивание при растекании. Изменение свободной энергии на единицу поверхности

смачиваемо́го твердого тела определяется следующими выражениями:

$$\Delta G_a = \gamma_{SL} - (\gamma_{LG} + \gamma_{SG}) \quad (6.42)$$

при адсорбционном смачивании,

$$\Delta G_i = \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \quad (6.43)$$

при смачивании погружением,

$$\Delta G_s = (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) - \gamma_{SG} \quad (6.44)$$

при смачивании при растекании. Индексы a , i , s показывают, какой из трех перечисленных типов смачивания рассматривается, а индексы S , L , G говорят о характере рассматриваемой фазы (твердой, жидкой или газовой соответственно). Во многих случаях должно выполняться следующее условие: $\Delta G < 0$. Необходимо, однако, отметить, что величины γ_{SL} , γ_{SG} и т.д., связанные с поверхностью твердого тела, нельзя измерить экспериментально, и это не позволяет оценить ΔG . В то же время для равновесного состояния твердой, жидкой и газовой фаз (рис. 6.20) справедливо следующее соотношение (уравнение Дюпре):

$$\gamma_{SG}' = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta, \quad (6.45)$$

где θ — так называемый краевой угол, отсчитываемый от поверхности жидкой фазы. Величины γ_{SG}' и γ_{SG} используются для описания систем, в которых пары жидкости адсорбируются на твердой поверхности (γ_{SG}'), и систем, в которых адсорбция отсутствует (γ_{SG}). При рассмотрении этих систем можно также использовать уравнение Гиббса (гл. 4, разд. Б). Количество паров, адсорбированных на поверхности твердого тела, определяется выражением

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln p} \quad (6.46)$$

(адсорбция происходит при активности газов a и парциальном давлении p), следовательно,

$$\gamma_{SG}' - \gamma_{SG} = \Delta \gamma = -RT \int_{\ln p \approx 0}^{\ln p} \Gamma d \ln p. \quad (6.47)$$

Измеряя количество адсорбированного вещества при переменном парциальном давлении, можно найти величину $\Delta \gamma$ графическим интегри-

рованием. Разность $(\gamma_{SG} - \gamma_{SG}')$ определяет поверхностное давление π , используя которое, можно записать, что

$$\gamma_{SG}' = \gamma_{SG} - \pi \quad (6.48)$$

Из выражений (6.45) и (6.48) следует, что

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta + \pi. \quad (6.49)$$

Если исключить неравновесные системы типа приведенной на рис. 6.19, σ , то, решая совместно уравнение (6.49) и уравнения (6.42) и (6.43), получим

$$\Delta G_a = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta) - \pi, \quad (6.50)$$

$$\Delta G_i = \gamma_{LG} \cos \theta - \pi. \quad (6.51)$$

Все величины, входящие в правые части этих уравнений, можно измерить экспериментально. Знак получаемой величины ΔG определяет характер возможного смачивания. Для гидрофобных твердых веществ (слабо адсорбирующих водяные пары) в водном растворе можно считать количество адсорбируемого вещества Γ малым и пренебречь величиной π . Из уравнений (6.50) и (6.51) следует, что при $\cos \theta > -1$ ($\theta < 180^\circ$)

$\Delta G_a < 0$, т.е. происходит адсорбционное смачивание. Условию $\cos \theta > 0$ ($\theta < 90^\circ$) соответствует смачивание пропиткой. Таким образом, величина краевого угла θ определяет тип смачивания. Движущей термодинамической силой процесса смачивания является ΔG , связанное с величиной γ .

При измерениях краевого угла θ часто наблюдаются явления гистерезиса. По этой причине, в частности, различают краевой угол натекания (краевой угол переднего фронта смачивающей жидкости $\theta_{\text{адс}}$) и краевой угол оттекания (краевой угол заднего фронта $\theta_{\text{дес}}$). Обычно $\theta_{\text{адс}} > \theta_{\text{дес}}$. Явления гистерезиса не позволяют осуществлять плавное перемещение капли по поверхности. При наличии неоднородностей на поверхности проявляются различные кинетические эффекты, связанные с энергетическими барьерами. Величина $(\theta_{\text{адс}} - \theta_{\text{дес}})$ может достигать 100° , поэтому всегда следует учитывать характер движения и различать $\theta_{\text{адс}}$ и $\theta_{\text{дес}}$. Например, если рассматривается смачивание водой капиллярных сосудов, необходимо определять угол $\theta_{\text{адс}}$, если же рассматривается отрыв плитки от воды, — то угол $\theta_{\text{дес}}$.

Использование процессов смачивания. Поверхность твердых органических соединений (например, пластиков) смачивается водой с

большим трудом. Такие плохо смачиваемые поверхности (их иногда называют низкоэнергетическими) подробно изучены Зисманом (1950). Измеряя краевой угол θ для различных жидкостей на поверхности парафина, полиэтилена и т.д., можно построить зависимости $\cos \theta$ от поверхностного натяжения жидкости. Такая зависимость имеет вид прямой, показанной на рис. 6.21. Точка пересечения этой прямой с прямой, полученной при $\cos \theta = 1$, определяет величину критического поверхностного натяжения γ_c . Этот параметр характеризует обычно плохо смачиваемые поверхности, если же жидкость характеризуется низким поверхностным натяжением $\theta = 0$, то наблюдается полное смачивание.

Жидкости с поверхностным натяжением, равным γ_c , имеют большее сродство к твердой поверхности, и поэтому можно принять, что $\gamma_{SL} = 0$. Из уравнения (6.45) следует, что $\gamma_{SG}' = \gamma_{LG} = \gamma_c$. Для плохо смачиваемых поверхностей $\gamma_{SG}' = \gamma_{SG}$, и, следовательно,

$$\gamma_{SG} = \gamma_c. \quad (6.52)$$

Таким образом, измеряя характеристики смачивания, можно установить с трудом определяемое значение поверхностного натяжения твердых тел. Найденное другими методами значение γ_{SG} совпадает с γ_c . Значения критического поверхностного натяжения для некоторых веществ приведены в табл. 6.5. Эти данные показывают, что замещение водорода на фтор затрудняет смачивание, а замещение водорода на хлор облегчает его.

Непосредственно измерить краевой угол для порошкообразных материалов очень трудно, поэтому вместо этой характеристики определяют величину теплоты смачивания или теплоты пропитки. Для этого порошок пропитывают водой и определяют количество теплоты, выделившейся в расчете на единицу массы порошка. Теплоту пропитки Q для систем твердое тело – газ и твердое тело – жидкость удобно выражать через удельную энтальпию \bar{H}_{SG} и \bar{H}_{SL} (т.е. через энтальпию, деленную на единицу поверхности). Величина Q определяется формулой

$$Q = -A(\bar{H}_{SL} - \bar{H}_{SG}), \quad (6.53)$$

где A – удельная поверхность. В отличие от краевого угла и поверхностного натяжения, связанных со свободной энергией, теплота пропитки связана с энтальпией и энтропией, однако изменение последней

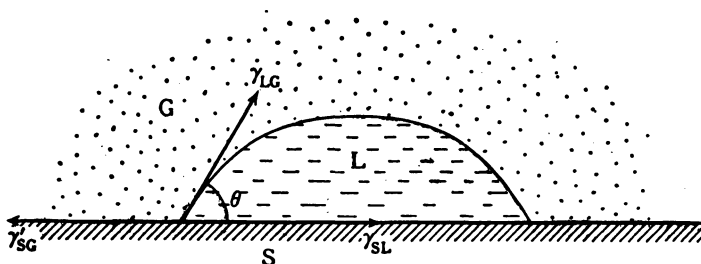


Рис. 6.20. Равновесное соотношение между твердой, жидкой и газовой фазами (см. уравнение Дюпре (6.45)) и краевой угол (в газовой фазе присутствуют пары жидкой фазы).

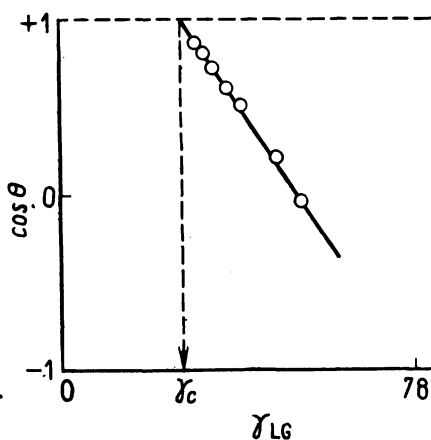


Рис. 6.21. Метод определения критического поверхностного натяжения.

можно не учитывать, поскольку оно мало. Теплота пропитки представляет собой удобный для практического использования параметр, позволяющий оценивать смачиваемость порошков. На рис. 6.22 приведены теплоты смачивания ряда веществ, а именно тефлона, сажи, гидрофобизованного диоксида кремния (аэросил) и диоксида титана, фторида кальция, полученные при смачивании их жидкими производными бутана (хлорбутаном, бутиловым спиртом, бутиламином) и самим бутаном. С ростом полярности жидкости теплота пропитки полярных твердых тел возрастает, а на теплоту пропитки неполярных твердых веществ полярность жидкости влияния не оказывает. Это связано с тем, что неполярные твердые вещества взаимодействуют с адсорбатором

Таблица 6.5. Критическое поверхностное натяжение различных полимерных материалов

Полимерные материалы		γ_c , мН/м
Политетрафторэтилен (тефлон)	$-(C_2F_4)_n-$	18,5
Политрифторэтилен	$-(C_2HF_3)_n-$	22
Полифторвинилиден	$-(C_2H_2F_2)_n-$	25
Полифторвинил	$-(C_2H_3F)_n-$	26
Полиэтилен	$-(C_2H_4)_n-$	31
Полихлорвинил	$-(C_2H_3Cl)_n-$	39
Полихлорвинилиден	$-(C_2H_2Cl_2)_n-$	40
Найлон-66		46

посредством дисперсионных сил (Лондона — ван-дер-Ваальса).

Регулируют смачиваемость твердой поверхности, либо обрабатывая ее соответствующим образом (нагревая или окисляя), либо добавляя в жидкость агенты, повышающие смачиваемость. В качестве таких агентов чаще всего применяют поверхностно-активные вещества с разветвленной структурой и высокой критической концентрацией мицеллообразования. Взаимодействие таких веществ с гидрофобными или гидрофильными группами схематически показано на рис. 6.23. В результате такой обработки смачиваемость поверхности может меняться в широких пределах. Структуры, образующиеся на поверхности, аналогичны показанным на рис. 4.22 (разд. Б гл. 4).

Смачивание в дисперсных системах. Если перемешивание ведется мокрым методом, необходимо, чтобы образующиеся при измельчении частицы смачивались подаваемой жидкостью, т.е. чтобы практически осуществлялось смачивание пропиткой. При этом, однако, отдельные частицы порошка могут слипаться, и смачивание образовавшихся таким образом частиц идет уже по другому механизму.

Если частицы требуемых размеров получают из пересыщенных систем, то при этом необходимо учитывать как диспергирующее влияние молекул среды, так и характер взаимодействия на границе раздела частицы и диспергатора. Образование частиц в этом случае обусловлено отрицательным значением суммы свободных энергий полного

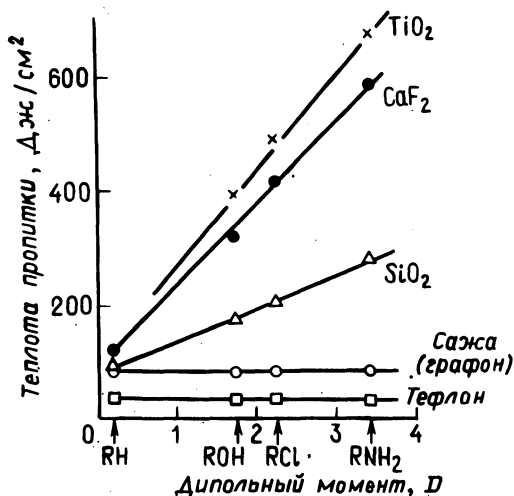


Рис. 6.22. Теплота пропитки и полярность твердого вещества и растворителя [Zettlemoyer A.G., Chessick T.J., Hollabaugh C.M., J. Phys. Chem., 62, 489 (1958)].

$1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл/м; R — бутильная группа.

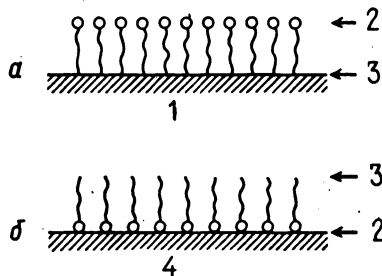


Рис. 6.23. Повышение смачиваемости (а) гидрофобной и понижение смачиваемости (б) гидрофильной поверхностей под действием поверхностно-активных веществ.

- 1 — гидрофобное твердое тело; 2 — гидрофильная поверхность;
- 3 — гидрофобная поверхность; 4 — гидрофильное твердое тело.

взаимодействия (см. разд. 1). Поверхностная энергия на границе раздела должна быть минимальна, так как в этом случае легко происходит смачивание. Аналогичные проблемы возникают при выделении частиц из масляной среды. Естественно, что в зависимости от спосо-

ба получения (диспергирование или коагуляция) частицы одинакового размера имеют различные характеристики поверхности.

Вне зависимости от способа получения частиц необходимо обеспечить эффективное смачивание образующихся частиц, предотвратить их взаимное слипание и обеспечить стабильность состояния системы.

Стабилизация дисперсных систем. Поскольку при диспергировании образуются частицы различных размеров, обладающие различной растворимостью, в системе начинается процесс самопроизвольного оседания малых частиц на частицах большого размера. Это явление легко объяснить, исходя из уравнения Кельвина – Оствальда.

Действительно, если в системе содержатся частицы, значительно отличающиеся по размерам ($a_1 < a_2$) и коэффициентам растворимости ($C_1 > C_2$), то большие частицы начинают расти за счет малых. При этом число небольших частиц в системе уменьшается, а число больших – растет, и в результате кривая распределения частиц по размерам сдвигается в сторону больших частиц. Это явление, называемое остальдовским старением дисперсной системы, можно использовать для выделения образующихся фракций, поскольку частицы больших размеров легче фильтруются. Предотвратить старение дисперсий можно, вводя в них высокомолекулярные соединения, которые адсорбируются на поверхности частиц и таким образом блокируют центры роста.

При низкой растворимости частиц эффект старения почти не проявляется. Однако коагуляция частиц может быть обусловлена и силами Ван-дер-Ваальса.

Дисперсионные силы, или силы Лондона – Ван-дер-Ваальса, действующие между частицами, можно найти, суммируя молекулярные взаимодействия по всем молекулам, образующим частицы. Для двух частиц радиуса a потенциальная энергия взаимодействия V_A , получаемая интегрированием сил Ван-дер-Ваальса, описывается следующим приближенным уравнением:

$$V_A = -Aa/12h, \quad (6.54)$$

где h – кратчайшее расстояние между поверхностями частиц, A – постоянная Гаммакера, определяющая роль дисперсионных взаимодействий (обычно она лежит в пределах $10^{-19} \sim 10^{-21}$ Дж). Коагуляция, обусловленная вандерваальсовыми силами, обычно вызывает структурирование коллоидных систем.

Описанные выше и другие подобные эффекты приводят к увеличе-

нию размеров частиц дисперсной системы и в конечном итоге к их осаждению. Этот процесс удобно характеризовать "осадочным" объемом, соответствующим предельному равновесному значению объема осадка, приходящимся на единицу массы.

При диспергировании, как отмечалось выше, обычно образуются большие частицы, вследствие чего процессы осаждения приобретают особо важное значение. Процесс осаждения идет с постоянной скоростью (v_s), величина которой определяется условием равенства силы тяжести и силы гидродинамического сопротивления среды (согласно правилу Стокса, это сопротивление равно $6\pi\eta a v_s$). Это условие, которое называют уравнением Стокса, имеет следующий вид:

$$v_s = 2a^2(\rho - \rho_0)g/9\eta, \quad (6.55)$$

где η — вязкость дисперсионной среды, ρ , ρ_0 — плотности частиц и среды соответственно, g — ускорение силы тяжести. Для воды при 25°C имеем $\eta = 0,01 \text{ Пз} = 10^{-3} \text{ кг/м} \cdot \text{с}$, $\rho_0 = 1 \text{ кг/дм}^3$. При плотности частиц $\rho = 3 \text{ кг/дм}^3$ величина скорости осаждения составляет $0,0044 \text{ нм/с}$ (для $a = 1 \text{ нм}$) и $4,4 \text{ мкм/с}$ (для $a = 1 \text{ мкм}$). Расчет показывает, что если дисперсионной средой служит вода, то возможность осаждения частиц можно не учитывать лишь для частиц размером менее $0,1 \text{ мкм}$. В этом случае броуновское движение не затруднено и система остается стабильной в течение длительного времени. К числу систем, при рассмотрении которых вероятностью осаждения частиц можно пренебречь, относятся, в частности, коллоиды с частицами размером менее $0,1 \text{ мкм}$. Такие системы прозрачны, что объясняется слабым рассеянием света на частицах указанного размера. На рис. 6.24 показаны общие закономерности поведения описываемых систем.

Из сказанного ясно, что одним из важнейших факторов, определяющих степень стабильности системы, является скорость коагуляции. В целом стабильность системы определяется тремя главными условиями: малыми размерами диспергированных частиц, эффективностью процессов смачивания и низкой скоростью коагуляции или слипания. Нарушение любого из этих условий делает систему неравновесной. В следующем разделе мы рассмотрим влияние состояния поверхности частиц на условия коагуляции. Выше, в разд. 3 и 4, мы уже говорили о факторах, определяющих условия образования и свойства адсорбционного и двойного электрического слоя. Теперь рассмотрим роль этих слоев в процессах коагуляции.

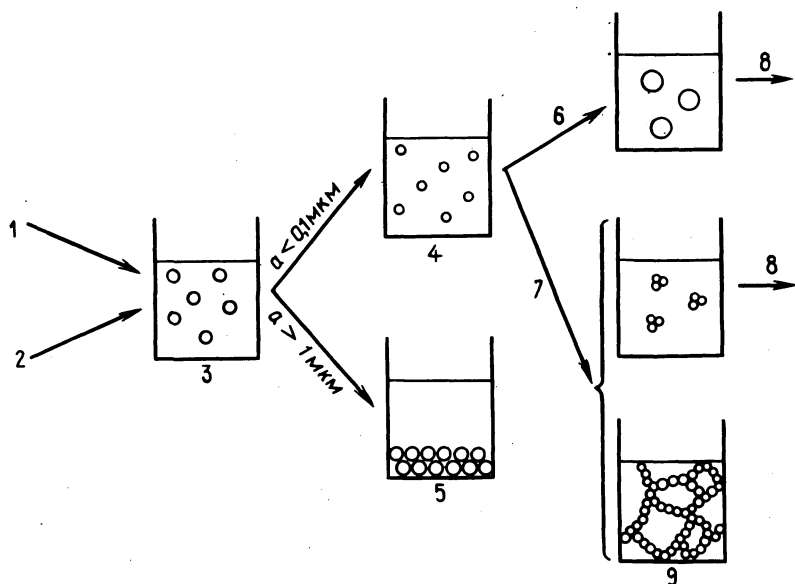


Рис. 6.24. Способы получения дисперсных систем и характер изменения этих систем во времени.

1 — измельчение + смачивание; 2 — выделение из пересыщенного раствора + смачивание; 3 — полученная дисперсная система; 4 — стабильная дисперсная система; 5 — осаждение диспергированной фазы; 6 — старение по Оствальду; 7 — коагуляция; 8 — осаждение; 9 — структурирование.

6. Диспергирование и коагуляция частиц с заряженными поверхностями

Взаимодействие двойных электрических слоев. Рассмотрим сначала простейший пример взаимодействия двух частиц с двойным электрическим слоем на поверхности, когда частицы имеют одинаковый радиус a и одинаковые поверхностные потенциалы ψ_0 . При наличии неподвижного слоя ψ_0 следует заменить на ψ_δ . Как было показано в разд. 3, при проведении приближенных расчетов удобно пользоваться не поверхностным потенциалом, а ζ -потенциалом. Чтобы упростить картину, примем, что рассматриваемые частицы имеют форму пластин, а не сфер (рис. 6.25). Расстояние между пластинами составляет $2d$. При больших значениях $2d$, когда двойные электрические слои не перекрываются, взаимодействие между частицами отсутствует. При сближении частиц двойные слои перекрываются, и в результате

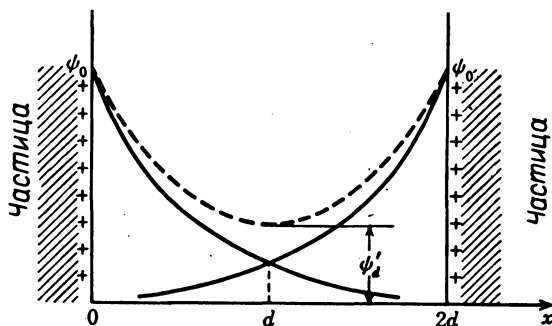


Рис. 6.25. Перекрытие двойных слоев при сближении плоских частиц. Штриховой линией показан результирующий потенциал.

увеличиваются концентрация ионов в пространстве между пластинами и осмотическое давление. Рост осмотического давления в свою очередь приводит к увеличению свободной энергии и появлению сил отталкивания, препятствующих дальнейшему сближению частиц.

Предположим, что в растворе имеется лишь один бинарный электролит, заряд ионов которого равен Z , и что перекрытию двойных электрических слоев при $x = d$ соответствует потенциал ψ'_d (рис. 6.25). Увеличение концентрации ионов ($\Delta n = \Delta n_+ + \Delta n_-$) в такой системе можно определить из уравнений (6.14) и (6.15):

$$\begin{aligned} \Delta n &= \left\{ n_0 \exp\left(-\frac{Ze\psi'_d}{kT}\right) - n_0 \right\} + \left\{ n_0 \exp\left(\frac{Ze\psi'_d}{kT}\right) - n_0 \right\} = \\ &= n_0 \left\{ \exp\left(-\frac{Ze\psi'_d}{kT}\right) + \exp\left(\frac{Ze\psi'_d}{kT}\right) - 2 \right\}. \end{aligned} \quad (6.56)$$

Соответствующее увеличение осмотического давления ΔP определяется выражением

$$\Delta P = \Delta n kT. \quad (6.57)$$

Подставляя в уравнение (6.57) выражение для Δn (6.56), получим

$$\Delta P = n_0 kT \left\{ \exp\left(-\frac{Ze\psi'_d}{kT}\right) + \exp\left(\frac{Ze\psi'_d}{kT}\right) - 2 \right\}. \quad (6.58)$$

Разлагая в ряд экспоненциальную функцию в приближении Дебая – Хюккеля ($Ze\psi_d \ll kT$) и учитывая первые члены, получим приближенно

$$\Delta P = n_0 kT \left(\frac{Ze\psi_d}{kT} \right)^2 \quad (6.59)$$

Потенциал ψ'_d в нашем случае представляет собой просто сумму потенциалов двух частиц в точке d . Поскольку рассматриваемая система симметрична, можно записать, что

$$\psi'_d = 2\psi_d \quad (6.60)$$

Решая совместно уравнения (6.60) и (6.59), получаем

$$\Delta P = 4n_0 kT \left(\frac{Ze\psi'_d}{kT} \right)^2 \quad (6.61)$$

Из уравнения (6.20), полученного из выражения (6.17) в приближении Дебая – Хюккеля, следует, что

$$\psi_d = \frac{4kT}{Ze} \gamma \exp(-\kappa d) \quad (6.62)$$

Уравнения (6.61) и (6.62) дают

$$\Delta P = 64n_0 kT \gamma^2 \exp(-2\kappa d) \quad (6.63)$$

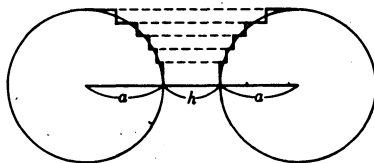
Увеличение свободной энергии при перекрывании двойных электрических слоев определяется выражением

$$V_R = -2 \int_{\infty}^d \Delta P dd \quad (6.64)$$

(множитель 2 показывает, что учитываются две частицы). Решая совместно уравнения (6.63) и (6.64), получаем

$$V_R = \frac{64n_0 kT}{\kappa} \gamma^2 \exp(-2\kappa d) \quad (6.65)$$

Изменение свободной энергии (или энергии взаимодействия двух двойных слоев) V_R в расчете на единицу объема двойного слоя или на единицу его поверхности измеряется в Дж/м².



Р и с. 6.26. Замена сферической поверхности совокупностью плоских участков при расчете взаимодействия.

Усложним несколько ситуацию: заменим условные плоские частицы на сферические. Обращенные друг к другу поверхности двух сфер можно заменить совокупностью плоских участков (как показано на рис. 6.26) и провести суммирование по таким участкам, т.е. провести интегрирование уравнения (6.65) по d .

При $ka \gg 1$

$$V_R = \frac{\epsilon a \Psi_0^2}{2} \ln \{ 1 + \exp(-\kappa h) \}, \quad (6.66)$$

при $ka \ll 1$

$$V_R = \frac{\epsilon a^2 \Psi_0^2}{2a + h} \exp(-\kappa h). \quad (6.67)$$

Учитывая только первый член в разложении логарифма (6.66), получаем

$$V_R \approx \frac{\epsilon a \Psi_0^2}{2} \exp(-\kappa h). \quad (6.68)$$

Уравнения (6.67) и (6.68) позволяют понять основные закономерности изменения энергии взаимодействия двух сферических частиц. В частности, при положительных V_R функция от h имеет отрицательный градиент, что соответствует силам отталкивания. Энергия отталкивания уменьшается с увеличением расстояния между частицами по экспоненциальному закону, причем коэффициент в показателе экспоненты (величина κ) определяется уравнением (6.19), как и для потенциала двойного электрического слоя [уравнение (6.20)]. Отталкивание

квадратично растет с увеличением поверхностного потенциала ψ_0 и линейно растет с увеличением радиуса частиц.

Таким образом, если взаимодействие частиц обусловлено обычными вандерваальсовыми силами, потенциальная энергия определяется уравнением (6.54). Рассматривая взаимодействие частиц с заряженной поверхностью в жидкости, необходимо учитывать и уравнения (6.66), (6.68) и (6.54). Энергия взаимодействия соответствует алгебраической сумме. Полная энергия взаимодействия двух частиц определяется как

$$V = V_R + V_A. \quad (6.69)$$

Во многих случаях вандерваальсово притяжение уравновешивается взаимным отталкиванием двойных электрических слоев. Такого рода явления описываются общей теорией, известной как теория ДЛФО, разработанной в сороковых годах независимо друг от друга советскими учеными Дерягиным и Ландау и голландскими учеными Фервеем и Овербеком.

V_R , V_A и V являются функциями переменной h , однако V_R зависит еще от величин a , ψ_0 и κ . На рис. 6.27 показана зависимость V_R от κ (при постоянных a и ψ_0) в двух предельных случаях: при больших (рис. 6.27, а) и малых (рис. 6.27, б) значениях κ . На рисунке показаны также изменения V_A , V_B и полной энергии V .

Первый случай соответствует броуновскому движению частицы B вблизи частицы A . Взаимное положение частиц A и B в этом случае определяет некоторый энергетический минимум, соответствующий их сильному взаимодействию. Однако чтобы достичь этого положения, частица B должна преодолеть энергетический барьер (высотой V_{\max}). V_{\max} называют энергией активации коагуляции при M_1 , эта величина определяет скорость коагуляции. При $V_{\max} > 0$ процесс коагуляции называют медленным.

Во втором случае $V_{\max} \leq 0$, и поскольку частицам не приходится в процессе коагуляции преодолевать энергетический барьер, она протекает гораздо быстрее. Коагуляцию при $V_{\max} \leq 0$ называют быстрой.

Быстрая и медленная коагуляция относится к предельным случа-

*При более точном расчете необходимо добавить член $V_B = B/h_{12}$, соответствующий борновскому отталкиванию (см. рис. 6.27).

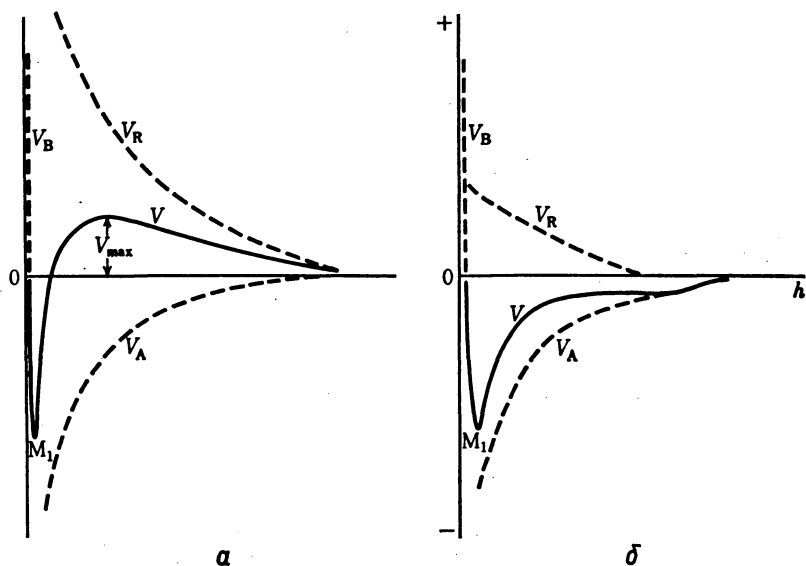


Рис. 6.27. Энергия взаимодействия двух частиц.

Непрерывная кривая — суммарная энергия V ; V_B — энергия борновского отталкивания (электронное отталкивание при сближении частиц); а — медленная коагуляция; б — быстрая коагуляция.

ям. Формально границей между такими процессами является условие $V_{max} = 0$. Соответствующее значение κ называют критической концентрацией коагуляции или просто концентрацией коагуляции.

Правило Шульце — Гарди. Еще в 1890 — 1900 г. г. Шульце и Гарди исследовали процессы коагуляции заряженных коллоидных частиц при добавлении электролитов. Эти авторы измеряли "порог коагуляции", или концентрацию электролита, при которой через определенный промежуток времени происходит коагуляция, добавляя анионы к коллоидным системам, содержащим положительно заряженные частицы, и катионы к коллоидным системам, содержащим отрицательно заряженные частицы. Эксперимент показал, что порог коагуляции зависит не от вида, а только от заряда вводимых ионов. Эта закономерность, получившая название правила Шульце — Гарди, весьма широко и эффективно применялась и применяется при изучении коллоидов, хотя дать

теоретическое обоснование этому правилу удалось только в 1940 г. В табл. 6.6 приведены пороги коагуляции ряда электролитов. Особый интерес представляют редкие исключения из правила Шульце – Гарди, которые можно объяснить, исходя из теории ДЛФО. Рассмотрим порог коагуляции для $V_{\max} = 0$. В этой точке должны одновременно удовлетворяться следующие условия: $V = 0$ и $\partial V / \partial h = 0$.

Таблица 6.6. Порог коагуляции некоторых коллоидных систем

(Overbeek J. Th. G., "Colloid Science", H.R. Kruyt ed., Elsevier, Vol. 1, Chap. 8)

$As_2S_3^a$		AgI^b		$Al_2O_3^b$	
добавляемый электролит	концентрация электролита, ммоль/дм ³	добавляемый электролит	концентрация электролита, ммоль/дм ³	добавляемый электролит	концентрация электролита, ммоль/дм ³
LiCl	58	LiNO ₃	165	NaCl	43,5
NaCl	51	NaNO ₃	140	KCl	46
KCl	49,5	KNO ₃	136	KNO ₃	60
KNO ₃	50	RbNO ₃	126		
(CH ₃ COOK	110)	(AgNO ₃	0,01)		
CaCl ₂	0,75	Ca(NO ₃) ₂	2,40	K ₂ SO ₄	0,30
MgCl ₂	0,72	Mg(NO ₃) ₂	2,60	K ₂ Cr ₂ O ₇	0,63
MgSO ₄	0,81	Pb(NO ₃) ₂	2,43	(COO) ₂ K ₂	0,69
AlCl ₃	0,093	Al(NO ₃) ₃	0,067	K ₃ [Fe(CN) ₆]	10,08
$\frac{1}{2}$ Al ₂ (SO ₄) ₃	0,096	La(NO ₃) ₃	0,069		
Al(NO ₃) ₃	0,095	Ce(NO ₃) ₃	0,069		

^a Отрицательно заряженный коллоид.

^b Положительно заряженный коллоид.

Используя значения V_R и V_A , найденные из уравнений (6.68) и (6.54) получаем

$$V = V_R + V_A = \frac{\epsilon a \psi_0^2}{2} \exp(-\kappa h) - \frac{Aa}{12h} = 0. \quad (6.70)$$

Из условия $dV/dh = 0$ следует

$$\frac{\epsilon a \psi_0^2}{2} (-\kappa) \exp(-\kappa h) + \frac{Aa}{12h^2} = 0 \quad (6.71)$$

либо

$$-\kappa V_R - \frac{V_A}{h} = 0. \quad (6.72)$$

Решаем совместно уравнения (6.70) и (6.72):

$$\kappa h = 1 \quad (6.73)$$

и после подстановки в выражение (6.70) получаем

$$\frac{\epsilon a \psi_0^2}{2} \exp(-1) - \frac{Aa\kappa}{12} = 0. \quad (6.73a)$$

Из последнего уравнения, если решить его относительно κ следует, что

$$\kappa = 6\epsilon \psi_0^2 / Ae. \quad (6.74)$$

Величины κ и C связаны уравнением (6.19). Соответствующее значение C (обозначаемое C_f) равно

$$C_f = \frac{16\epsilon^3 k T}{N_A e^2 A^2 e^2} \cdot \frac{\psi_0^4}{Z^2} = K \frac{\psi_0^4}{Z^2} \quad (6.75)$$

В это уравнение входят лишь температура, K , диэлектрическая проницаемость, константа Гамакера A и универсальные константы. С увеличением заряда иона Z порог коагуляции C_f уменьшается в соответствии с правилом Шульце – Гарди (при постоянном значении ψ_0). Однако при Z , равном 1, 2, 3, отношение C_f 1 : 1/4 : 1/9 не соответствует результатам, приведенным в табл. 6.6. Объясняется это грубостью

приближения, использованного при выводе соотношения (6.68) для V_R . При точном учете величины ψ_0 получаем выражение

$$C_f \propto 1/Z^6, \quad (6.76)$$

хорошо согласующееся с данными табл. 6.6.

Еще один тип отклонений от правила Шульце — Гарди наблюдается при добавлении к коллоидным растворам As_2S_3 и AgI ацетата калия и нитрата серебра соответственно. Дело в том, что теория ДЛФО не учитывает адсорбции ионов; считается, что ионы свободно диффундируют в объеме двойного электрического слоя, тогда как ацетат-ионы и некоторые органические ионы могут адсорбироваться. Адсорбция на отрицательно заряженных коллоидных частицах As_2S_3 повышает потенциал Штерна $|\psi_8|$ (рис. 6.11, б), что в свою очередь увеличивает $|\psi_0|$ (см. уравнение (6.68)) поэтому введение таких противоионов препятствует коагуляции. При добавлении $AgNO_3$ к коллоидному раствору AgI наблюдается обратный эффект. Ион Ag^+ является потенциалобразующим ионом, под воздействием таких ионов ψ_0 сильно сдвигается в положительную сторону (см. уравнение (6.23)), что приводит к почти полному исчезновению эффективного электрического заряда и в результате к значительному ускорению коагуляции.

Скорость коагуляции. Правило Шульце — Гарди позволяет теоретически обосновать деление реакций коагуляции на быстрые и медленные. Кинетику реальных процессов коагуляции можно вкратце описать, используя следующий подход.

Коагуляцию двух частиц можно рассматривать как обычную бимолекулярную реакцию, описываемую кинетическим уравнением второго порядка

$$-dN/dt = k_1 N^2, \quad (6.77)$$

где k_1 — константа скорости коагуляции. При начальном числе частиц N_0 после интегрирования получаем

$$1/N - 1/N_0 = k_1 t \quad (6.78)$$

характеристическое время реакции, за которое число частиц уменьшается вдвое:

$$t_{1/2} = 1/k_1 N_0. \quad (6.79)$$

Теоретически скорость реакции в отсутствие энергетического барье-

ра (т.е. при нулевой энергии активации), что соответствует быстрой коагуляции, определяется законами диффузии. Уравнение Смолуховского для диффузии имеет следующий вид:

$$k_1 = 8\pi a D, \quad (6.80)$$

где D – коэффициент диффузии, определяемый уравнением Эйнштейна – Стокса:

$$D = kT/6\pi\eta a. \quad (6.81)$$

Подставляя это значение D в уравнение (6.80), получим

$$k_1 = 4kT/3\eta, \quad (6.82)$$

следовательно;

$$t_{\frac{1}{2}} = 3\eta/4kTN_0. \quad (6.83)$$

Для водных растворов при 25°C с числом частиц порядка $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$ (что соответствует 1 %-ной концентрации сферических частиц радиуса 1 мкм) время $t_{\frac{1}{2}}$ составляет несколько секунд, что характерно для быстрой коагуляции.

Рассмотрим теперь медленную коагуляцию, протекающую при наличии энергетического барьера, которой соответствует константа скорости k_1' . Опуская для краткости вывод, выпишем полученную Овербеком формулу

$$k_1/k_1' = (1/2\kappa a^3) \exp(V_{\max}/kT). \quad (6.84)$$

С ростом V_{\max} (измеряемым в единицах kT) отношение k_1/k_1' растет по экспоненте. С уменьшением V_{\max} наблюдается быстрое увеличение k_1' . При медленной коагуляции отношение k_1/k_1' может служить мерой стабильности системы. Величину

$$W = k_1/k_1' \quad (6.85)$$

называют отношением (или коэффициентом) стабильности дисперсной системы. Численная оценка дает, например, для $V_{\max} = 15kT$ величину $W \approx e^{15}$. Характеристическое время реакции при медленной коагуляции выражается соотношением $t_{\frac{1}{2}}' = t_{\frac{1}{2}} W$, при этом $t_{\frac{1}{2}}'$ составляет время порядка месяца. Таким образом, величина W характеризует численно стабильность дисперсной системы.

Действие адсорбируемых ионов. При более тщательном рассмотрении правила Шульце – Гарди при наличии в системе противоио-

нов необходимо учитывать изменение толщины двойного электрического слоя. Данные, приведенные в табл. 6.6, показывают, что порог коагуляции As_2S_3 и AgI при введении однозарядных катионов изменяется в последовательности $Li > Na > K (> Rb)$, соответствующей ионным радиусам этих катионов в водных растворах, и при этом конкретный тип ионов не играет особой роли. Однако, если рассматривается изменение величины κ , тип ионов следует учитывать, поскольку в двойном диффузном слое может происходить адсорбция, определяемая химическими свойствами. Адсорбция неорганических ионов меняет ψ_0 внешней стороны двойного слоя на потенциал Штерна ψ_δ , что необходимо учитывать в теории ДЛФО. С изменением V_R меняются значения V и V_{max} , что и приводит к изменениям в скорости коагуляции.

Особенно большие изменения от ψ_0 к ψ_δ наблюдаются при введении в систему ионогенных поверхностно-активных веществ и полимерных электролитов (рис. 6.11). Величина ψ_δ в очень большой степени зависит от вида поверхностно-активных веществ и их концентрации. Примеры таких зависимостей показаны на рис. 6.28. Вместо ψ_δ измеряется величина ζ -потенциала. Для измерения влияния ПАВ на потенциал коллоида в положительный коллоид AgI вводили три типа поверхностно-активных веществ с различным числом атомов углерода в молекуле: натриевую соль децилсульфокислоты ($C_{10}H_{21}SO_4Na$), натриевую соль додецилсульфокислоты ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) и натриевую соль тетрадецилсульфокислоты ($C_{14}H_{29}SO_4Na$). Во всех случаях при адсорбции активных анионов положительный потенциал коллоида уменьшался до нуля. Увеличение концентрации анионов приводило в дальнейшем к изменению знака ζ -потенциала на отрицательный, причем отрицательный ζ -потенциал возрастал с увеличением числа атомов углерода в цепи поверхностно-активного вещества. Это объясняется тем, что адсорбционная способность ионов возрастает с увеличением числа атомов углерода. Аналогичный эффект наблюдается при адсорбции газов на поверхности жидкости, что связано с понижением поверхностного натяжения жидкости в присутствии поверхностно-активных агентов, причем, согласно правилу Траубе, дополнительный атом углерода в цепи поверхностно-активного вещества снижает поверхностное натяжение в три раза. Примером может служить поверхностное натяжение в водных растворах спиртов. В разд. Б. гл. 4 описывались подобные явления, наблюдаемые при адсорбции на границе раздела

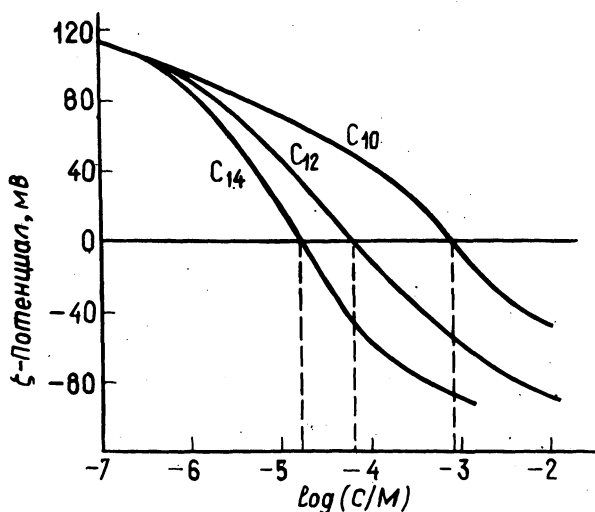


Рис. 6.28. Влияние аниогенных поверхностно-активных веществ на ζ -потенциал коллоидного раствора AgI [Ottewill R. H., Watanabe A., Kolloid-Z., 170, 132 (1960)].

C_{10} — натриевая соль децилсульфокислоты, C_{12} — натриевая соль додецилсульфокислоты; C_{14} — натриевая соль тетрадецилсульфокислоты.

твердое тело — жидкость. Каждый дополнительный атом углерода изменяет критическую концентрацию мицеллообразования на определенную величину [см. уравнение (6.9)].

Согласно уравнениям (6.66) — (6.68), стабильность дисперсной системы квадратично зависит от ψ_0 или ζ -потенциала. В описанном выше эксперименте с введением анионов в коллоид AgI минимальная стабильность наблюдалась при нулевом ζ -потенциале, а при больших абсолютных значениях (как положительных, так и отрицательных) система стабилизировалась.

Эксперимент показывает, что при введении полимерных электролитов (типа натриевой соли полиакриловой кислоты) в коллоидные дисперсные системы наблюдаются аналогичные изменения ζ -потенциала и стабильности системы. Такое поведение легко объяснить, исходя из высокой адсорбционной способности образующихся полимерных ионов.

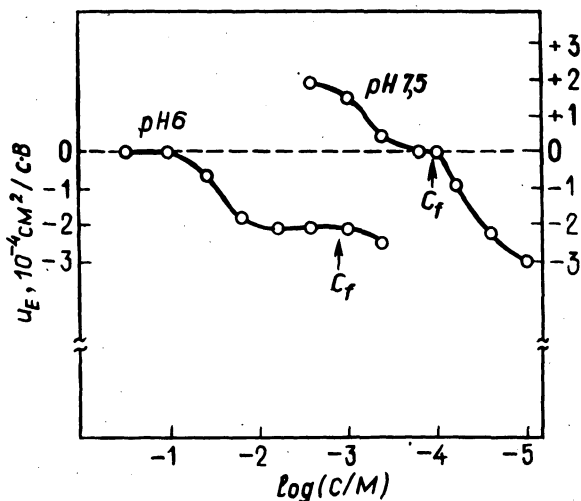


Рис. 6.29. Влияние добавок $Zn(NO_3)_2$ на электрофоретическую подвижность (u_E) коллоида $AgBr$ [Matijević E., Couch J. B., Kerker M., J Phys. Chem., 66, 111, 1962].

Характерное воздействие на дисперсные системы оказывают гидролизующиеся ионы типа ионов меди, цинка, алюминия и т.п. Рассмотрим, например, дисперсную систему, в которую ввели ион цинка. В отрицательном коллоиде $AgBr$ при pH раствора ниже 7 сульфат цинка дает ионы Zn^{2+} . При pH раствора выше 7 образуются гидроксо-комплексы типа $[Zn_3(OH)_3]^{3+}$ и $[Zn_2OH]^{3+}$ и как следствие изменяются ζ -потенциал и порог коагуляции. На рис. 6.29 приведены кривые зависимости электрофоретической подвижности u_E отрицательно заряженного коллоида $AgBr$ от концентрации добавки нитрата цинка (кривые относятся к растворам с pH, равным 6 и 7 – 7,5 соответственно). Стрелками показаны величины порога коагуляции. При значении C_f , показанном стрелкой, подвижность u_E почти не зависит от концентрации или обращается в нуль. Это объясняется тем, что в первом случае (pH 6) ζ -потенциал почти не меняется и воздействие Zn^{2+} сводится к "сжатию" двойного электрического слоя, а во втором случае (pH 7,5) адсорбируется образовавшийся комплексный ион, ζ -потенциал становится равным нулю и начинается интенсивная коагуляция. Таким образом, характер влияния ионов типа Zn^{2+} в значительной степени определяется величиной pH самого раствора.

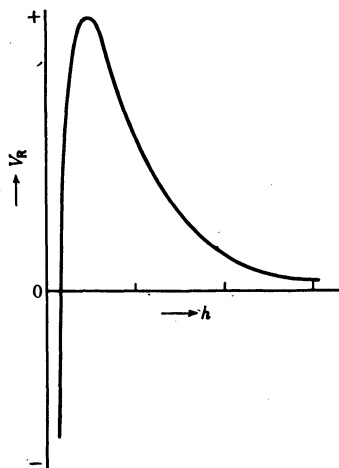


Рис. 6.30. Энергия взаимодействия двойных электрических слоев двух частиц с разными по величине (но одинаковыми по знаку) поверхностными потенциалами.

Гетерокоагуляция. До сих пор мы рассматривали взаимодействия в дисперсных системах с одинаковыми частицами, имеющими равные поверхностные потенциалы. Однако естественно, что аналогичные взаимодействия осуществляются и в системах с различными ψ_0 и ζ -потенциалом. Такие системы можно получить, например, смешивая две коллоидные системы с разными по размеру частицами. Коагуляция в таких системах (называемую гетерокоагуляцией в отличие от рассмотренной ранее гомокоагуляции) можно рассматривать в свете представлений теории ДЛФО. Приведем (без вывода) формулу для определения основного параметра системы:

$$V_R = \frac{\epsilon a_1 a_2}{4(a_1 + a_2)} (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left[\frac{2\psi_1 \psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right\} + \ln \{ 1 - \exp(-2\kappa h) \} \right], \quad (6.86)$$

Где a_1 и a_2 — радиусы, а ψ_1 и ψ_2 — поверхностные потенциалы частиц двух видов. При $a_1 = a_2$ и $\psi_1 = \psi_2$ уравнение (6.86), как и следовало ожидать, переходит в соответствующее выражение (6.66).

Кривая зависимости функции (6.86) от h , показанная на рис. 6.3

значительно отличается от кривой зависимости V_R при малых значениях h (рис. 6.27) и демонстрирует наличие сил притяжения на близких расстояниях. Физический смысл полученного результата (существование сил притяжения при одинаковых знаках ψ_1 и ψ_2) довольно прост. При сближении частиц с разными по величине поверхностными потенциалами на поверхности частицы с меньшим потенциалом индуцируется противоположный по знаку заряд, который и обеспечивает эффект притяжения.

Чтобы можно было провести численную оценку, рассмотрим более простой пример — одинаковые по размеру частицы с различными потенциалами ($a_1 = a_2 = a$). Вандерваальсово взаимодействие описывается выражением (6.54) для V_A . Чтобы получить полную энергию взаимодействия, в данном случае V_A необходимо сложить с V_R , рассчитанным по уравнению (6.86) для $a_1 = a_2 = a$. Примеры расчетных кривых показаны на рис. 6.31, где для сравнения приведена кривая, характеризующая гомотоагуляцию. На рис. 6.31, *а* представлены кривые, полученные при постоянном более высоком потенциале. С уменьшением низкого потенциала V_{\max} уменьшается, кривая 3 соответствует $V_{\max} \approx 5kT$. Кривая 4 описывает быструю коагуляцию при $V_{\max} = 0$. При сохранении постоянным низкого потенциала (5,12 мВ) величина V почти не меняется в широком диапазоне значений более высокого потенциала 35,8 мВ (рис. 6.31, *б*).

Подробные исследования процессов гетерокоагуляции проведены японскими учеными (Ямасаки и др., 1969) с использованием полярографических методов. Коагуляция изучалась на ртутных капельных электродах, позволяющих осуществлять контакт капель ртути с различными потенциалами.

7. Диспергирование и коагуляция при наличии адсорбционного слоя

Коллоидные дисперсные системы по отношению к взаимодействию с водным раствором принято подразделять на гидрофильные и гидрофобные, причем к первым относятся в основном растворы высокомолекулярных соединений, а ко вторым — дисперсные системы, образуемые микрочастицами твердых тел и жидкостей. Обычно при добавлении очень малых количеств гидрофильного коллоида к гидрофобному образует смесь, коагулирующая способность которой возрастает при введении неорганических электролитов. В то же время при добавлении

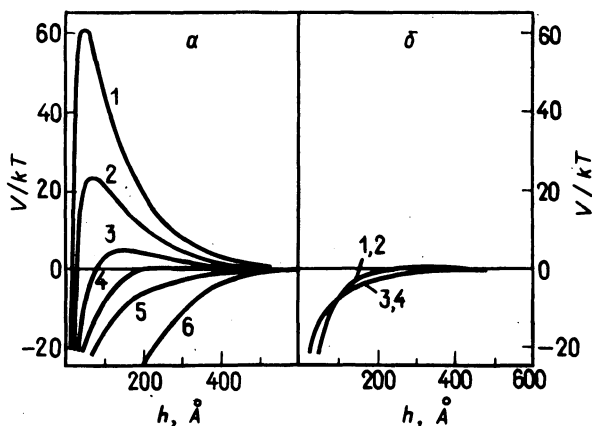


Рис. 6.31. Полная энергия взаимодействия двух частиц с различными поверхностными потенциалами.
 Радиусы частиц $a_1 = a_2 = 1250 \text{ \AA}$; $A = 5 \cdot 10^{-20}$ Дж; $1/\kappa = 10^{-8}$ м [Parfitt G.D. Dispersion of Powders in Liquids (2nd ed.), Applied Science, 1973, Chap. 1].

Рис. 6.31, а. ψ_1 , мВ ψ_2 , мВ Рис. 6.31, б ψ_1 , мВ ψ_2 , мВ

Кривая	ψ_1 , мВ	ψ_2 , мВ	Кривая	ψ_1 , мВ	ψ_2 , мВ
1	+35,86	+ 35,86	1	+ 5,12	+ 35,86
2	+35,86	+ 20,48	2	+ 5,12	+ 20,48
3	+35,86	+ 10,24	3	+ 5,12	+ 10,24
4	+35,86	+ 5,12	4	+ 5,12	+ 5,12
5	+ 35,86	0			
6	+ 35,86	- 35,86			

больших количеств гидрофильного коллоида к гидрофобному образует смесь, коагулирующая способность которой понижается с введением неорганических электролитов. Эти явления называют эффектом сенсibilизации и эффектом стабилизации соответственно. Хотя сами эффект были открыты еще в начале нашего века, их систематическое исследование для растворов высокомолекулярных веществ началось в 30-е го, а полное объяснение было дано лишь на основе разработанной Флори теории полимерных растворов в 50-х годах.

Взаимодействие адсорбированных слоев полимеров. В разд. 4 мы уже рассматривали вопросы, связанные с адсорбцией полимеров на поверхности микрочастиц диспергированной системы. Теперь нас будет особенно интересовать взаимодействие между частицами, стабилизированными полимерами, адсорбированными по третьему механизму, т.е. с образованием петель (рис. 6.16, θ). В принципе адсорбированные слои полимера на поверхности частиц можно рассматривать как своеобразную среду — полимерный раствор, плотность и другие характеристики которого определяют силы взаимодействия между частицами. Естественно, что при очень высокой плотности упаковки адсорбированных молекул на поверхности, когда макромолекулы почти не отходят от поверхности частицы, взаимодействие между частицами пренебрежимо мало. Ниже описаны два основных случая взаимодействия частиц с адсорбированными на их поверхности макромолекулами (электрические заряды отсутствуют).

1. Взаимодействие при достаточно плотном адсорбированном слое. При сближении частиц и перекрывании адсорбированных слоев полимера возникает взаимодействие, обусловленное "зацеплением петель", модель которого показана на рис. 6.32. Именно область перекрывания и может рассматриваться в качестве среды (полимерного раствора).

"Перемешивание" полимерных растворов в области перекрывания приводит к повышению плотности полимерного раствора и двум связанным с этим эффектам: а) с увеличением концентрации полимерного раствора возрастает осмотическое давление, б) отдельные сегменты макромолекул двигаются неупорядоченно. При перемешивании объем, в котором осуществляются такие движения, фактически уменьшается, и поэтому уменьшается так называемая конфигурационная энтропия сегментов полимера. Первое явление называют эффектом осмотического давления, второе — энтропийным эффектом. Поскольку они играют большую роль в процессах диспергирования и коагуляции, необходимо дать некоторые количественные оценки.

Эффект осмотического давления. Увеличение химического потенциала μ_e при смешении полимерных растворов можно оценить на основе теории полимерных растворов, разработанной Флори. Величина μ_e , согласно этой теории, определяется как

$$\mu_e = -kTV\bar{V}_1 C_a^2, \quad (6.87)$$

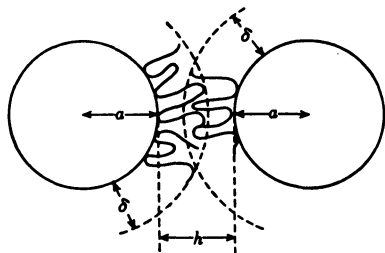


Рис. 6.32. Перекрывание "петель" при взаимодействии адсорбированных слоев полимеров.

где B – второй вириальный коэффициент, определяющий взаимодействие между растворителем и растворенным веществом; \bar{V}_1 – мольный объем растворителя; C_a – концентрация полимера в адсорбированном слое. В то же время увеличение осмотического давления при смешении также связано с величиной μ_e термодинамическим соотношением

$$\mu_e = -\pi_e \bar{V}_1. \tag{6.88}$$

Решая совместно уравнения (6.87) и (6.88), получаем

$$\pi_e = kTBC_a^2. \tag{6.89}$$

Изменение свободной энергии (или энергии взаимодействия) при смешении полимерных растворов описывается выражением

$$V_{RA} = 2 \int_0^V \pi_e dV = 2\pi_e V. \tag{6.90}$$

Объем области смешения (рис. 6.32) составляет

$$V = \frac{2}{3} \pi \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^2 \left(3a + 2\delta + \frac{h}{2} \right), \tag{6.91}$$

и, следовательно,

$$V_{RA} = \frac{4}{3} \pi BkTC_a^2 \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^2 \left(3a + 2\delta + \frac{h}{2} \right). \tag{6.92}$$

Второй вириальный коэффициент представляет собой функцию следующего типа. При высоком сродстве растворителя и растворенного вещества (т.е. для хороших растворителей) B – величина положительная, при низком сродстве (т.е. для плохих растворителей) B – величина отрицательная. Поэтому о свойствах растворителя можно судить

по знаку экспериментально найденного значения B (например, из данных по вязкости или светорассеянию). Поскольку все величины, кроме B , входящие в выражение (6.92), положительны, знак B определяет знак и V_{RA} . Следовательно, в хороших растворителях V_{RA} положителен и адсорбированные слои отталкиваются друг от друга, а в плохих растворителях V_{RA} представляет собой отрицательную величину и адсорбированные слои притягиваются. Кроме этого, следует учитывать влияние концентрации C_a . Например, силы отталкивания в хороших растворителях возрастают с увеличением концентрации полимера. И наконец, V_{RA} зависит от толщины адсорбированного слоя δ , возрастая линейно с увеличением δ .

Конкретные примеры расчета приведены на рис. 6.33. При $\delta = 150$ нм и адсорбции насыщения $\Gamma_m = 0,3$ мкг/см² концентрация $C_a = \Gamma_m/\delta = 2 \cdot 10^{-6}$ кг/см³. Расчеты проведены для $BkT = 1,7 \cdot 10^{-22}$ кПа \times \times дм⁶/кг² и $a = 1$ мкм и $a = 0,1$ мкм. Постоянным остается лишь второй вириальный коэффициент B_1 , играющий определяющую роль в системе растворитель/полимер.

Энтропийный эффект можно рассчитать методами статистической механики, но полученные уравнения имеют очень сложный вид. Результаты расчета показывают, что обусловленная этим эффектом энергия взаимодействия V_{RB} имеет тот же порядок, что и величина V_{RA} (рис. 6.34).

Полная энергия взаимодействия двух частиц с адсорбированными слоями определяется как

$$V = V_{RA} + V_{RB} + V_A, \quad (6.93)$$

V_{RA} находят по уравнению (6.92), V_{RB} — устанавливают расчетным путем, V_A — по уравнению (6.54). Полученные функции от h представлены на рис. 6.34. При расстояниях, вдвое больших δ (2δ), V_{RA} и V_{RB} обращаются в нуль. Энергия V_A обусловлена дальнедействующими силами, поэтому полная энергия взаимодействия V на расстоянии, большем 2δ , достигает минимального значения. При приближении частицы справа переход через точку V_{\min} означает коагуляцию частиц. Величина kT относится к усредненной кинетической энергии, и для ее определения требуется, чтобы глубина потенциальной ямы превышала значение kT , в противном случае при неглубокой потенциальной яме описание процесса коагуляции затрудняется. Для точного разделения процессов отталкивания частиц и коагуляции необходимо более тща-

тельно оценить глубину потенциальной ямы. Можно принять, что при взаимодействии частиц с адсорбированным слоем условие $V_{\min} < 5kT$ соответствует отталкиванию, а $V_{\min} > 5kT$ — коагуляции. В некотором смысле это аналогично условию, полученному выше для частиц с двойным электрическим слоем: взаимодействие при $V_{\max} > 0$ приводит к отталкиванию, а взаимодействие при $V_{\max} < 0$ — к коагуляции.

Глубина потенциальной ямы V_{\min} определяется рядом различных факторов: молекулярным весом полимера, взаимодействием растворитель/растворенное вещество, размером частиц и т.д. Например, радиус частицы определяет значение константы Гамакера A и энергии V_A . С увеличением молекулярного веса в результате образования "петель" полимерных молекул возрастает толщина адсорбционного слоя, кривая V_{RA} на рис. 6.34 смещается вправо, что в свою очередь вызывает уменьшение V_{\min} и интенсифицирует процессы отталкивания. Увеличение общего количества адсорбированного полимера увеличивает C_a , в результате чего кривая V_{RA} на рис. 6.34 смещается вверх и значение V_{\min} уменьшается. При сильном взаимодействии растворитель/растворенное вещество (т.е. при хорошем растворителе) возрастает толщина слоя адсорбированных "петель", и в результате возрастает значение второго вириального коэффициента B . При этом V_{RA} увеличивается, а V_{\min} уменьшается, что способствует процессам отталкивания. Однако при очень высокой растворимости начинает действовать обратный механизм и адсорбированные макромолекулы легко десорбируются.

Отдельно рассмотрим еще раз величину V_A . С ростом радиуса a одновременно увеличиваются $|V_A|$ и V_{RA} (см. рис. 6.33), вклады которых в полную энергию имеют противоположный знак. Теоретические и экспериментальные данные показывают, что эффективное влияние увеличения $|V_A|$ сильнее, и в целом возрастание размеров частиц в описываемой системе ослабляет процессы их отталкивания.

2. Взаимодействие при рыхлом (неплотном) адсорбированном слое. На рис. 6.35 показаны модели двух взаимодействующих частиц с адсорбированным слоем полимера при плотной (а) и рыхлой (б) упаковке полимера в слое. В обоих случаях в качестве среды рассмотрен хороший растворитель. В первом случае взаимодействие перекрывающихся адсорбированных слоев приводит к отталкиванию, а во втором — вследствие того, что большая часть поверхности частиц свободна, — может с высокой вероятностью происходить адсорбция двух участков

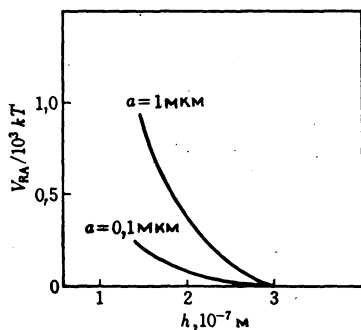


Рис. 6.33. Примеры расчета сил отталкивания между плотными адсорбционными слоями (эффект осмотического давления).

данной макромолекулы на различных частицах. Процессы такого рода называют коагуляцией путем сшивания.

Для образования сшитой структуры необходимо, чтобы полимер имел достаточно большой молекулярный вес (т.е. макромолекула имела достаточную длину цепи), а макромолекула — высокую подвижность и чтобы количество адсорбированного полимера было мало. Другими словами, необходимыми условиями являются: высокий молекулярный вес, сильное сродство к растворителю (хороший растворитель) и низкая концентрация полимера. Принципиально важно выполнение третьего условия, которое связано с необходимостью наличия свободных центров адсорбции на поверхности частицы. Именно концентрация полимерных молекул на поверхности частиц предопределяет доминирующую роль процессов отталкивания или коагуляции. Существует явная аналогия между поведением описываемых систем и воздействием гидрофильных коллоидов на гидрофобные (при малых добавках наблюдается эффект сенсбилизации, при больших — эффект стабилизации коллоида).

Существует много примеров систем описанного выше типа. Например, широко используются в практических целях полиамиды с молекулярным весом порядка нескольких миллионов, которые при очень малых концентрациях в воде (несколько долей на тысячу, вода — хороший растворитель) обладают высокой способностью к образованию поперечных связей; и коагуляция с использованием таких агентов сопровождается образованием характерных сетчатых структур. При высоких концентрациях способность полиамидов к сшиванию резко снижается.

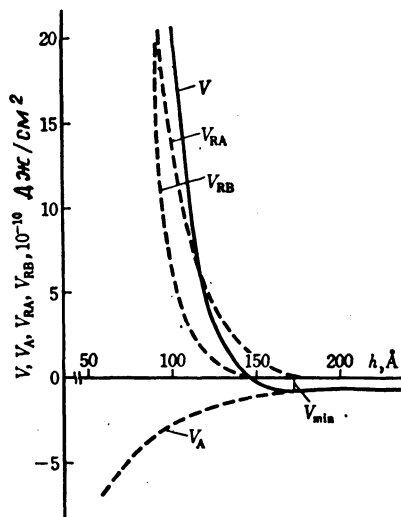


Рис. 6.34. Энергия взаимодействия двух частиц с адсорбированным на поверхности слоем полимера [Hesselijk J. Th., Vrij A., Overbeek J. Th. G., J. Phys. Chem., 75, 2094 (1971)].

Молекулярный вес полимера 6000 (средняя длина макромолекулы 54 Å) поверхностная плотность адсорбента $2 \cdot 10^{-8}$ г/см²; постоянная Гамакера $A = 10^{-20}$ Дж.

Опыты с коагуляцией путем сшивания и учет роли электрических зарядов. Химики, занимающиеся изучением коллоидных растворов, хорошо знают, что характеристики получаемых коллоидных систем в зависимости от применяемого метода смешения могут зна-

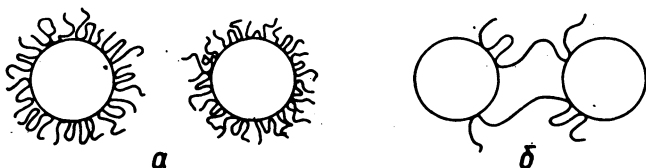


Рис. 6.35. Модели взаимодействия частиц с адсорбированными на поверхности полимерными молекулами.

а — плотная адсорбция приводит к отталкиванию, б — рыхлая адсорбция — к коагуляции путем сшивания.

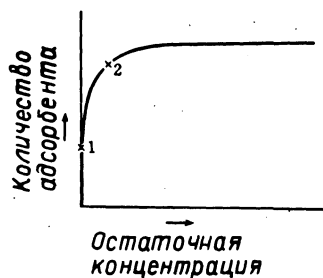


Рис. 6.36. Изотермы адсорбции поливинилового спирта на отрицательно заряженных коллоидных частицах AgI.

чительно различаться. Это обстоятельство, в ряде случаев плохо поддающееся толкованию, говорит о термодинамической неустойчивости образующихся систем. Чтобы получить более четкое представление о некоторых процессах подобного типа, рассмотрим следующий пример, связанный с коагуляцией путем сшивания, для объяснения которого необходим более детальный подход (в частности, необходим учет влияния Заряда и адсорбированного слоя, которыми мы до сих пор пренебрегали).

Рассмотрим процессы отталкивания и коагуляцию в коллоиде AgI при введении в него поливинилового спирта (ПВС). Как уже отмечалось выше (см. разд. 4), ПВС сильно адсорбируется на частицах AgI и изотерма адсорбции (рис. 6.36) имеет характерную форму с крутым подъемом. При малых добавках ПВС практически все его количество адсорбируется сразу и концентрация ПВС в растворе падает до нуля, поэтому наклон начальной части изотермы составляет 90° (значок $\times 1$ на рисунке).

Чтобы выяснить механизм процессов отталкивания и коагуляции, водный раствор ПВС добавляли в отрицательно заряженный коллоид AgI следующими двумя способами:

1. Одностадийный процесс:

3 см^3 золя AgI + 5 см^3 водного раствора KNO_3 + 2 см^3 водного раствора ПВС → (однократное добавление, выдерживание смеси в течение 1 ч) → (измерение светопоглощения).

2. Двухстадийный процесс:

$(3 - \nu) \text{ см}^3$ золя AgI + 5 см^3 водного раствора KNO_3 + 2 см^3 водного раствора ПВС → (однократное добавление, выдерживание смеси в течение 15 мин) → (добавление $\nu \text{ см}^3$ золя AgI) → (перемешивание, выдерживание смеси в течение 1 ч) → (измерение светопоглощения).

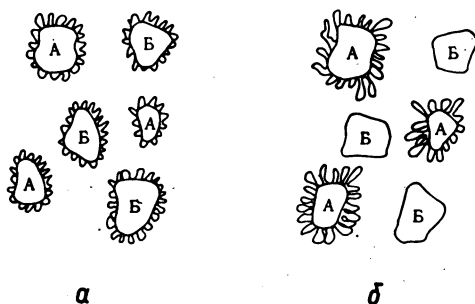


Рис. 6.37. Модели одностадийной (а) и двухстадийной (б) адсорбции поливинилового спирта. В первом случае частицы А и Б добавляются одновременно, во втором — поочередно: сначала А, затем Б [Fleer G.J., Lyklema J., J. Colloid Interface Sci., 46, 1 (1974)].

Для данной системы измерения методом светорассеяния особо эффективны, поскольку из-за малых размеров частиц коллоид AgI почти прозрачен и процесс коагуляции легко регистрируется по помутнению, вызванному увеличением размеров частиц.

В ходе эксперимента концентрация водного раствора ПВС менялась, что вызывало изменение характеристик систем, полученных указанными выше методами. Например, при концентрациях ПВС C_1 и C_2 , равных 3,75 и 5,55 долей на тысячу, одностадийный процесс приводит в обоих случаях к некоагулирующей системе с хорошо диспергированными частицами AgI , тогда как двухстадийный процесс (при значениях $v = 1 - 2,5 \text{ см}^3$) дает коагулирующую систему при концентрации C_1 и дисперсную систему при концентрации C_2 . Таким образом, при одной и той же концентрации ПВС (3,75 долей на тысячу) одно- и двухстадийные процессы дают две совершенно различные по характеристикам системы. Модель образующихся при этом систем показана на рис. 6.37.

На рис. 6.37, а и б приведены схемы одно- и двухстадийных процессов при концентрации ПВС, равной C_1 . В первом случае наблюдается однородная адсорбция на поверхности частиц обоих видов А и Б, во втором — разделение частиц по адсорбционному состоянию поверхности на два различных класса. На поверхности частиц показаны адсорбированные молекулы ПВС, образующие "петельные" структуры. Наличие такого однородного и достаточно плотного адсорбирован-

ного слоя препятствует коагуляции (см. разд. 7). Различие частиц *A* и *B* проявляется только при использовании двухстадийного процесса (*A* — частицы первой порции коллоида AgI при двухстадийном процессе, а *B* — частицы второй порции). При введении в смесь первой порции коллоида весь ПВС сразу же адсорбируется. При этом, поскольку число частиц в этой порции меньше их полного числа, образуется более плотный слой адсорбированного полимера, чем при одностадийном процессе. Таким образом, в растворе не остается свободного ПВС, который мог бы адсорбироваться частицами коллоида, вводимыми на второй стадии (десорбцией можно пренебречь ввиду сильной адсорбционной способности коллоида к ПВС). Процесс коагуляции может развиваться лишь в дальнейшем, когда в результате броуновского движения станет возможно образование поперечных связей.

При более высокой концентрации ПВС оба процесса приводят к образованию дисперсной системы. Это объясняется тем, что при концентрации C_2 адсорбция происходит в точке $\times 2$ изотермы адсорбции (рис. 6.36), часть ПВС остается в растворе и адсорбируется второй порцией коллоида. Частицы *A* и *B* покрываются слоем адсорбата, и взаимное их отталкивание препятствует коагуляции.

Описанные эксперименты проводили в присутствии около 10 ммоль/л KNO_3 , а также при различных концентрациях KNO_3 или при введении двух- и трехзарядных противоионов других электролитов типа $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и т.д. Наличие таких ионов в растворе отрицательно заряженного коллоида AgI приводит к формированию двойного электрического слоя, толщина которого ($1/\kappa$), определяемая концентрацией электролита и зарядом иона, больше толщины адсорбированного слоя полимера на поверхности частиц. Поэтому, например, при двухстадийном процессе отталкивание частиц *A* и *B*, обусловленное наличием двойного электрического слоя, не позволяет частицам сблизиться настолько, чтобы образовались поперечные связи, т.е. сшивание не происходит и система остается дисперсной. Коагуляция не наблюдается в присутствии таких электролитов, как KNO_3 (5 мМ), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,5 мМ) и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (0,02 мМ). С увеличением заряда противоиона толщина двойного электрического слоя ($1/\kappa$) быстро уменьшается.

Литература

К главе 2

Адамсон А., Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. — М.: Мир, 1979.

Прекрасный учебник по физико-химии поверхности. В рамках общего подхода к поверхности в доступной форме рассматривается поверхность твердых тел. В 3-е издание включены последние достижения в области химии поверхности твердых тел.

Hanney N.B. (ed.), *Treatise on Solid State Chemistry*, vol. 6A Surface 1, vol. 6B Surface 11, Plenum, 1976.

Содержит подробный анализ наиболее важных результатов последних лет по химии поверхности твердых тел, выполненный на высоком научном уровне.

Prutton M., *Surface Physics*, Oxford, 1975.

Наряду с рассмотрением поверхности на атомном уровне книга дает необходимое общее представление о предмете, изложенное в доступной форме.

К главе 3

Bond G.C., *Heterogeneous Catalysis: Principals and Applications*, Clarendon Press, 1974.

Начальный учебник, содержащий как теоретическое рассмотрение различных гетерогенных каталитических процессов на поверхности твердых тел, так и подробное описание большого числа экспериментальных факторов.

Экспериментальные методы исследования катализа. Пер. с англ./Под ред. Р. Андерсона. — М.: Мир, 1972.

Справочник по физико-химическим методам исследования с целью установления кинетики и механизма каталитических реакций на поверхности твердых тел, структуры катализаторов и промежуточных

соединений. Содержит описание методов определения величины поверхности, работы выхода, техники высокого вакуума, дифракции медленных электронов, ионного проектора, электропроводности, ИК- и УФ-спектров поверхности твердых тел, определения кислотности твердых тел.

Литтл. Л., Инфракрасные спектры адсорбированных и молекул. Пер. с англ. — М.: Мир, 1969.

Обе монографии посвящены теоретическим основам и технике эксперимента метода инфракрасной спектроскопии, широко применяемого для установления природы адсорбированных форм на поверхности твердых тел. В качестве типичных примеров рассмотрены структура и свойства адсорбированных форм на поверхности SiO_2 , Al_2O_3 , металлов и оксидов.

Ertl G., Kuppers J., Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, 1974.

Справочник по методам фотоэлектронной спектроскопии: теоретическим основам, аппаратному оформлению и применению для изучения химии поверхности. В этой главе рассмотрены методы электронной спектроскопии, спектроскопии энергетических потерь электронов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, УФ-фотоэлектронной спектроскопии, дифракции медленных электронов, эмиссионного проектора, а также применение методов к изучению реакций на поверхности. *Siegbahn K. et al.*, ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almquist and Wiksells, 1967.

Специальное пособие по теоретическим основам и технике эксперимента в методе электронной спектроскопии для химического анализа. Содержит большое число спектров и справочных таблиц.

Delgass W.N., Haller G.L., Kellerman R., Lunsford J.H., Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, Academic Press, 1979.

Монография иллюстрирует эффективность применения различных спектроскопических методов для изучения гетерогенных каталитических реакций.

К главе 4 (разд. А)

Yong D.M., Crowell A.D., Physical Adsorption of Gases, Butterworths, 1962.

Последняя редакция монографии, посвященной физической адсорбции газов. Подробно изложены теоретический и экспериментальный аспекты проблемы.

Dash J.G., Films on Solid Surfaces, Academic Press, 1975.

Автор — ведущий специалист в области адсорбции He — подробно описывает квантовый и др. эффекты, сопровождающие адсорбцию He. Дополненное издание.

Takaishi T., Adsorption, Chapter 21 in "IUPAC Experimental Thermodynamics", vol. 11, ed. by B. Le Neindre and B. Vodar, Butterworths, 1975.

Обзор работ по методике эксперимента для определения равновесной адсорбции. Подробно рассмотрена техника прецизионных измерений.

Takaishi T., Interactions between Physically Adsorbed Molecules, Prog. Surf. Sci., 1975, v. 6, p. 43.

Единственная в своем роде монография, посвященная взаимодействию физически адсорбированных молекул.

Tompkins F.C., Chemisorption Gases on Metals, Academic Press, 1978.

Полное и доступное изложение вопроса о хемосорбции газов на металлах.

Phodin T., Ertl G. (ed.), The Nature of the Surface Chemical Bond, North — Holland, 1979.

Обзор, включающий последние работы по физико-химии поверхности и хемосорбции.

К главе 4 (разд. Б)

Kipling J.J., Adsorption from Solutions of Non-electrolytes, Academic Press, 1965.

Weber W.J., E. Matijevic (ed.), Adsorption from Aqueous Solution, Am. Chem. Soc., 1968.

Сборник статей по материалам симпозиума, содержит данные по адсорбции ионов, отсутствующие в монографии Киплинга.

Труды Японского химического общества. — Поверхность раздела и коллоиды (Новая кафедра экспериментальной химии 18), Марудзэн, 1977.

Описаны методы определения адсорбции на поверхности раздела твердого тела и жидкости (разд. 3.2.2), а также поверхностного натяжения на границе раздела фаз (разд. 2.1).

К главе 5

Обзоры

Eley D.D., Pines H., Weisz P.B. (ed.), Advances in Catalysis and Related Subjects, Academic Press.

Обзор по гетерогенным катализаторам и тесно связанной с ними науке о поверхности.

Heinemann H., Carberry J.J. (ed.), Catalysis Reviews Science and Engineering, Marcel Dekker.

Обзор последних работ, в основном самих авторов.

Kemball C. (ed.), Catalysis (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society.

Английское химическое общество, начиная с 1977 г., ежегодно выпускает *Specialist Periodical Reports*. Хорошие обзоры последних работ в широкой области — от фундаментальных исследований до промышленных разработок.

Roberts M.W., Thomas J.M. (ed.), Surface and Defect Properties of Solids (Specialist Periodical Reports), The Chemical Society.

Как и *Specialist Periodical Reports*, ужегодно издается с 1972 г. Хорошие обзоры современных работ в области состояния поверхности, адсорбционных и каталитических свойств металлов и оксидов, изученных с помощью новейших методов исследования.

Излагаются современные представления об особенностях поверхности, хемосорбции, термодесорбции, а также каталитических реакциях на металлах.

Монографии

Olive G.H., Olive S., Coordination and Catalysis (Monograph in Modern Chemistry 9), Verlag Chemie, 1977.

Прекрасное изложение основ металлокомплексного катализа от квантовохимического аспекта до широкого набора реакций с участием олефинов, сопряженных диенов, оксида углерода, молекулярного кислорода и азота и др.

Pines H., Stalick W.M., Base Catalysed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds, Academic Press, 1977.

Специальное издание по реакциям углеводородов, катализируемым основаниями: изомеризации, алкилированию, дегидратации, окислению.

Ганабэ К., Такэсита Ц., Кислотно-основной катализ, Сангё тосё, 1966.

Прекрасный специальный учебник, охватывающий материал от основных понятий о кислотности и основности до многочисленных примеров реакций, катализируемых кислотами и основаниями, в гомогенных и гетерогенных системах.

Тамару К. (ред.), Скорость реакций и катализаторы (Кафедра современной неорганической химии 8), Гиходо, 1973.

Описаны методы исследования механизма каталитических реакций.

Bond G.G., Catalysis by Metals, Academic Press, 1962.

Хороший учебник, содержащий библиографию до 1960 г. по каталитическому действию металлов.

Сэйяма К., Оксиды металлов и их каталитическое действие, Коданся сайентифику, 1978.

Рассмотрены основы неорганической химии оксидов металлов и многочисленные примеры их каталитического действия, в особенности реакции, важные для практического применения.

Робертс М., Макки Ч., Химия поверхности раздела металл – газ. Пер. с англ. – М.: Мир, 1981.

Прекрасное специальное пособие, содержащее развитие представлений о хемосорбции от классических до современных, полученных с помощью методов электронной спектроскопии.

К главе 5 (разд. 5)

В перечисленных ниже книгах довольно подробно изложен материал об электродных реакциях.

Тосима С., Основы электрохимии, Тесо сетэн, 1965.

Тамамуси Т., Электрохимия, Токе дайгуку додзин, 1967.

Корыта И., Дворжак И., Богачкова В., Электрохимия. Пер. с чешск. – М.: Мир, 1977.

Вводный курс по электродным реакциям, содержит краткое рассмотрение отдельных вопросов.

Bauer H.H., Electrodictics – Modern Ideas Concerning Electrode Reactions, Georg Thieme Verlag, 972.

Thirsk H.R., Harrison J.A., A Guide to the Study of Electrode Kinetics, Academic Press, 1972.

Albery J., Electrode Kinetics, Clarendon Press, 1975.

Татамури Т., Идзу Ц., Хонда К., Фудзисима А., Фудзихара М., Синодзука Н., Тацуаки К., Основы электродных реакций (Библиотека по общей химии 5), Керицу сюппан, 1973.

Специальное пособие, посвященное электродным реакциям и двойному электрическому слою (состоит из так называемых серийных выпусков).

Делахей П., Новые приборы и методы в спектроскопии. Пер. с англ. М.: ИЛ, 1957.

Прекрасный учебник по основам методов анализа электродных реакций.

Vetter K.J., Electrochemische Kinetik, Springer, 1961 (переведена на англ. язык: Electrochemical Kinetics, Academic Press, 1967).

Наиболее подробный специальный учебник по электродным реакциям, охватывающий литературу до примерно 1960 г.

Делахей П., Двойной слой и кинетика электродных процессов. Пер. с англ. — М.: Мир, 1967.

Специальное пособие по структуре двойного электрического слоя и его влиянию на электродные реакции.

Современные проблемы электрохимии. Пер. с англ./ Под ред. Бокриса Дж. и Конвея Б. — М.: Мир, 1971.

Delahay P., Tobias C.W. (ed.), Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Interscience.

Bard A.J. (ed.), Electroanalytical Chemistry, Marcell Dekker.

В указанных трех специальных выпусках имеется ряд обзоров, чрезвычайно полезных для ознакомления с достижениями в области электродных реакций.

К главе 5 (разд. В)

West J.M., Electrodeposition and Corrosion Processes, D. van Nostrand, 1970.

Прекрасное пособие, где собраны воедино данные о процессах, изменяющих поверхность металлов.

Uhlig H.H., Corrosion and Corrosion Control, John Wiley, 1948.

Стандартный курс по коррозии и способах борьбы с ней, содержащий сравнительно простое изложение основных вопросов.

Evans U.R., Corrosion and Oxidation of Metals, Edward Arnold, 1960, Suppl. 1 1968, Suppl. 11; 1975.

Замечательный труд, охватывающий огромную библиографию, может быть назван словарем по коррозии.

Ито Г., Наука о коррозии и мерах борьбы с ней, Кононася, 1969г

Содержит удачное сочетание теоретического и практического аспектов, обобщает работы японских исследователей.

Окамото Т., Инбугэ Х., Коррозия и борьба с ней, Дайнихон тосе, 1977.

ВВЕДЕНИЕ В ОСНОВЫ ПРЕДМЕТА

К главе 6

Shaw D.N., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 2nd ed., Butterworths, 1970.

Основной учебник к гл 6.

Китахара Ф., Тамаи Я., Хаяно С., Хараити Р., Поверхностно-активные вещества. Свойства, применение, химическая экология, Коданся, 1979.

Специальная литература к разд. 2.

Мацура Е., Кондо Я., Наука о применении коллоидов. Косэн Сетэн, 1969.

Более подробная литература к разд. 2,3.

Китахара Ф., Ватанабэ М., Электрические явления на границе раздела, Керичу сюпан, 1972.

Специальное издание, содержащее подробное рассмотрение основ, методики измерений и практических вопросов разд. 3 и разд. 6.

Сака К., Тамаи Я., Хисамацу К., Маэда М. (ред.) Основы явлений на границе раздела (Кафедра изучения поверхности 3), Тесо сетэн, 1973.

Специальное пособие, содержащее подробный комментарий к § 5 и др. вопросы.

Кодзавэ Н., Суспендирование — его основы и применение, Хемэн, 1977 15, р. 359, 496.

Комментарий к разд. 3, 4, 6, 7.

Китахара Ф., Кодзавэ Н., Химия дисперсных и пористых систем, Когаку тосе, 1979.

Специальное пособие ко всей гл. 6.

Содержание

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие редактора японского издания	7
Глава 1. Общие понятия (<i>К.Тамару</i>)	9
Глава 2. Характеристики поверхности твердого тела (<i>Х.Сома</i>)	12
1. Специфика химических явлений, протекающих на поверхности	12
2. Типы твердых поверхностей и их особенности	13
3. Термодинамические характеристики поверхности	16
4. Атомные решетки поверхностей твердых тел	23
5. Электронные состояния твердых поверхностей	27
6. Химическая реакционная способность твердых поверхностей	33
Глава 3. Экспериментальное изучение поверхностей (<i>С.Накаса</i>)	36
1. Модели структуры поверхности	36
2. Химический анализ поверхностей твердых тел	43
3. Структура поверхности твердых тел	51
4. Работа выхода твердого тела	56
5. Колебательные спектры адсорбированных веществ	61
6. Прочие методы исследования процессов адсорбции	69
Глава 4. Адсорбция	73
А. Адсорбция газа (<i>С.Косеки</i>)	73
1. Физическая адсорбция	75
2. Хемосорбция	83
Б. Адсорбция в жидкостях (<i>А.Китахара</i>)	95
1. Адсорбция на границах раздела газовой пузырь — жидкость и капля — жидкость	95
2. Адсорбция на поверхности раздела твердое тело — жидкость	99
3. Изотерма адсорбции для поверхности раздела твердое тело — жидкость	103
4. Адсорбция неорганических ионов из водного раствора	104

5. Адсорбция ионогенных поверхностно-активных веществ из водного раствора	106
Глава 5. Химические реакции на межфазных границах	109
А. Катализ (<i>Х.Танака</i>)	109
1. Катализ химических реакций	109
2. Необходимые условия катализа	116
3. Механизмы каталитических реакций	131
В. Электродные реакции (<i>Р.Мамамуси</i>)	144
1. Реакции в электрохимических системах	144
2. Электродный потенциал и направление электродной реакции	146
3. Скорость электродной реакции	148
4. Кинетические параметры электродной реакции	150
5. Активационная поляризация и концентрационная поляризация	153
6. Константа скорости электродной реакции	155
7. Химическое окружение и двойной электрический слой	157
8. Эффект двойного электрического слоя по Фрумкин-у	159
9. Эффект избыточной энергии	165
10. Механизм переноса электронов	169
11. Роль электрода в механизме электродных реакций	174
В. Коррозия (<i>К.Иноуэ</i>)	177
1. Явление коррозии	177
2. Механизм коррозии	179
3. Термодинамика процессов коррозии	184
4. Скорость коррозии	190
5. Точечная коррозия и трещинная коррозия	196
Глава 6. Границы раздела в дисперсных жидких системах (<i>А.Катахара</i>)	197
1. Формирование границ микрочастиц	197
2. Формирование границ мицелл	204
3. Электрические явления на межфазных границах	210
4. Адсорбция полимеров	224
5. Смачивание, диспергирование и коагуляция	228
6. Диспергирование и коагуляция частиц с заряженными поверхностями	238
7. Диспергирование и коагуляция при наличии адсорбционного слоя	252
Литература	263

КАПИЛЛЯРНАЯ ХИМИЯ

Редактор *К.Тамару*

Контрольный редактор *Р.И.Краснова*
Редактор *И.И.Землячева*
Художник *Ю.С.Урманчиев*
Художественный редактор *М.Н.Кузьмина*
Технические редакторы *Л.А.Тихомирова*
Т.А.Алюлина
Корректор *Е.Г.Литвак*

ИБ № 3043 .

Подписано к печати 12.05.83. Объем 8,50.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная № 1.
Гарнитура таймс. Печать офсетная.
Усл.печ.л. 17,00. Усл.кр.-отт. 17,26.
Уч.-изд.л. 13,59. Изд. № 3/1733.
Тираж 4700 экз. Цена 2 р. 10 к.

Набрано в редакции по подготовке оригинал-макетов
в издательстве "Мир", 129820, г. Москва, И-110, ГСП,
1-й Рижский пер., 2.

Отпечатано в Тульской типографии Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР по делам изда-
тельств, полиграфии и книжной торговли.
г. Тула, проспект им. В.И.Ленина, 109.
ВТИ. Зак. 8173