

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН и З. М. ЗОРИН

**ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ И ПОВЕРХНОСТНОЙ
КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ ВБЛИЗИ НАСЫЩЕНИЯ**

Исследование поверхностной конденсации и адсорбции паров вблизи насыщения на гладких поверхностях важно для ряда областей поверхностных явлений, в частности, вопроса о глубине распространения в жидкости влияния твердой стенки. Это влияние было предположено ⁽¹⁾ и обосновано ^(2, 3) для слоев порядка 10^{-5} см.

Обычно принимается, что свойства жидкости при удалении от твердой стенки приближаются к свойствам объемной фазы постепенно. Однако исследование граничной вязкости жидкостей по методу сдвигания ⁽⁴⁾ обнаружило, что вязкость жидкости, содержащей полярные молекулы, при удалении от твердой стенки может меняться скачком, что можно объяснить скачкообразным изменением структуры жидкости, поскольку вязкость является структурно-чувствительным свойством ее.

Отсюда возник вопрос о фазовых переходах между объемом и пристеночными слоями жидкости. С целью выяснения его на основе измерений параметров, допускающих термодинамическую трактовку, были поставлены исследования полимолекулярной адсорбции и конденсации паров на гладких поверхностях.

Методика. По роду поставленной задачи толщина адсорбированного слоя h измерялась на оптически полированной поверхности стекла по эллиптической поляризации света, отраженного под косым углом и анализировавшегося при помощи поляризационного микроскопа. Точность этого метода не выше $\pm 5 \text{ \AA}$, но зато можно в процессе измерений наблюдать характер конденсации и адсорбционную пленку в микроскоп, контролируя ее однородность.

Примененный прибор (см. рис. 1) состоял из монохроматического осветителя с поляризатором P_1 и лимбом для отсчета угла между плоскостями падения и поляризации. Изображение щели a_1 , освещенной источником света S , линзой L отбрасывается на изучаемую поверхность I , рассматриваемую в микроскоп под углом отражения; апертурная диафрагма сужала пучок света. Параметры эллиптической поляризации определялись при помощи пластинки $\lambda/4$, главные направления которой составляют углы 45° и 135° с плоскостью падения, и накладного николя-анализатора P_2 с лимбом. Перед анализатором располагалось полутеневое устройство H из двух пластинок правовращающей и левовращающей модификации кварца, вырезанных перпендикулярно оптической оси и деливших поле зрения пополам. Измерения сводятся к установке поляризатора и анализатора на равную слабую освещенность обеих половин поля.

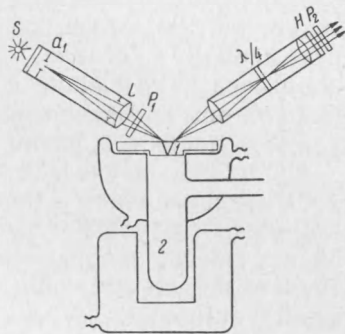


Рис. 1

Толщина слоя h вычислялась по формулам, связывающим обе составляющие электрического вектора падающей E_0 и отраженной R_0 волн (⁵, ⁶):

$$R_1^{\parallel, \perp} = \frac{r_1^{\parallel, \perp} + r_2^{\parallel, \perp} e^{-2iph}}{1 + r_1^{\parallel, \perp} r_2^{\parallel, \perp} e^{-2iph}} E_0^{\parallel, \perp}, \quad (1)$$

где r_1 и r_2 — коэффициенты Френеля для границ раздела стекло — пленка и пленка — вакуум; $ph = \frac{2\pi n_2 \cos \alpha}{\lambda} h$ — изменения фазы, приобретаемые лучом при многократном отражении в пленке; n_2 — показатель ее преломления; λ — длина волны падающего света в вакууме; α — угол преломления в пленке; индексы $\parallel$ и $\perp$ указывают на принадлежность к случаю с параллельным и нормальным к плоскости падения направлением электрического вектора.

Обозначая отношение амплитуд при отражении для $\parallel$ и $\perp$ составляющих $\rho^{\parallel}$ и $\rho^{\perp}$, а сдвиги фаз $\delta^{\parallel}$ и $\delta^{\perp}$, преобразуя (1) и разделяя действительную и мнимую части, получим два уравнения, связывающие $\rho^{\parallel}/\rho^{\perp}$ и $\delta = \delta^{\parallel} - \delta^{\perp}$ с h . δ и $\rho^{\parallel}/\rho^{\perp}$ находились по формулам $\delta = 2\gamma$ и $\rho^{\parallel}/\rho^{\perp} = -\cos^2(\varphi_0 - \varphi) \operatorname{tg} \Psi_0$, где γ — угол между плоскостью колебаний, пропускаемых анализатором, и главным направлением пластинки $\lambda/4$; Ψ_0 — азимут поляризатора; φ_0 — угол падения; φ — угол преломления в стекле. Для расчета малых толщин мы не могли использовать уравнение с Ψ_0 , так как изменение Ψ_0 соизмеримо с ошибкой опыта. Взамен использовалось допущение, что для полимолекулярной пленки n_2 равно объемному его значению.

Адсорбция изучалась (см. рис. 1) на поверхности полированной плоско-параллельной пластинки 1 с плоским шлифом без смазки, но с наружным ртутным уплотнением. Жидкость, адсорбция паров которой изучалась, замораживалась в нижней части пробирки 2, прибор откачивался до давления $10^{-5} - 10^{-6}$ мм рт. ст. и отпаивался от вакуумной установки.

Различные давления паров мы получали, термостатируя при температуре $T_1 = \text{const}$ камеру и плоско-параллельную пластинку 1 и при переменной температуре T_2 пробирку 2. $T_1 - T_2$ задавалась с точностью до $0,01^\circ$, что фиксировало относительные давления p/p_s с точностью до $0,001 - 0,002$. Измеряя h при различных значениях p/p_s , мы строили изотермы адсорбции.

Существенным является метод очистки адсорбирующей поверхности. Обычные методы (например мытье горячей хромовой смесью) неприменимы, так как образуется пористая пленка значительной толщины (⁵). Поэтому плоско-параллельную пластинку мы промывали спиртом или эфиром при помощи обезжиренной ваты, затем очищали в тлеющем разряде, что не портит поверхности стекла, судя по тому, что даже после длительной многократной очистки свет, отраженный от стекла, не приобретал дополнительной эллиптичности.

Результаты. Изучалась адсорбция нормальных спиртов, воды, CCl_4 , бензола и некоторых других веществ (см. рис. 2). Для сравнения на графиках изотерм адсорбции воды и этилового спирта нанесены крестиками измерения для тех же веществ в атмосфере водорода (описание методики см. (⁷)), причем получилось удовлетворительное совпадение. Мы видим, что на гладких поверхностях в области относительных давлений, больших $0,95 - 0,97$, имеет место полимолекулярная адсорбция; в остальном интервале значений p/p_s адсорбция носит моно- или бимолекулярный характер.

Основным выводом работы для исследованных полярных веществ (вода, спирты) является, что изотерма пересекает ординату насыщения; для неполярных веществ, наоборот, можно предположить, что изотерма асимптотически приближается к ординате $p/p_s = 1$. Ввиду

принципиального значения этого результата изложим подробнее его экспериментальное обоснование. Сначала измерялось h при p как можно более близком к p_s (но все же меньше, чем p_s), для чего поляризатор и анализатор устанавливались так, чтобы поле зрения микроскопа было темным; затем, медленно повышая температуру в пробирке 2 (рис. 1), вели наблюдения, не отрываясь от микроскопа. Если h при приближении к насыщению неограниченно растет, то должно наблюдаться попеременное просветление и затемнение поля зрения. Если же h при $p \rightarrow p_s$ существенно не меняется, то поле зрения должно оставаться черным. Для неполярных жидкостей (CCl_4 , бензол) мы наблюдали первый случай; для полярных (воды, спирты)—второй, причем поле оставалось темным, даже когда уже шла конденсация на микрокапельках росы, возникавших в виде светлых точек и пятнышек на темном поле. Эти точки постепенно росли, превращаясь в хорошо видимые линзы (см. рис. 3).

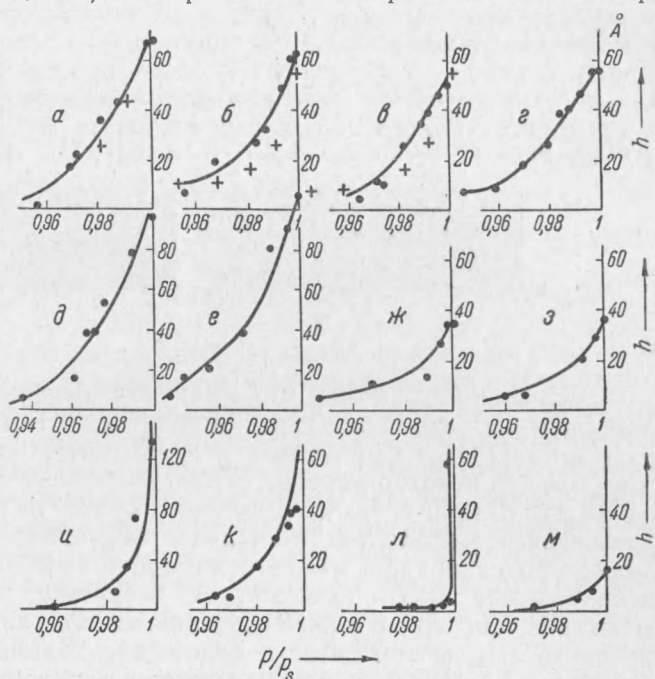


Рис. 2. Изотермы адсорбции на стекле: α — воды, β — этилового спирта, γ — пропилового спирта, δ — бутилового спирта, ϵ — гексилового спирта, ζ — гептилового спирта, η — октилового спирта, θ — нонилового спирта, ι — четыреххлористого углерода, κ — n -пентана, λ — бензола, μ — нитробензола

Из влияния кривизны на упругость пара следует, что прежде, чем появились капли, возникло небольшое пересыщение, и все же поле зрения микроскопа оставалось темным, следовательно, h заметно не изменялось. Все это доказывает, что в этих случаях изотерма пересекает ординату, соответствующую насыщению, переход к объемной фазе происходит не путем постепенного утолщения адсорбционной пленки, а скачком, путем появления поверхностных центров новой фазы на слое конечной толщины h_g . В этом случае адсорбционный слой определенной толщины h_g может сосуществовать с объемной фазой, находясь с ней в непосредственном контакте (линейном, вдоль периметра смачивания) и в состоянии термодинамического равновесия. В то же время, имея малую толщину и находясь в зоне действия поверхности адсорбента, адсорбционный слой должен отличаться свойствами от жидкости. Следовательно, адсорбционный слой должен рассматриваться как особая «граничная фаза». Мы полагаем, что это связано с его особой структурой.

После образования микрокапелек росы конденсация пара может идти как на поверхности капелек, так и на поверхности адсорбционного слоя, однако заметного утолщения последнего не происходит. Это, очевидно, объясняется тем, что дальнейшее утолщение адсорбционного слоя привело бы к превышению его термодинамического

потенциала над потенциалом капелек жидкости и, как следствие, — к переносу избытка вещества к капелькам.

Эти выводы особенно убедительны при сопоставлении с наблюдениями для неполярных жидкостей. В этих случаях по мере роста p поле зрения неоднократно просветлялось и затемнялось, и пленка, наконец, так утолщалась что можно было видеть одновременно ряд интерференционных полос. При этом никаких скачкообразных изменений h не наблюдалось, следовательно, h возрастала непрерывно. В этом случае адсорбционный слой ни при каком значении h не может сосуществовать с объемной фазой, находясь с ней в равновесии, и, следовательно, его нельзя рассматривать как особую фазу наряду с объемной.

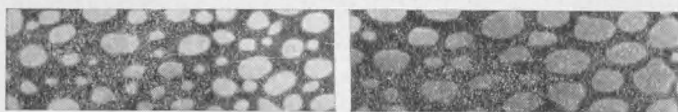


Рис. 3

В заключение отметим, что микрополяризационный метод изучения адсорбции был применен ранее в работе ⁽⁸⁾, выводы которой качественно согласуются с основным результатом этой работы, состоящим в том, что для некоторых веществ адсорбционный слой имеет при $p/p_s = 1$ конечную толщину и конденсация паров на нем сопровождается образованием микролинзочек. Однако образование полимолекулярных слоев наблюдалось при меньших насыщениях и были получены существенно бóльшие h . Это объясняется, возможно, изменением поверхности стекла при мытье горячей хромовой смесью.

Результаты, аналогичные в отношении толщин полимолекулярных адсорбционных слоев и формы изотерм адсорбции тем, которые изложены в данной статье, были получены ранее, и количественное расхождение со статьей ⁽⁸⁾ обнаружено в измерениях адсорбции в атмосфере водорода, проведенных Б. В. Дерягиным и М. Л. Смолянским *. Для $p/p_s < 1$ полимолекулярная адсорбция паров на порошках была изучена рядом авторов (см., например, ⁽⁹⁾).

Существование разрыва непрерывности при конденсации паров полярных жидкостей согласуется с теорией неполного смачивания А. Н. Фрумкина ⁽¹⁰⁾; новым в нашей трактовке является, однако, привлечение гипотезы о структурных особенностях граничной фазы как коренной причине этого разрыва непрерывности.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
12 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. А. Костычев, Почвоведение, М.—Л., 1940, стр. 116—117; Н. П. Петров, Журн. Русск. физ.-хим. общ. (ч. физ.), 17, 20 (1885); П. П. Лазарев, ДАН, 79 (1929); ЖПФ, 6, 107 (1929); W. Hardy, Proc. Roy. Soc., 86, 610 (1912).
² Б. В. Дерягин, Е. В. Обухов, Колл. журн., 1, 385 (1935) ³ Б. В. Дерягин, М. М. Кусаков, Изв. АН СССР, ОМОН, № 5, 741 (1936); Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 1119 (1937). ⁴ В. В. Карасев, Б. В. Дерягин, ДАН, 62, 761 (1948); Колл. журн., 15, 365 (1953). ⁵ И. В. Гребенщиков и др., Просветление оптики, М.—Л., 1946. ⁶ Н. Мауер, Physik dünner Schichten, Stuttgart, 1950.
⁷ Б. В. Дерягин, В. В. Карасев, Сборн. Новые методы физ.-хим. исслед. поверхности. явлений, Тр. Инст. физ. хим., в. 1, 53 (1950). ⁸ Б. В. Дерягин, В. В. Карасев, В. И. Гольданский, ДАН, 57, 697 (1947). ⁹ Н. Н. Август, О. М. Джигит, А. В. Киселев и др., ДАН, 77, 77 (1950). ¹⁰ А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 12, 337 (1938).

* Предварительное сообщение об этих измерениях было сделано первым автором на конференции по адсорбции в МГУ в 1948 г. и вторым автором на конференции по катализу в Киеве в 1949 г.