

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Н. О. МЧЕДЛОВ-ПЕТРОСЯН

Кафедра физической химии

Термодинамика поверхностного слоя в многокомпонентных системах

$$A_i = \Gamma_i + c_i \cdot \delta.$$

$$dU^s = T^s dS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i^s dn_i^s$$

$$(V^s \rightarrow 0, dV^s \rightarrow 0)$$

согласно теореме Эйлера интегрируем:

$$U^s = T^s S^s + \sigma s + \sum_i \mu_i^s n_i^s$$

Полный дифференциал:

$$dU^s = T^s dS^s + S^s dT^s + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i^s dn_i^s + \sum_i n_i^s d\mu_i^s$$

при $T = \text{const}$ ($dT = 0$):

$$s d\sigma + \sum_i n_i^s d\mu_i^s = 0$$

(фундаментальное уравнение Гиббса для межфазного слоя
(адсорбционное уравнение Гиббса)).

$$d\sigma = -\Gamma_2 RT \cdot \frac{da_2}{a_2}$$

$$\Gamma_2 = -\frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_2}$$

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}$$

МОЛЕКУЛЯРНАЯ АДсорбЦИЯ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Физическая адсорбция и хемисорбция

$[A]$ = моль/кг или моль/м²

$$A_i = \Gamma_i + c_i \cdot \delta.$$

Адсорбент + адсорбтив = адсорбат

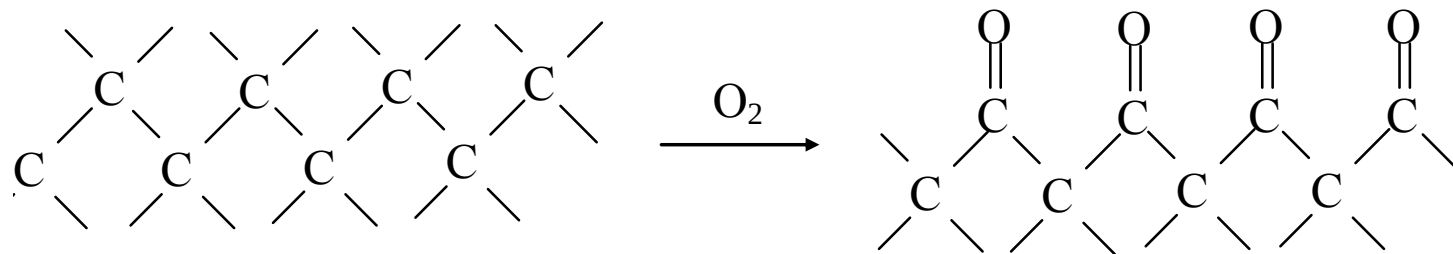
$$\Gamma_2 = - \frac{a_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{da_2}$$

←
Фундаментальное
уравнение Гиббса

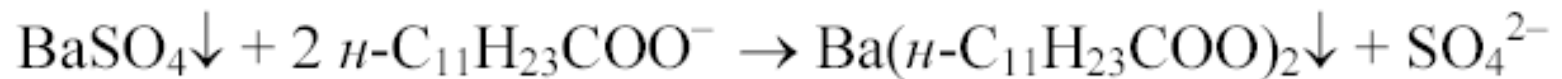
*Физическая адсорбция всегда обратима:
адсорбция и десорбция*

Хемисорбция: σ может даже возрасть, но в целом $\Delta G < 0$

Тепловой эффект хемисорбции: - (40-400) кДж/моль



Необратимость хемисорбции – десорбируется не кислород, а оксиды углерода



Физическая адсорбция всегда обратима.

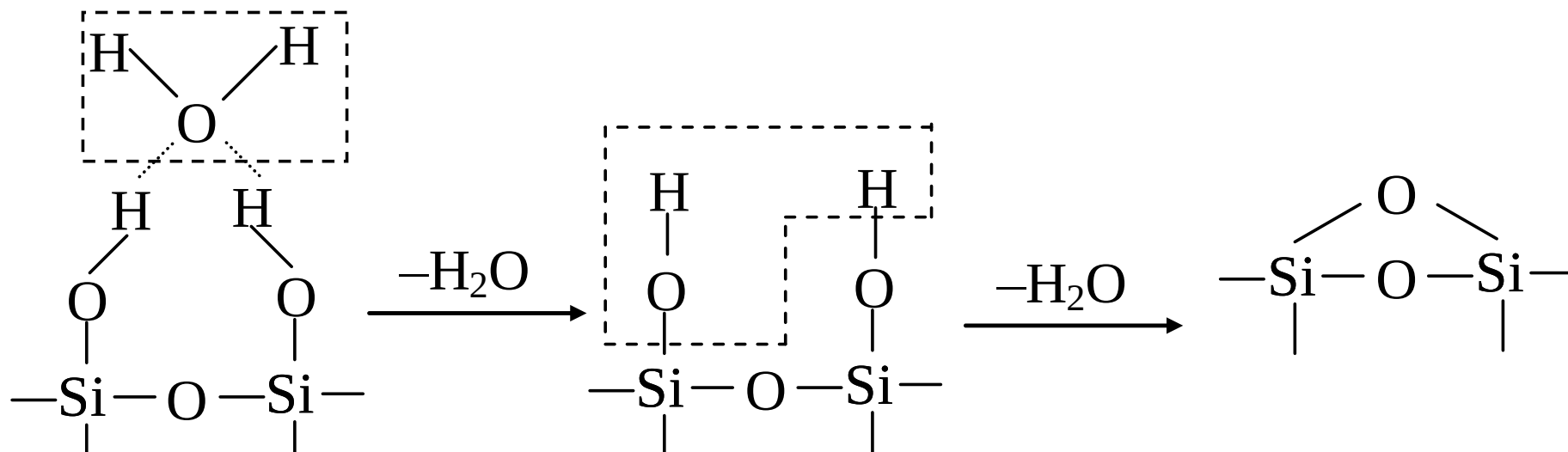
Она обусловлена ван-дер-ваальсовскими
взаимодействиями

Для двух одинаковых молекул в газовой фазе:
потенциальная энергия взаимодействия
описывается потенциалом Леннарда-Джонса

$$U_r = -Cr^{-6} + Br^{-12} = -\frac{1}{r^6} \left(\frac{2\mu^4}{3k_B T} + 2\mu^2 \alpha + \frac{3}{4} h\nu_0 \alpha^2 \right) + \frac{B}{r^{12}} ;$$

Ориентационные, индукционные и дисперсионные
взаимодействия

Роль водородных связей



Отщепление физически адсорбируемой воды происходит при температуре $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (первая стадия).

Хемисорбированная вода может десорбироваться лишь при $180 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вторая стадия).

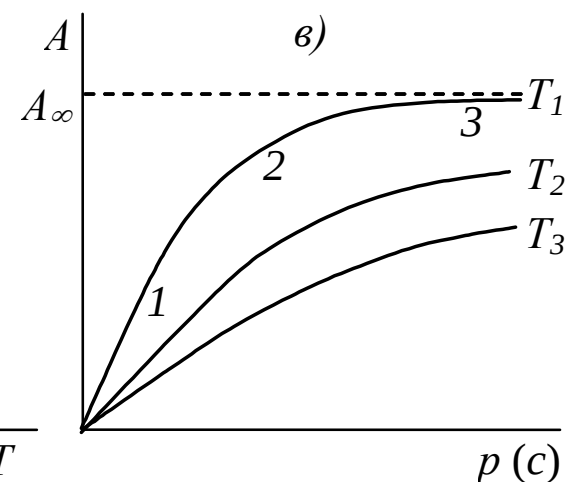
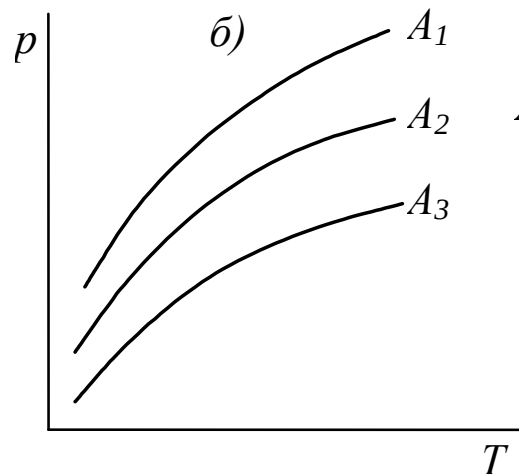
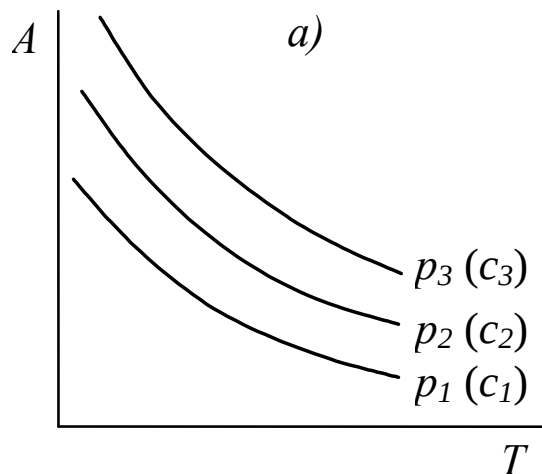
Параметры адсорбции. Изотермы адсорбции.

Адсорбция газов

зависимость адсорбции от температуры $A = f_p(T)$ при $p = \text{const}$ – *изобара* или $A = f_c(T)$ при $c = \text{const}$ – *изопикна* (а);

зависимость равновесного давления или концентрации от температуры $p = f_A(T)$, $c = f_A(T)$ при $A = \text{const}$ – *изостера* (б);

зависимость адсорбции от давления $A = f_T(p)$ или концентрации $A = f_T(c)$ при $T = \text{const}$ – *изотерма* (в).



Энергетические параметры адсорбции

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i^s$$

$$-\Delta\sigma = \int_0^{\mu_2} \Gamma_2 d\mu_2 .$$

$$U_s = TS_s + \sigma + \Gamma_2 \mu_2 .$$

пусть $G_s \cong F_s$, тогда

$$\Delta G_s = \Delta\sigma + \Gamma_2 \Delta\mu_2 .$$

$$\Delta G_s = \Gamma_2 \Delta\mu_2 - \int_0^{\mu_2} \Gamma_2 d\mu_2 .$$

$$\Delta G_s = \int_0^{\Gamma_2} \mu_2 d\Gamma_2 .$$

(интегральное изменение энергии Гиббса при адсорбции)

$$\Delta G_d = \frac{\partial \Delta G_s}{\partial \Gamma_2} = \Delta \mu_2 .$$

(изменение дифференциальной энергии Гиббса при адсорбции).

Изотерма Генри

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$$

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^\circ + RT \ln \bar{a}_i$$

$$\bar{a}_i / a_i = \exp \left[(\mu_i^\circ - \bar{\mu}_i^\circ) / RT \right] = K_\Gamma$$

$$\frac{A \bar{\gamma}_i}{c \gamma_i} = K_\Gamma \delta = K_\Gamma^*$$

В разбавленных растворах:

$$A = K_\Gamma^* c$$

Уравнение Генри

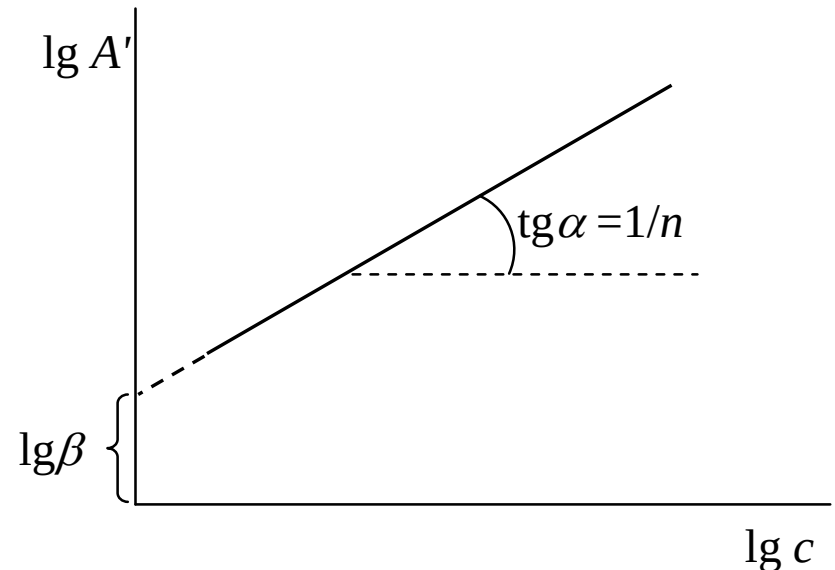
Изотерма Фройндлиха

Типичная изотерма по форме напоминает параболу. Отсюда эмпирическое уравнение для адсорбции из растворов:

$$A = \frac{x}{m} = \beta c^{1/n}$$

$$\lg A = \lg \beta + (1/n) \cdot \lg c$$

Для адсорбции из газовой среды $1/n$ обычно имеет значение от 0.2 до 1, а из жидких сред – от 0.1 до 0.5.



Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра

1. Адсорбция вызывается валентными силами или силами остаточной химической валентности (силы, которые определяют когезионную прочность вещества, а также проявляются в явлениях испарения, кристаллизации, поверхностного натяжения);
2. Адсорбция происходит на активных центрах (местах ненасыщенности силового поля);
3. Поверхность адсорбента эквипотенциальная;
4. Образуется только мономолекулярный слой, то есть существует адсорбционное насыщение (предел адсорбции);
5. Адсорбция локализована;
6. Адсорбируемые молекулы не взаимодействуют друг с другом;
7. Равновесие носит динамический характер (адсорбция и десорбция).

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} Kc}$$

Степень заполнения

монослоя:



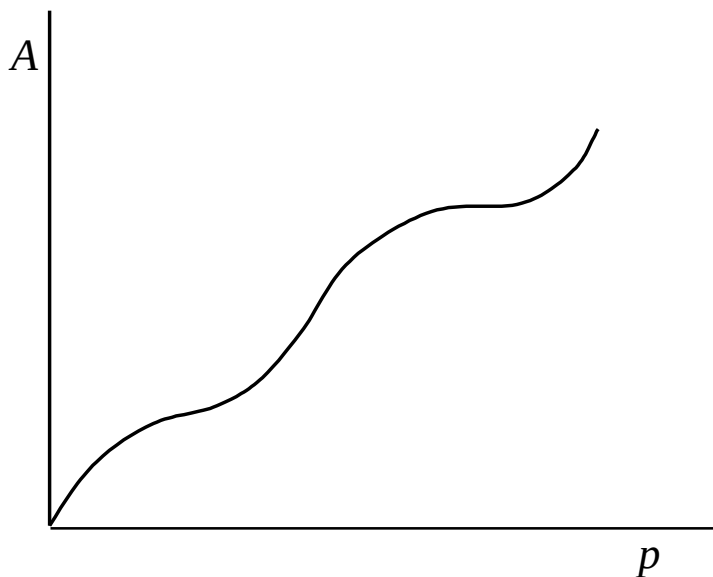
$$\theta = \Gamma / \Gamma_{\infty},$$

$$\theta / (1 - \theta) = Kc.$$

Адсорбция газов из их смесей:

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum_1^n K_i p_i}$$

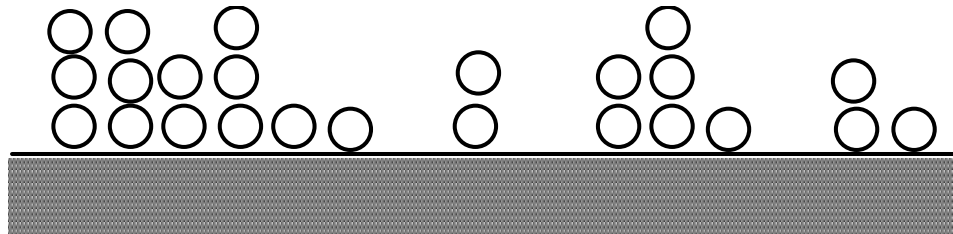
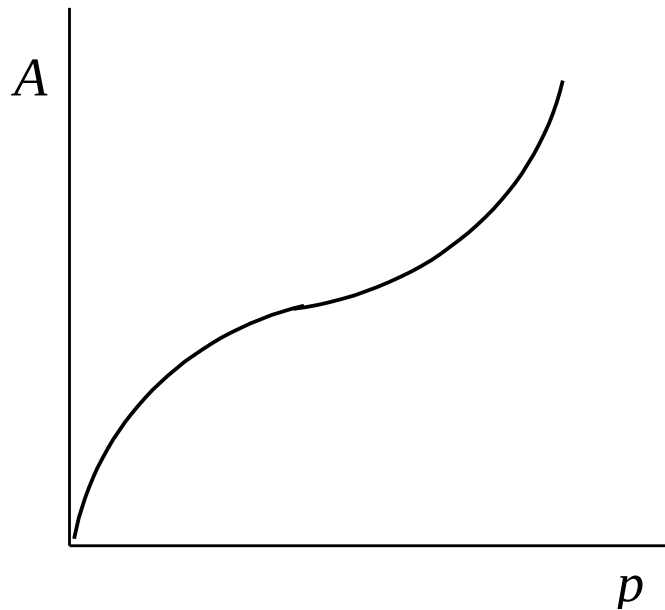
Ступенчатая адсорбция



Адсорбционные центры
различной активности

$$A = \int F(K) A_{\infty} \frac{Kp}{1 + Kp} dK$$

Полимолекулярная адсорбция газов. Теория БЭТ



Первый слой: адсорбция, последующие: конденсация

Введем обозначение:

$$K_p = \frac{K_p}{K_L} \cdot \frac{1}{p^0} = C \cdot \frac{1}{p^0} ; \quad p/p^0 = x .$$

Для концентрации n -го комплекса можно записать:

$$[\overline{AB}_n] = K_p K_L^{n-1} A_0 p^n = C K_L^n A_0 p^n = C A_0 x^n .$$

Общее число активных центров (на единице площади), или емкость монослоя:

$$A_\infty = A_0 + A_0 Cx + A_0 Cx^2 + \dots = A_0 [1 + Cx(1 + x + x^2 + \dots)]$$

а поскольку $x < 1$, то:

$$A_\infty = A_0 \left(1 + \frac{Cx}{1-x} \right) .$$

Запишем выражение для адсорбции:

$$\begin{aligned} A &= [\overline{AB}] + 2[\overline{AB}_2] + 3[\overline{AB}_3] + \dots = \\ &= A_0 Cx + 2A_0 Cx^2 + 3A_0 Cx^3 + \dots = \\ &= A_0 Cx(1 + 2x + 3x^2 + \dots) \end{aligned}$$

Выражение в последних скобках – это сумма членов геометрической прогрессии; оно является производной предыдущей прогрессии. Поэтому:

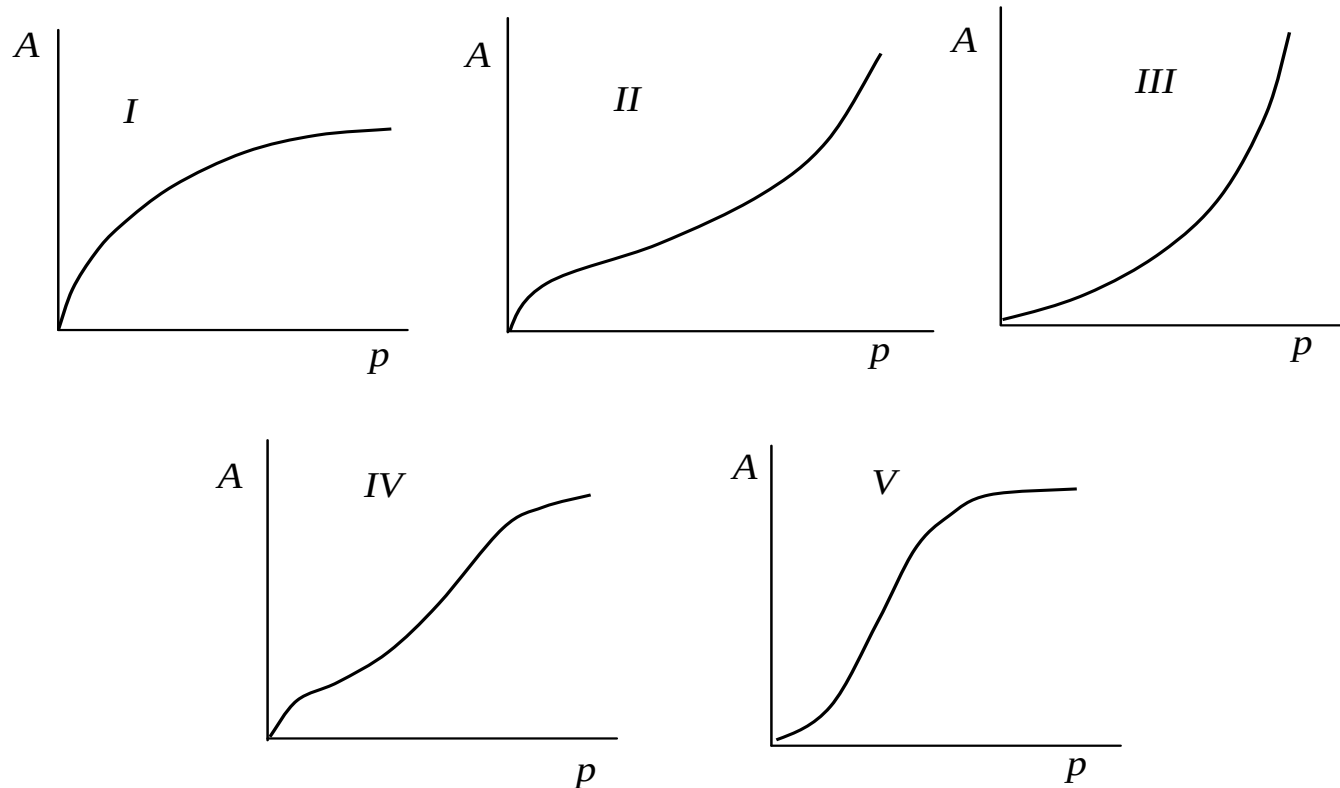
$$A = A_0 \frac{Cx}{(1-x)^2}.$$

Тогда:

$$A/A_\infty = V/V_m = \theta = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)},$$

Уравнение БЭТ

где V – объем газа, адсорбированного на единице массы адсорбента, приведенный к нормальным условиям ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па, $T = 273,15$ К), V_m – значение при полном заполнении монослоя. Величина θ при полимолекулярной адсорбции может быть больше единицы.

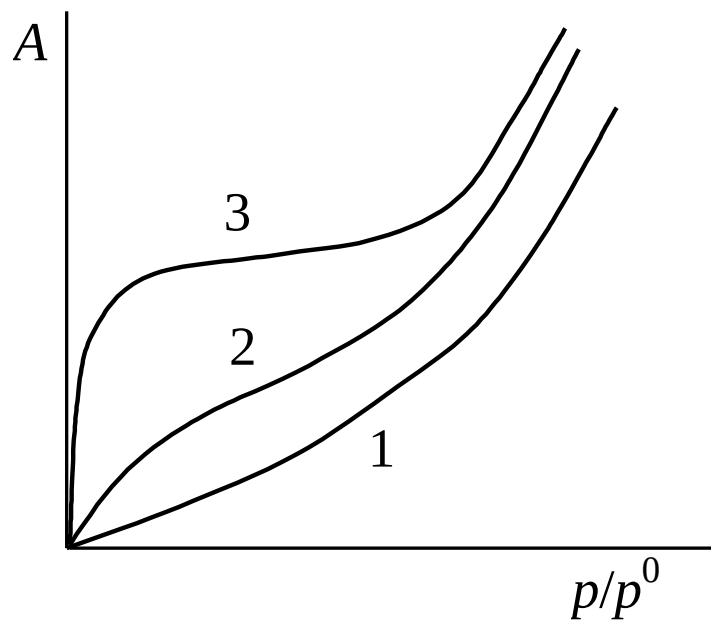


I – случай, который описывается уравнением мономолекулярной теории Ленгмюра;

II – наиболее общий тип изотерм (формирование полислоя);

III – полислоем, в котором нет различий между энергиями образования первого и всех последующих слоев (встречается редко, например, при адсорбции Br_2 на силикагеле);

IV, V – характерные для пористых адсорбентов (аналогичные **II** и **III**); отображают также дополнительную адсорбцию за счет капиллярной конденсации; в результате возникает петля гистерезиса



$C = 1$ (1), 10 (2) и 1000 (3)

Определение удельной поверхности адсорбента с помощью уравнения БЭТ

$$s_o = \frac{V_m}{22,4 \cdot 10^{-3}} N_A s_m$$

Область значений p/p^0 , в которой выполняется уравнение БЭТ, обычно от 0.05 до 0.3:

здесь начинает
сказываться
неоднородность
поверхности

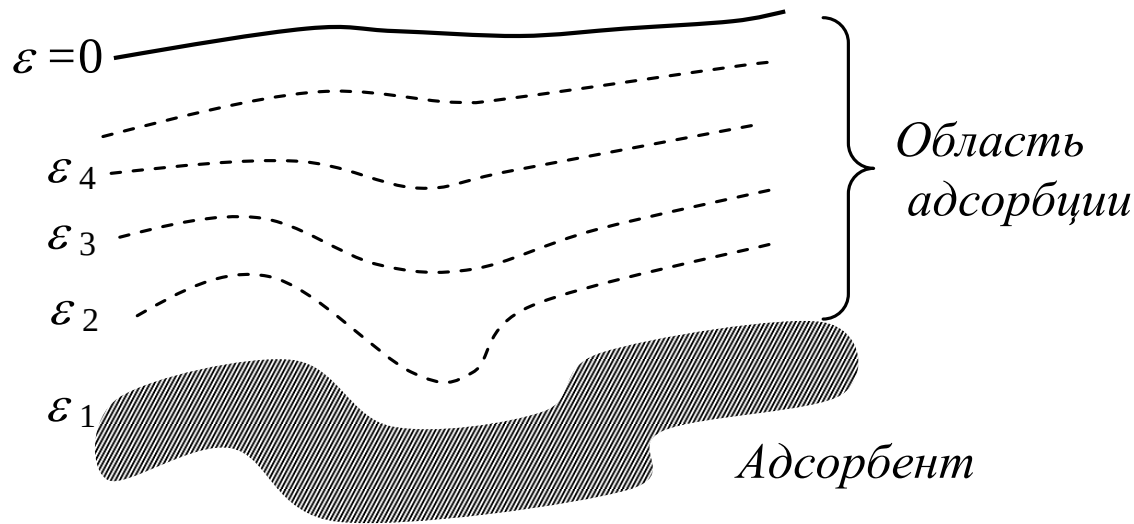
$$0.05 < p/p^0 < 0.3$$

здесь влияют
взаимодействия между
адсорбируемыми молекулами

Потенциальная теория Поляни.

Адсорбционный потенциал

Газовая фаза



Профили эквипотенциальных
поверхностей

$$\varepsilon = -RT \ln(p/p^0)$$

Адсорбционный
потенциал

$$\varepsilon = \int_{\text{газ. фаза}}^{\text{поверхн}} V dp$$

Типы адсорбентов

Тип частиц	$s_0, \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Дисперсность и структура	Примеры
Непористые	$10^4 - 10^5$	грубодисперсные (макропористые структуры)	оксиды, соли (TiO_2 , BaSO_4)
	10^6	высокодисперсные (микропористые структуры)	графитированная сажа, белая сажа, аэросил
Пористые	$10^6 - 10^7$	корпускулярные	силикагель, алюмогель,
		губчатые	активный уголь, пористое стекло
		кристаллические	цеолит

obtained from successive Fourier difference maps coupled with isotropic least-squares refinement. Hydrogen atoms were modeled in idealized positions with fixed isotropic thermal parameters. Final Fourier difference maps exhibited no unusual features. A summary of crystal structure data is given in Table IV.

Acknowledgment. Financial support from the National Science Foundation is gratefully acknowledged. Todd L. Underiner thanks the Dow Chemical Foundation for a fellowship administered by

the Organic Division of the American Chemical Society.

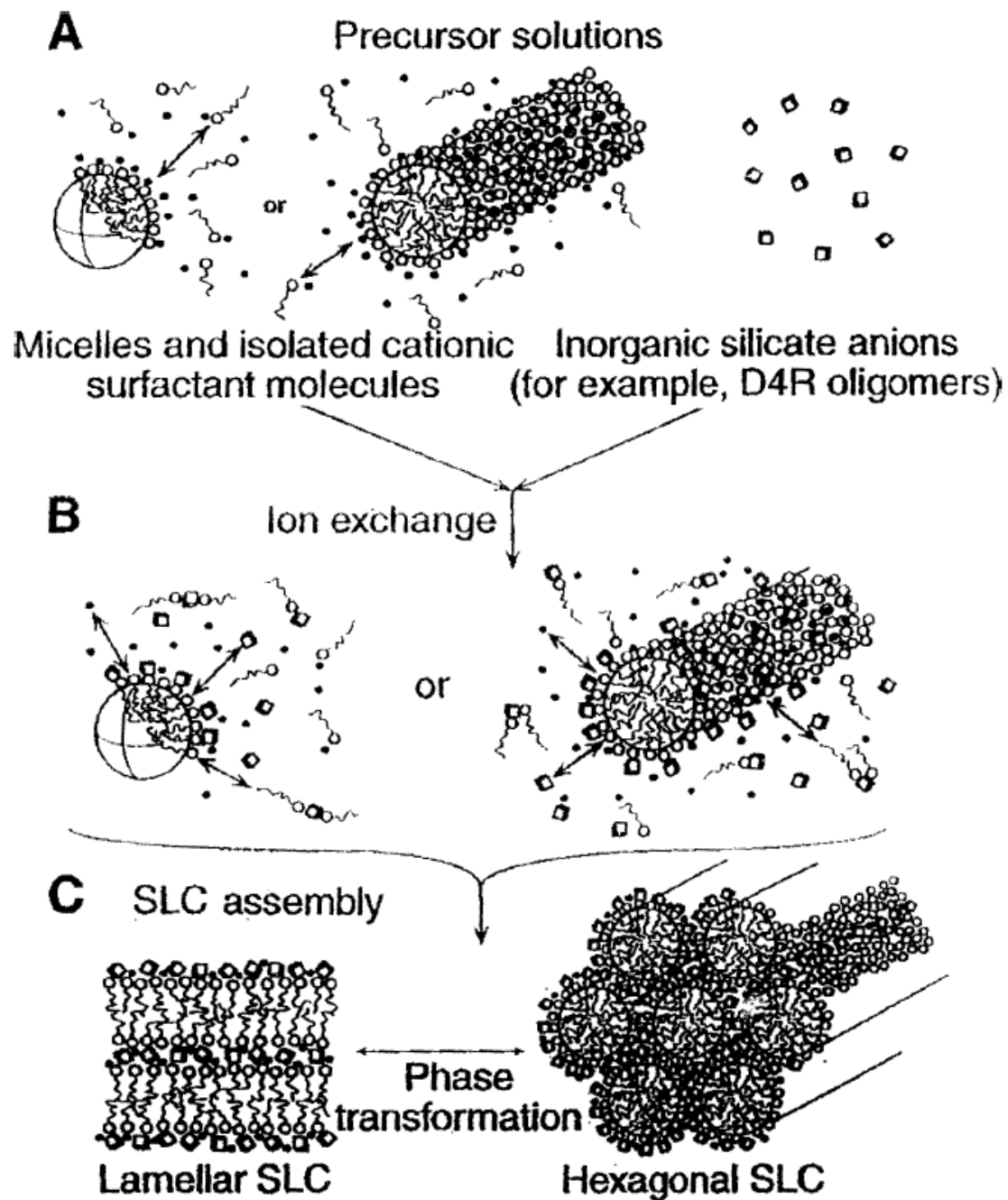
Supplementary Material Available: Tables of data collection parameters, positional and anisotropic thermal parameters for non-hydrogen atoms, selected interatomic distances and angles, and idealized atomic parameters for hydrogen atoms for **9**, **10**, and **11** (24 pages); listing of observed and calculated structure factor amplitudes for **9**, **10**, and **11** (24 pages). Ordering information is given on any current masthead page.

A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates

J. S. Beck,^{*,†} J. C. Vartuli,^{*,†} W. J. Roth,^{*,†} M. E. Leonowicz,^{*,†} C. T. Kresge,^{*,‡}
K. D. Schmitt,[†] C. T.-W. Chu,[†] D. H. Olson,[†] E. W. Sheppard,[†] S. B. McCullen,[†]
J. B. Higgins,[†] and J. L. Schlenker[†]

Contribution from the Mobil Research and Development Corporation, Central Research Laboratory, Princeton, New Jersey 08543, and Paulsboro Research Laboratory, Paulsboro, New Jersey 08066. Received June 30, 1992

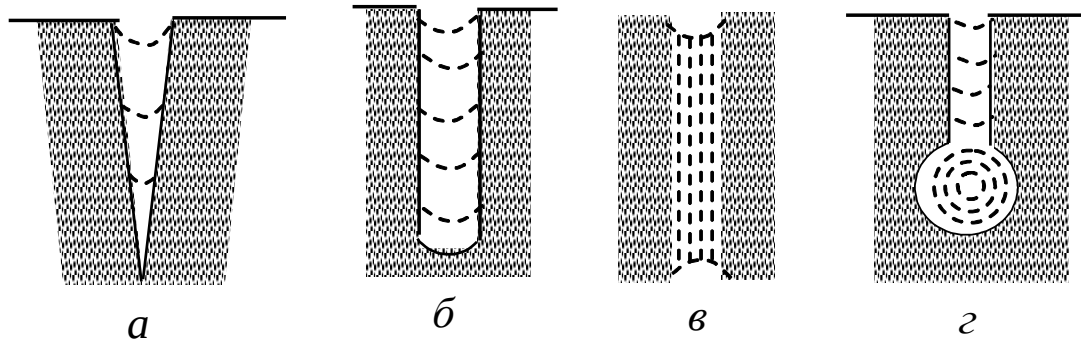
Abstract: The synthesis, characterization, and proposed mechanism of formation of a new family of silicate/aluminosilicate mesoporous molecular sieves designated as M41S is described. MCM-41, one member of this family, exhibits a hexagonal arrangement of uniform mesopores whose dimensions may be engineered in the range of ~ 15 Å to greater than 100 Å. Other members of this family, including a material exhibiting cubic symmetry, have been synthesized. The larger pore M41S materials typically have surface areas above 700 m²/g and hydrocarbon sorption capacities of 0.7 cc/g and greater. A templating mechanism (liquid crystal templating—LCT) in which surfactant liquid crystal structures serve as organic templates is proposed for the formation of these materials. In support of this templating mechanism, it was demonstrated that the structure and pore dimensions of MCM-41 materials are intimately linked to the properties of the surfactant, including surfactant chain length and solution chemistry. The presence of variable pore size MCM-41, cubic material, and other phases indicates that M41S is an extensive family of materials.



По размерам поры разделяют (М. М. Дубинин) на:

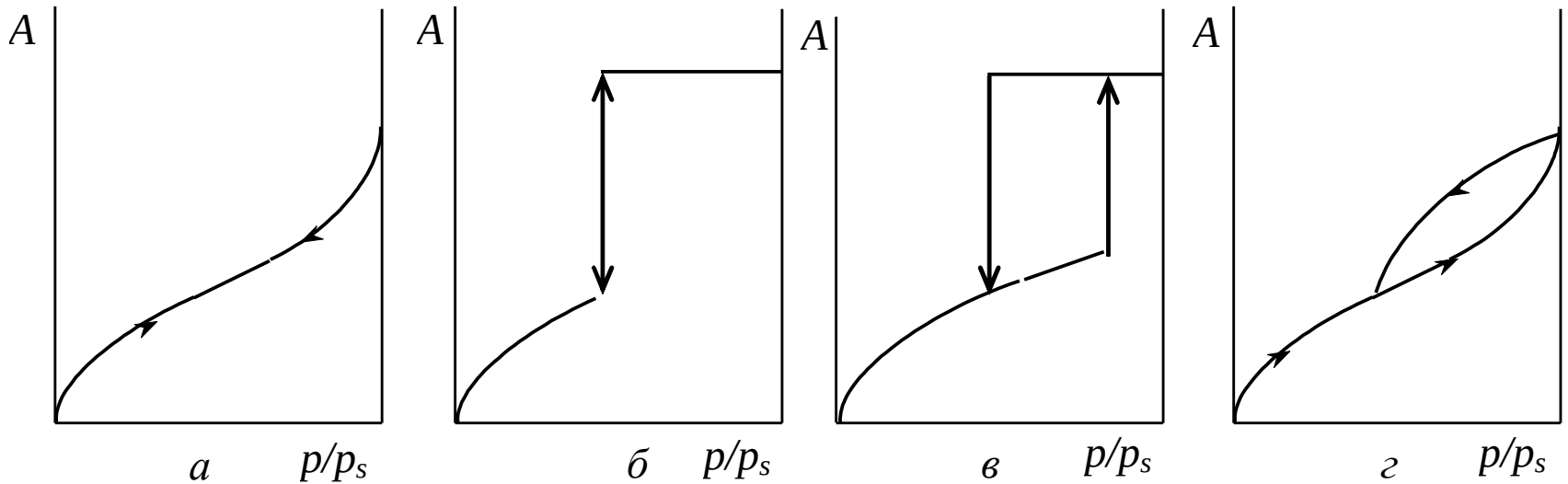
- а) макропоры ($d > 50$ нм);
- б) переходные, или мезопоры ($2 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$);
- в) микропоры ($d < 2$ нм).

Форма пор:



Капиллярная конденсация

$$\ln(p/p_s) = -2\sigma V_M/(rTR).$$



Теория объёмного заполнения микропор

$d < 0.6-0.7$ нм - молекулы адсорбата контактируют друг с другом

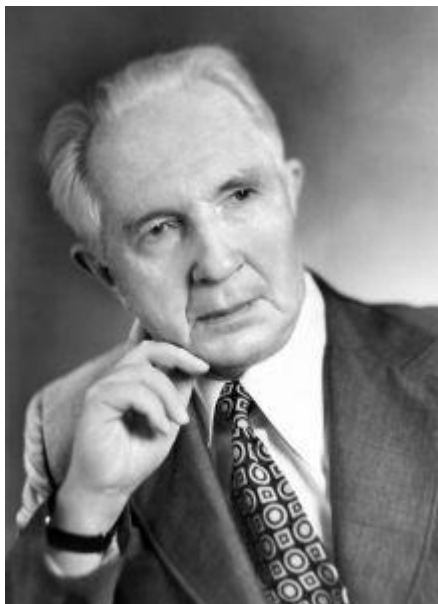
Ситовый эффект;

Вместо адслоёв – объёмное заполнение микропор

ТОЗМ

(М. М. Дубинин)

Предельная адсорбция
при температуре T $\longrightarrow A_o = A_o^o - \alpha(T - T_o)$



Михаил Михайлович Дубинин
1901 – 1993

α – температурный коэффициент предельной адсорбции:

$$\alpha = -\frac{1}{A_0} \cdot \frac{dA_0}{dT} = -\frac{d \ln A_0}{dT}$$

Основной термодинамической функцией является максимальная дифференциальная работа адсорбции W :

$$W = \Delta G = RT \ln \frac{p^0}{p}$$

Уравнение изотермы адсорбции в ТОЗМ:

$$A = A_0 \exp \left[- \left(\frac{RT \ln(p^0/p)}{E} \right)^n \right]$$

Характеристическая энергия адсорбции E и параметр n практически не зависят от температуры (обычно $n \approx 2$).

Скорость адсорбции газов

Я. И. Френкель, 1924:

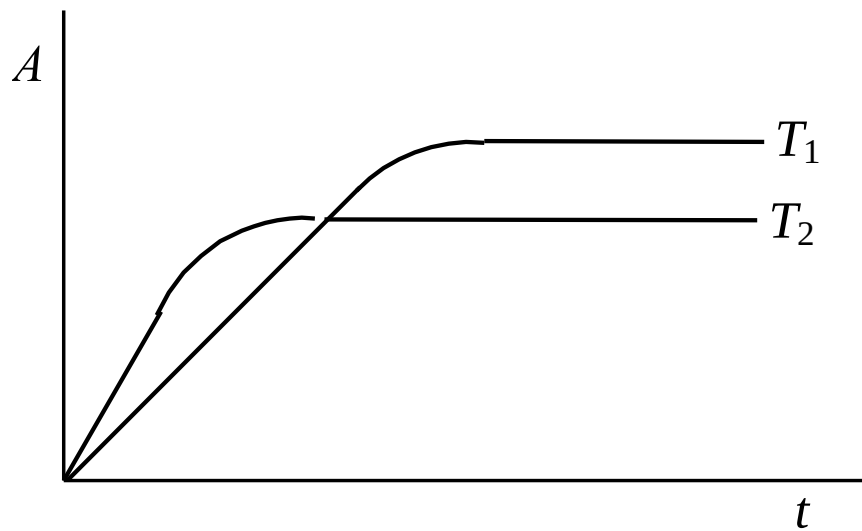
$$\tau = \tau_0 \exp [-Q_a / RT]$$

**Среднее время пребывания молекул газа на поверхности адсорбента
как функция теплоты адсорбции (при комнатной температуре)**

$-Q_a, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	τ	тип адсорбции
10	$6\cdot 10^{-12} \text{ с}$	физическая адсорбция
40	$1.5\cdot 10^{-6} \text{ с}$	физическая адсорбция
72	$\approx 1 \text{ с}$	хемисорбция
100	$\approx 1 \text{ сутки}$	хемисорбция
120	$\approx 10 \text{ лет}$	хемисорбция

Для хемисорбции: $\nu = \nu_0 \exp(-E_{акт}/RT)$,

$$\nu = dA/dt = k (A_{равн} - A_t)$$



Кинетический вывод уравнения Лэнгмюра

$$v_1 = k_1 p(s - s_M \cdot n) .$$

$$v_2 = k_2 s_M \cdot n$$

$$k_1/k_2 = K = \frac{s_M n}{p(s - s_M n)}$$

$$n = \frac{Kps}{s_M (1 + Kp)}$$

Молекулярная адсорбция из растворов

$$A = \frac{n^s}{m} = \frac{c_0 - c_{равн}}{m} V$$

Конкуренция адсорбтива с молекулой растворителя:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2.$$

$$(\Gamma_1 = -\Gamma_2)$$

уравнение Гиббса – Дюгема для бинарного раствора:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$$

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{d\sigma}{d\mu_2}$$

$$\Gamma_2 = -(1 - x_2) \frac{a_2}{RT} \frac{d\sigma}{da_2}$$

Ребиндер: *правило уравнивания полярности фаз*

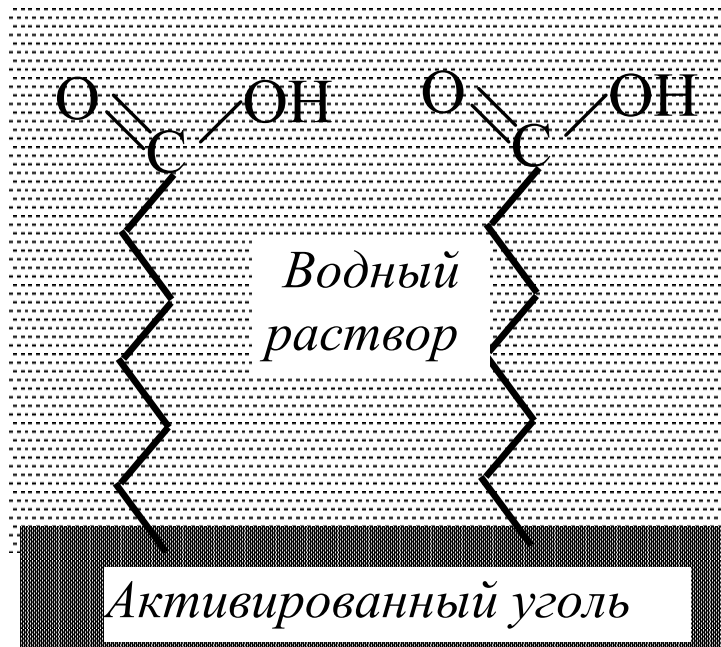
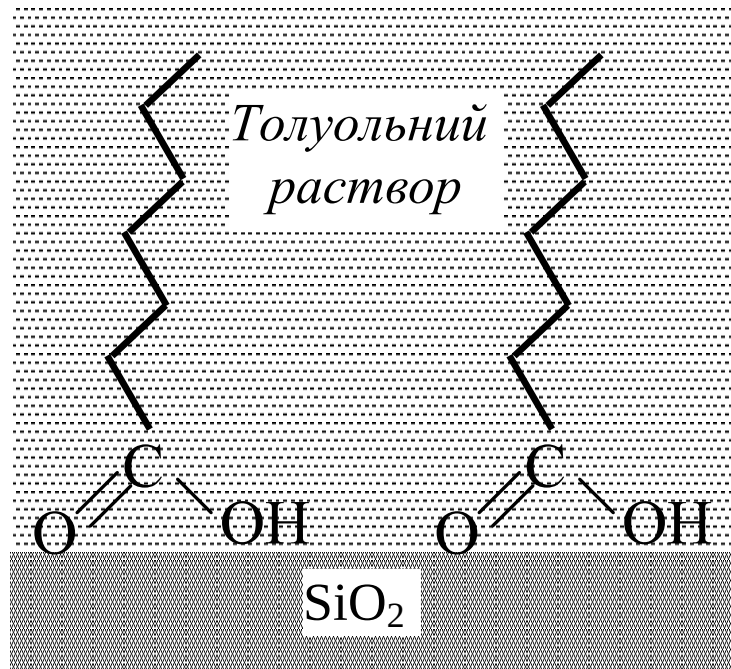
“Процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярности фаз, и тем сильнее, чем больше первичная разница полярности“.

Если полярность характеризовать значением диэлектрической проницаемости ϵ , то можно считать, что адсорбция вещества С адсорбентом А из фазы В будет идти, если

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \quad \text{или} \quad \epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$$

Например, силикагель или глины адсорбируют ПАВ из неполярных сред, а уголь адсорбирует ПАВ из полярных сред в соответствии с рядом полярности:

*уголь < неполярная жидкость < дифильное органическое
вещество < вода < силикагель*



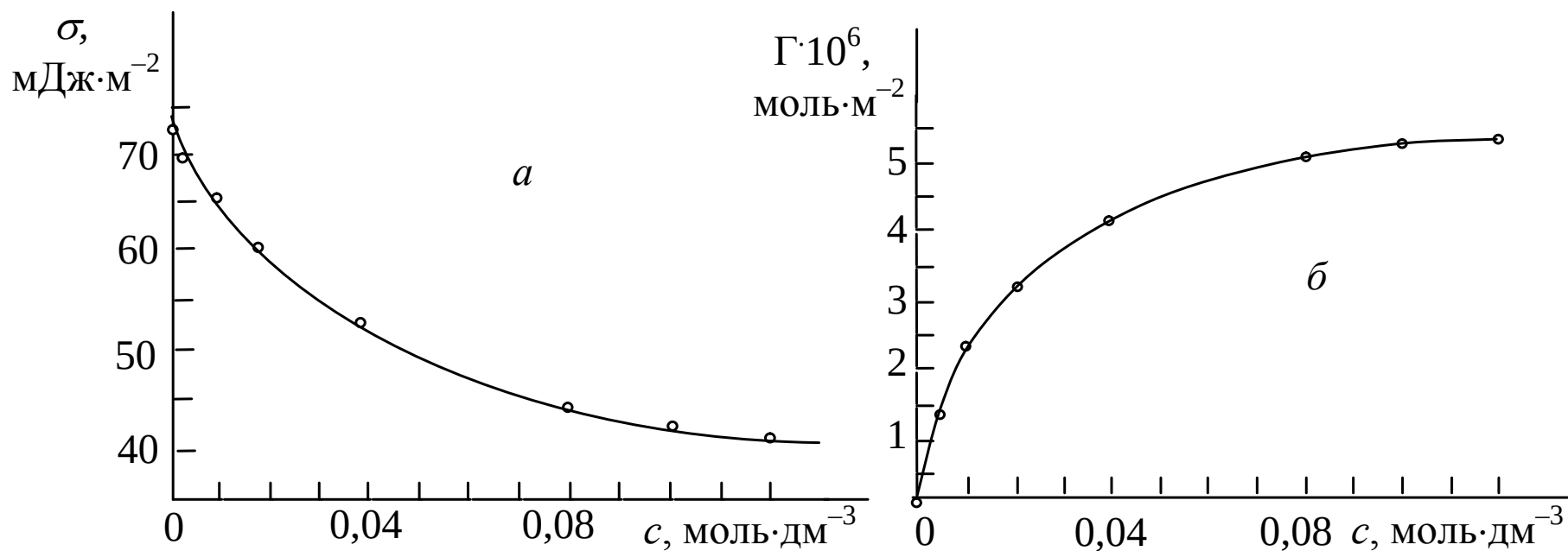
Ориентация молекул ПАВ на границе
твёрдого тела с жидкостью

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СЛОИ И ПЛЕНКИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ – ГАЗ

Поверхностная активность. Поверхностно-активные вещества

$$d\sigma + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = 0$$

$$\Gamma = - \frac{d\sigma}{da_2} \cdot \frac{a_2}{RT}$$



Изотерма поверхностного натяжения водных растворов изоамилового спирта (а) и изотерма адсорбции спирта (б) при 19 °С

Поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества

Поверхностная активность:

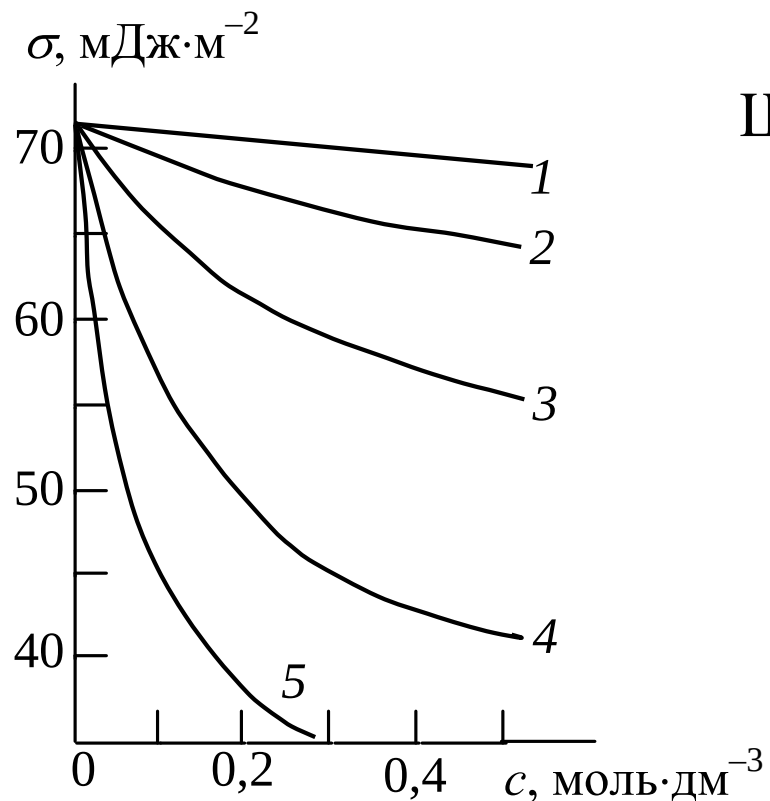
$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc_2} \right)_{c_2 \rightarrow 0}$$

Вода: $\sigma = 72.0 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$

Гексан: $\sigma = 17.8 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$

Поверхностное натяжение некоторых веществ

Вещество	Агрегатное состояние	T, K	σ , $\text{мДж}\cdot\text{м}^{-2}$
Гелий	Жидкость	3	0,22
Азот	Жидкость	78	8,27
Гексан	Жидкость	298	17,9
Муравьиная кислота	Жидкость	298	36,6
Вода	Жидкость	298	71,95
Ртуть	Жидкость	298	473,5
Кварцевое стекло	Твердое	298	740
Алюминий	Твердый	298	1909
Железо	Твердое	298	3959



Шишковский, 1908

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(c \alpha^{-1} + 1)$$

Муравьиная (1), уксусная (2), пропионовая (3), масляная (4) и валериановая (5) кислоты

$$\sigma_0 - \sigma = b \ln(c\alpha^{-1} + 1)$$

где σ_0 и σ – поверхностные натяжения чистого растворителя и раствора соответственно, b – константа для всего гомологического ряда, а параметр α зависит от числа групп CH_2 . Величина α^{-1} называется адсорбционной активностью, или удельной капиллярной постоянной.

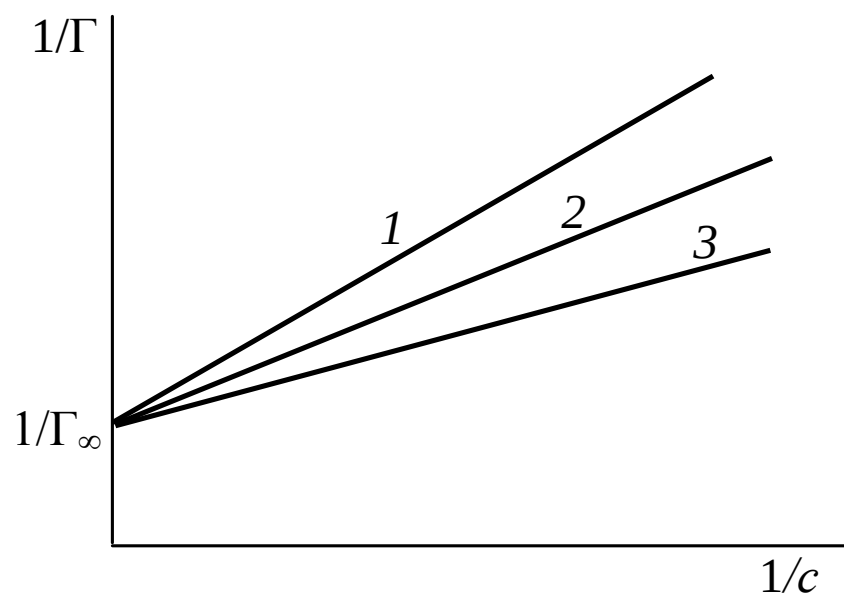
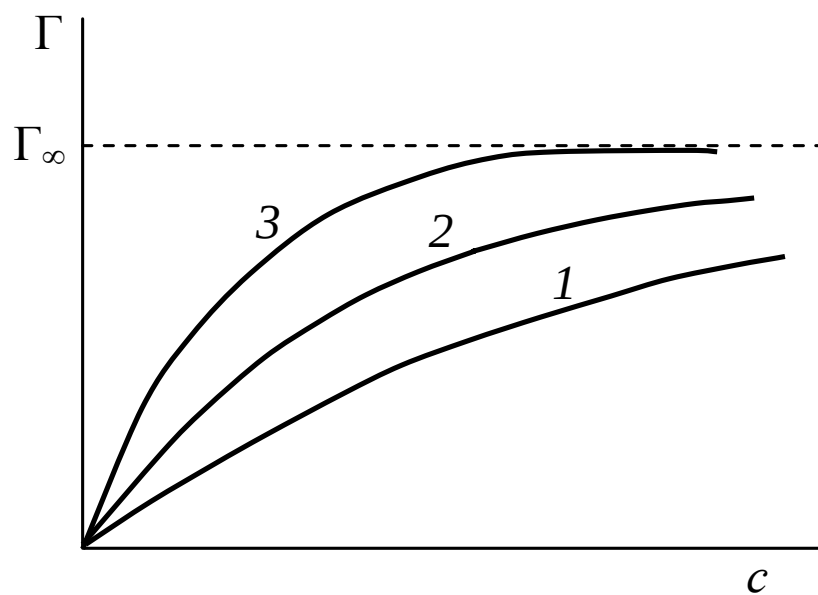
Важно, что при достаточно больших концентрациях для всех членов одного и того же гомологического ряда наблюдается одно и то же предельное значение Γ_∞ .

Для рассматриваемых гомологических рядов выполняется так называемое *правило Дюкло–Траубе*:

Введение каждой метиленовой группы ($-\text{CH}_2-$) увеличивает поверхностную активность g в 3 – 3.5 раза.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{Kc}{1 + Kc}$$

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} Kc}$$



$$d\sigma = -\Gamma RT d\ln c$$

$$d\sigma = -\Gamma_{\infty} RT \frac{Kc}{1+Kc} d\ln c$$

$$\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = -\Gamma_{\infty} RT \int_0^c \frac{Kc}{1+Kc} \frac{dc}{c}$$

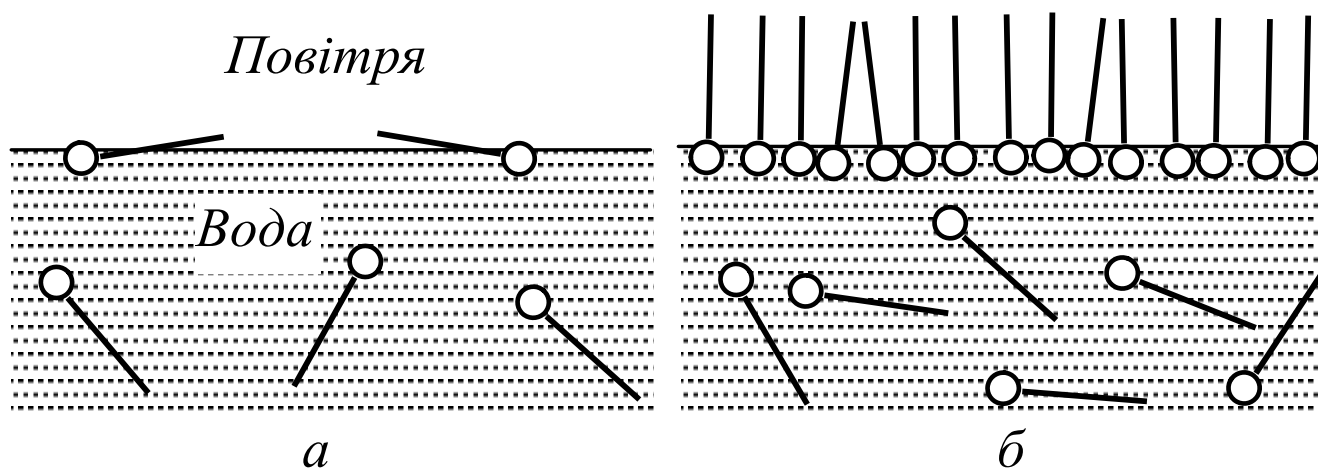
$$\sigma - \sigma_0 = -\Gamma_{\infty} RT \ln(Kc + 1).$$

Адсорбция некоторых веществ из водных растворов

Вещество	Концентрация в водном растворе, $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	$\Gamma \cdot 10^6, \text{моль} \cdot \text{м}^{-2}$	
		Эксперимент (Мак Бэн)	Рассчитано
<i>n</i> -Толуидин	0.0187	5.7	5.6
<i>n</i> -Толуидин	0.0164	4.3	4.6
Фенол	0.218	4.4	5.1
Капроновая кислота	0.0223	4.4	5.4
Капроновая кислота	0.0259	5.9	5.6

Строение заполненного мономолекулярного слоя

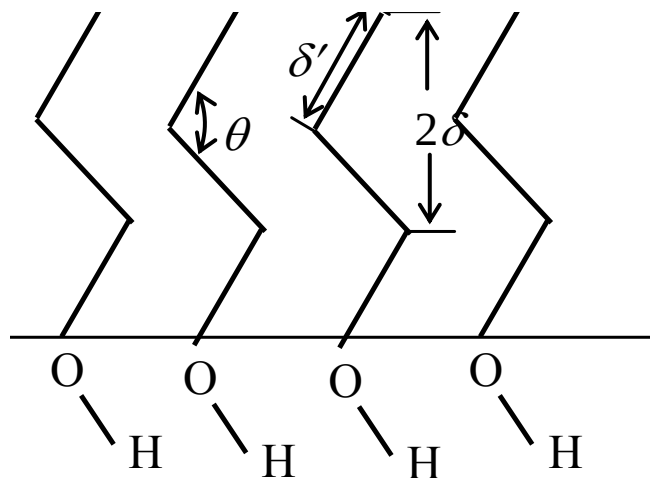
Для дифильных ПАВ Ленгмюр сформулировал *принцип независимости поверхностного действия*: вклад молекул в поверхностную энергию аддитивно состоит из локальных вкладов отдельных их частей.



Оценки молекулярных размеров:

$$s_M = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}$$

$$\Gamma_\infty = \frac{\rho \delta}{M} \longrightarrow \delta = \Gamma_\infty M / \rho \longrightarrow \delta_{\text{C-C}} = \frac{\delta}{n-1}$$



Работа адсорбции и правило Дюкло–Траубе

$$g = -\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} \cong \frac{\sigma_0 - \sigma}{c}$$

$$W_{ad\sigma} = \Delta G_{ad\sigma}^0 = -RT \ln K$$

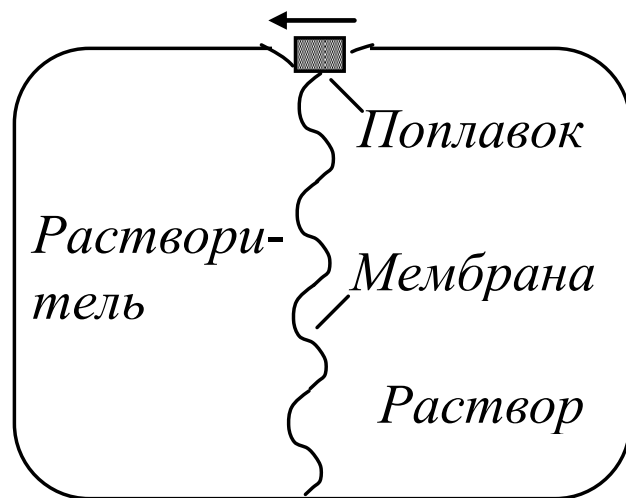
$$RT \ln(K_{n+1}/K_n) \cong 8.31 \cdot 293 \cdot 2.3 \log 3.25 \cong 2.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

3 – 3.5

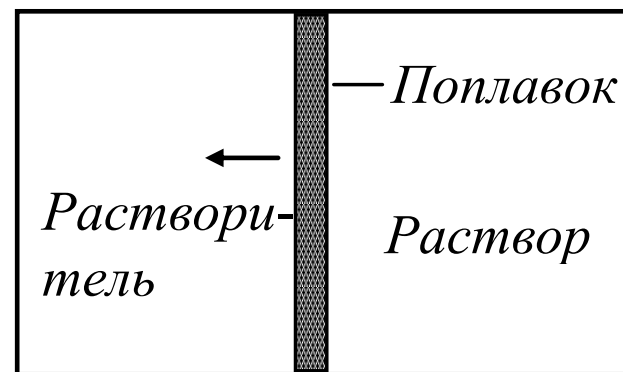


Двумерное (поверхностное) давление:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma$$



a



б

Кювета ПЛАВМ
(Покельс—Лэнгмюр—Адам—Вильсон—Мак-Бен)

Уравнение состояния монослоя

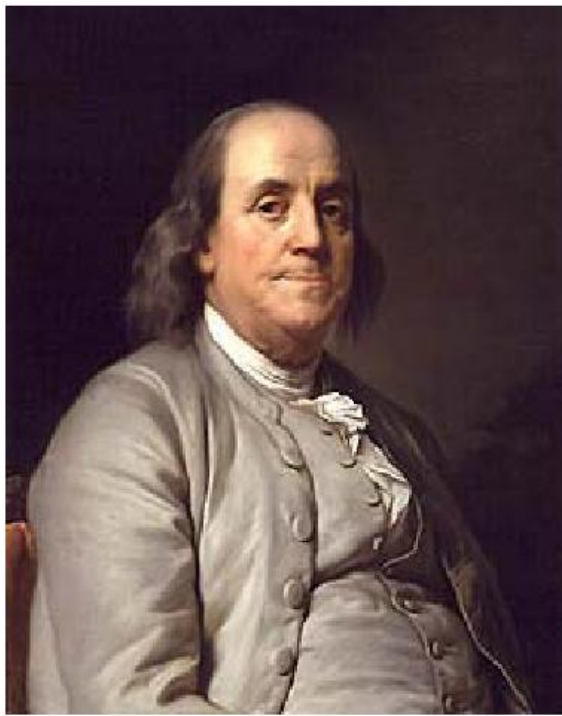
$$\left(\pi + \frac{\alpha}{\omega^2} \right) (\omega - s_M) = k_B T$$

$\omega = 1/\Gamma N_A$, s_M - исключенная площадь

Поверхностные пленки. Двухмерное состояние вещества

поверхностная пленка — это такой поверхностный слой, отдельные компоненты которого (или хотя бы один компонент) отсутствуют в объемных фазах.

Монослой нерастворимого вещества и *подлежащая жидкость*



Benjamin Franklin



Mount Pond (Clapham Common) (heute)

Опыты Бенджамина Франклина, Покельс, Рэля
«Точка Покельс»



Агнес Покельс (1862-1935)

Surface Tension.

I SHALL be obliged if you can find space for the accompanying translation of an interesting letter which I have received from a German lady, who with very homely appliances has arrived at valuable results respecting the behaviour of contaminated water surfaces. The earlier part of Miss Pockels' letter covers nearly the same ground as some of my own recent work, and in the main harmonizes with it. The later sections seem to me very suggestive, raising, if they do not fully answer, many important questions. I hope soon to find opportunity for repeating some of Miss Pockels' experiments.

RAYLEIGH.

March 2.

Brunswick, January 10.

MY LORD,—Will you kindly excuse my venturing to trouble you with a German letter on a scientific subject? Having heard of the fruitful researches carried on by you last year on the hitherto little understood properties of water surfaces, I thought it might interest you to know of my own observations on the subject. For various reasons I am not in a position to publish them in scientific periodicals, and I therefore adopt this means of communicating to you the most important of them.

First, I will describe a simple method, which I have employed for several years, for increasing or diminishing the surface of a liquid in any proportion, by which its purity may be altered at pleasure.

A rectangular tin trough, 70 cm. long, 5 cm. wide, 2 cm. high

Anfang des Artikels Surface Tension vom 12. März 1891 in der Zeitschrift Nature mit der Empfehlung von Lord Rayleigh und dem Brief und Bericht von Agnes Pockels

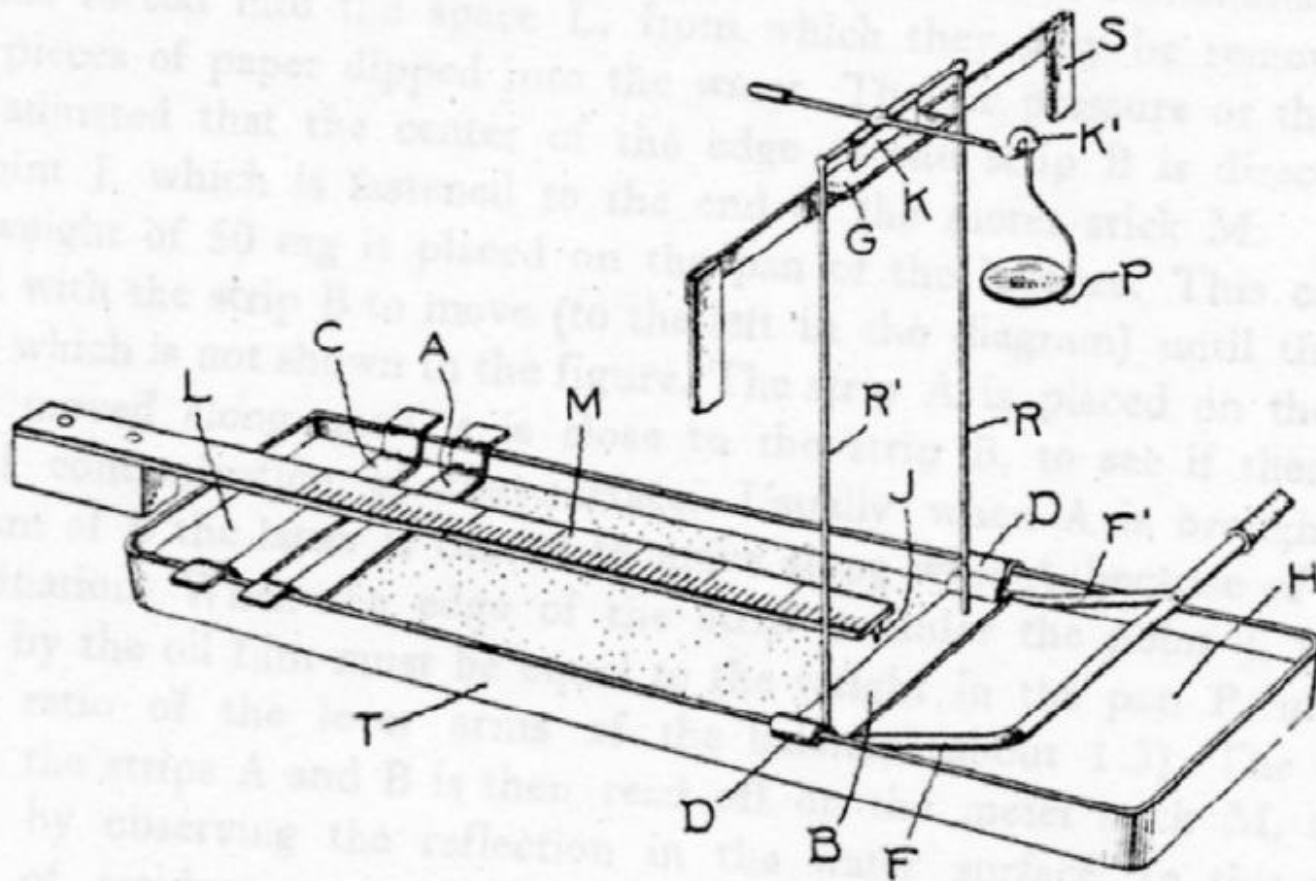
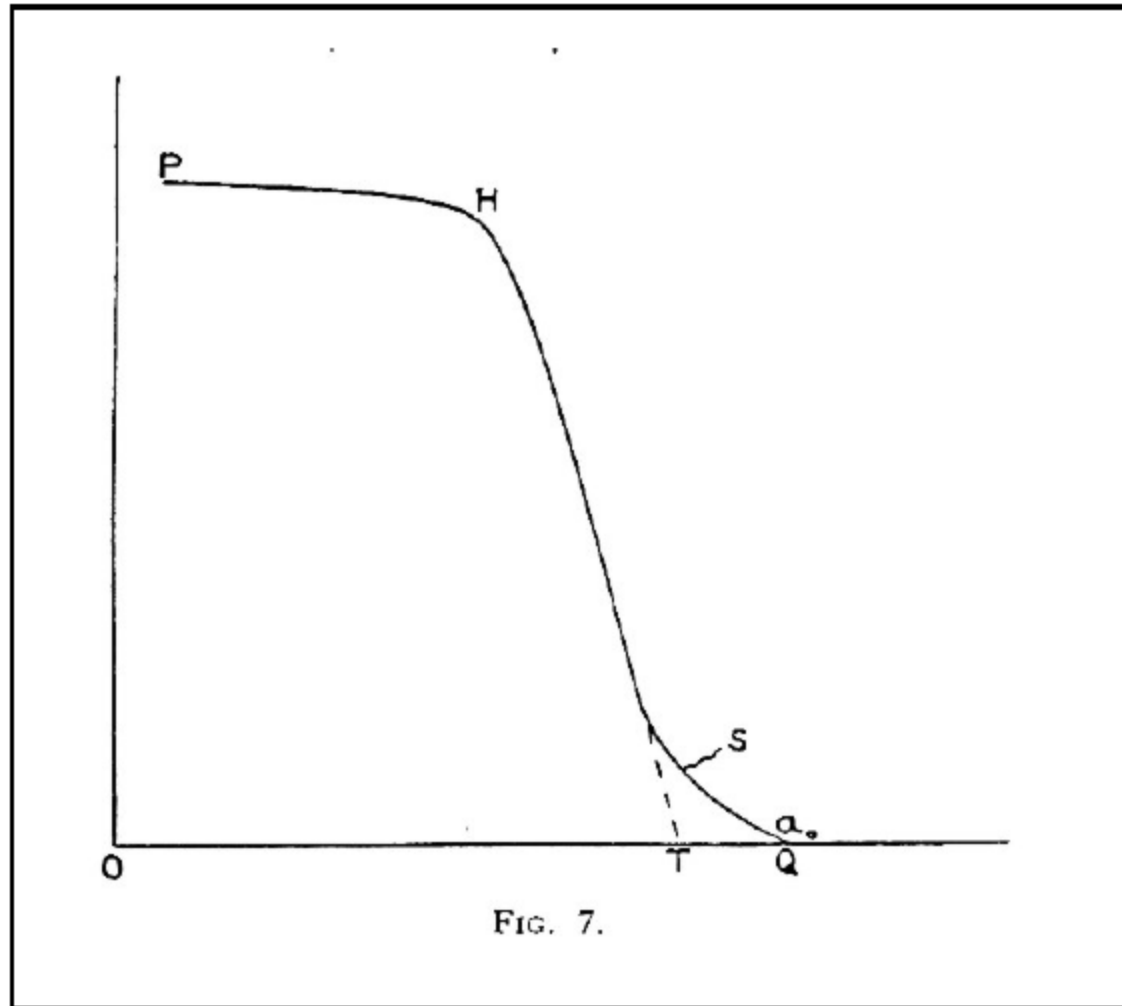


FIG. 6.

Langmuir-Pockels-Waage (LANGMUIR, 1917)

When the area is greater than a certain rather definite limit, Q , there is practically no force acting on the balance but as the area is decreased the force rapidly increases until it reaches a limiting value at the point H .

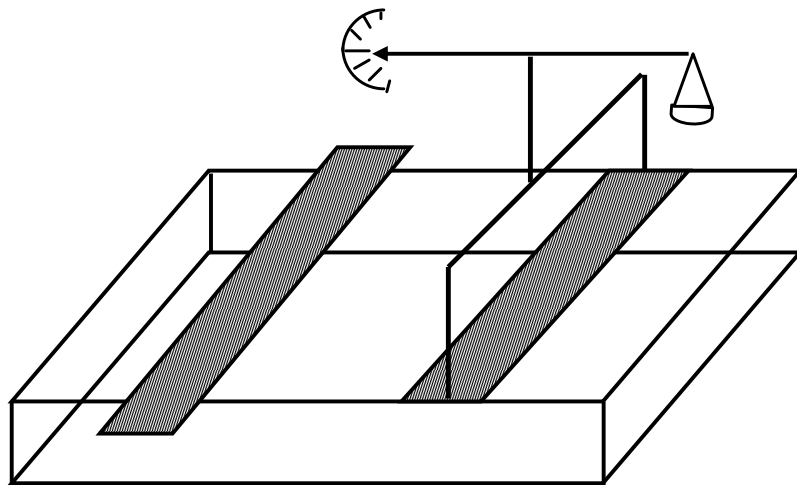


Условие растекания вещества по поверхности:

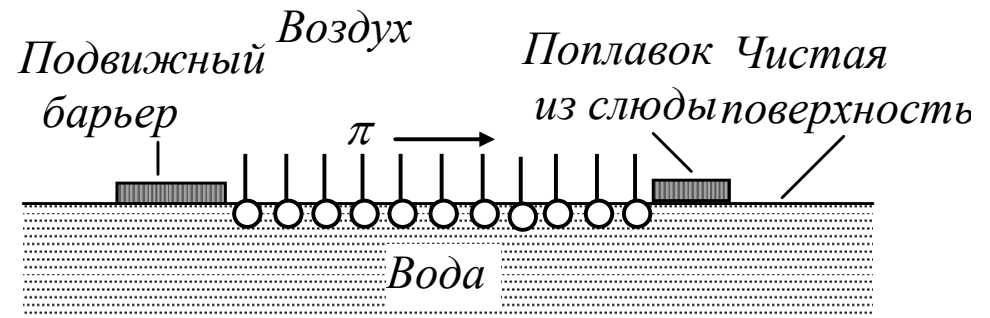
$$f = W_a - W_c > 0$$

Весы Лэнгмюра:

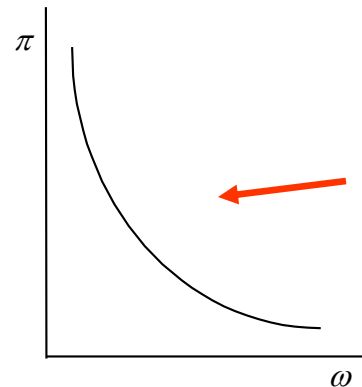
$$\pm 0.001 \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$$



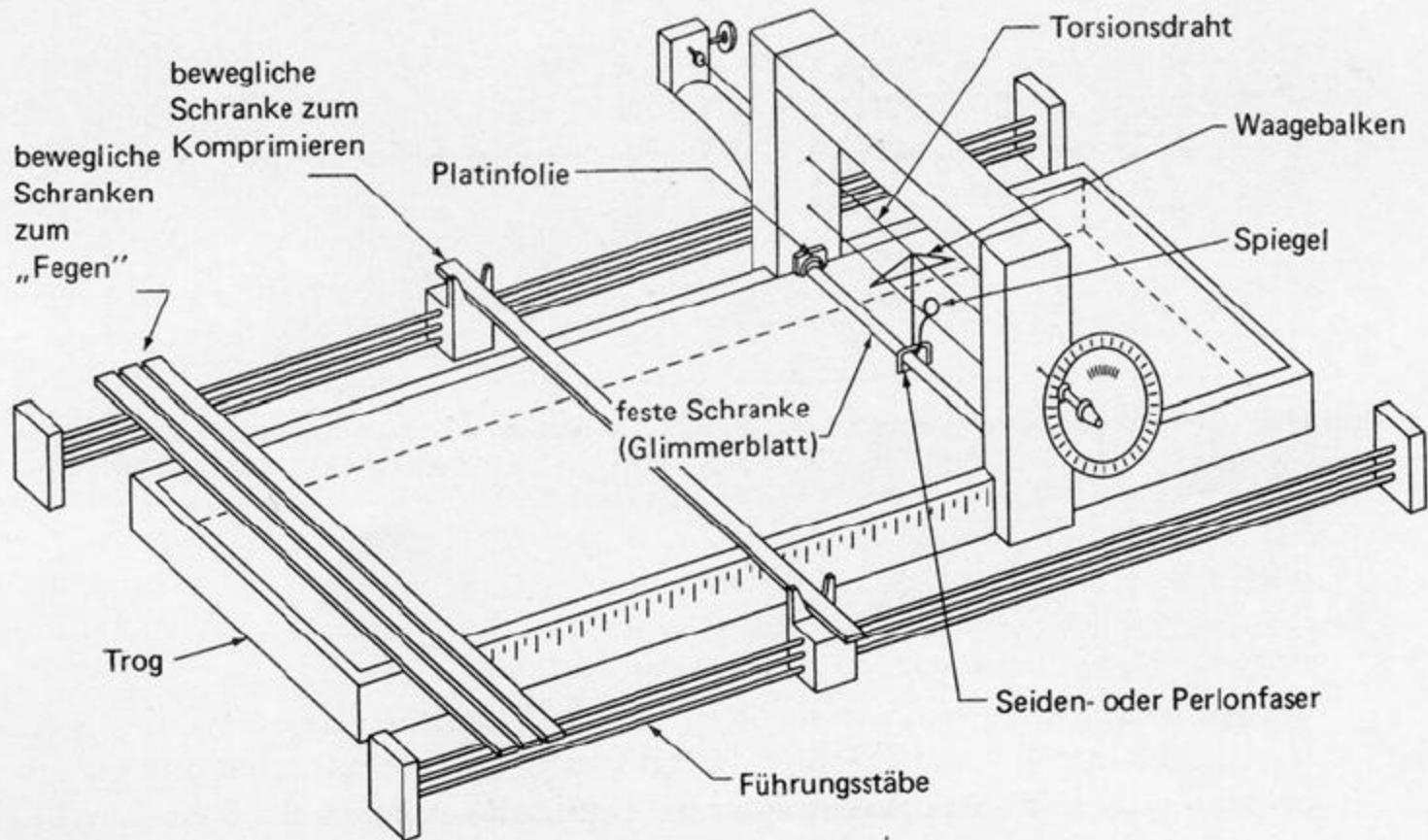
a



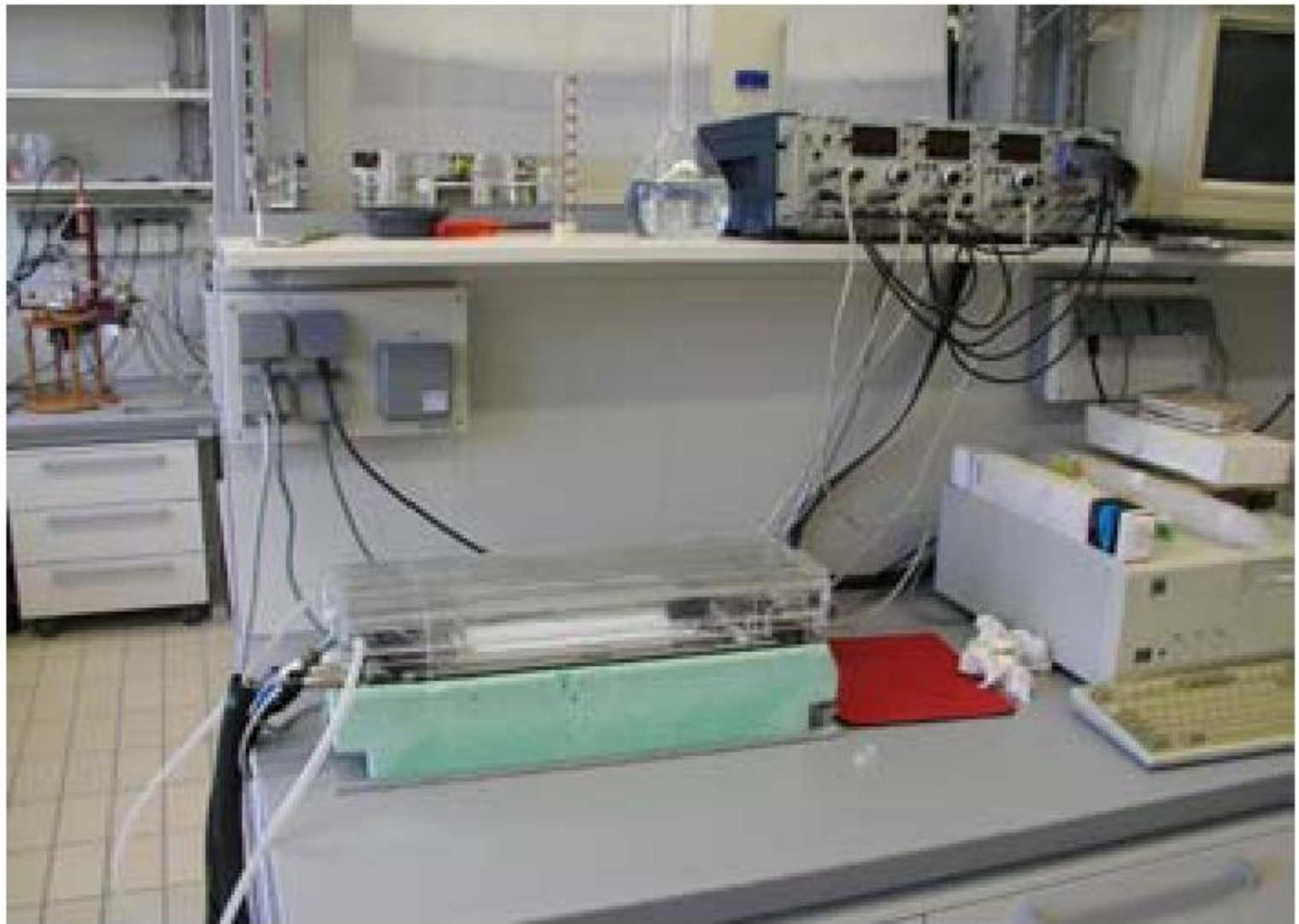
б



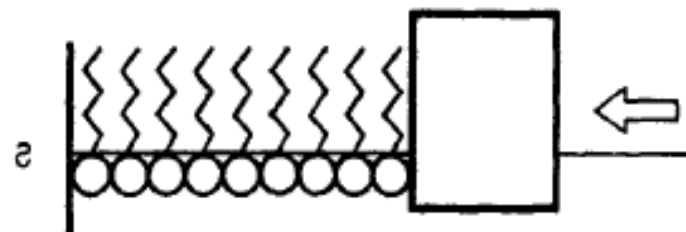
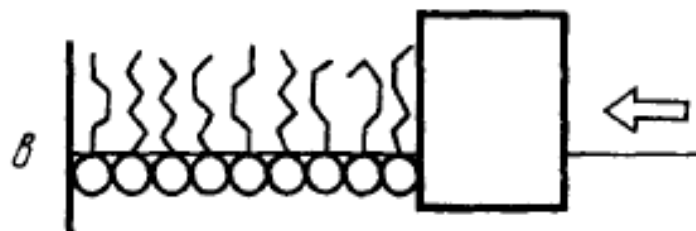
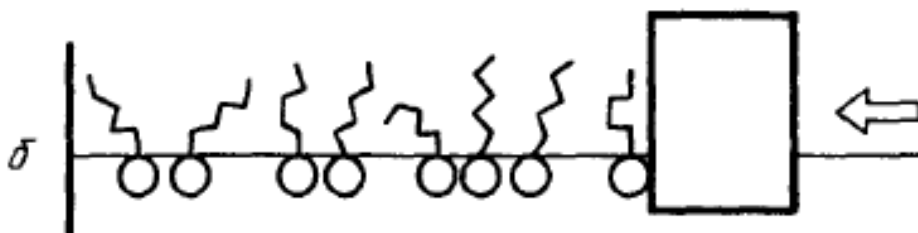
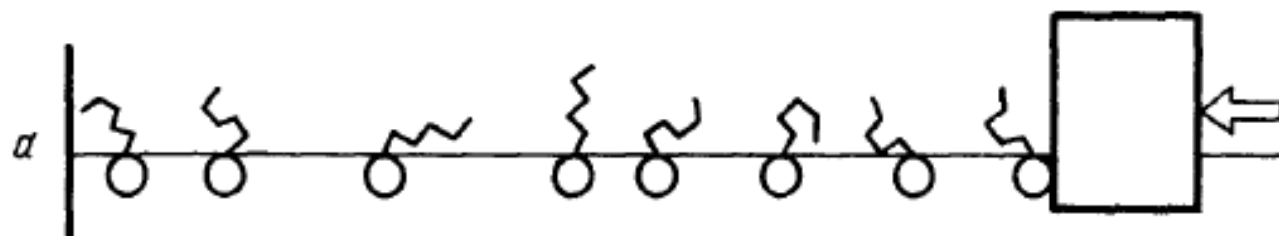
кривая сжатия



Langmuir-Pockels-Waage

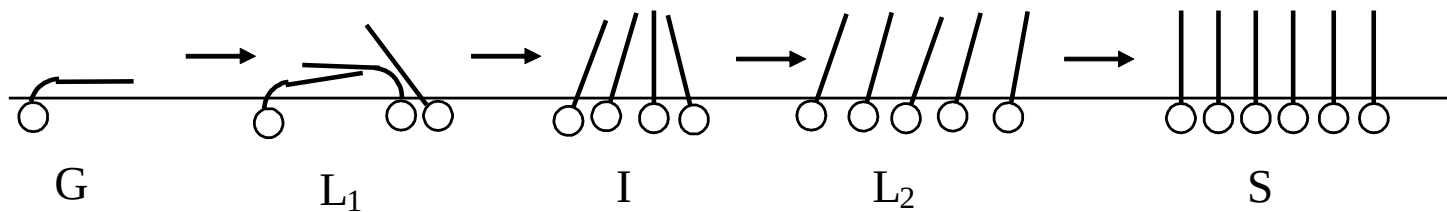
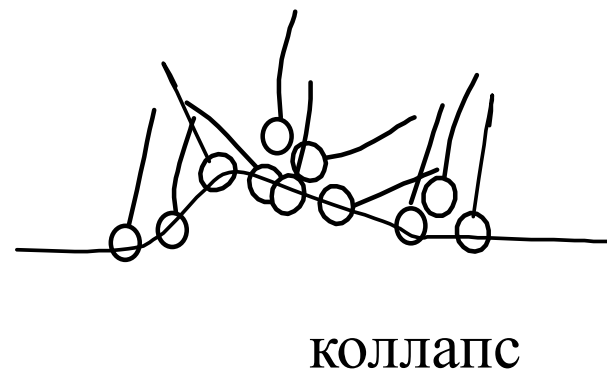
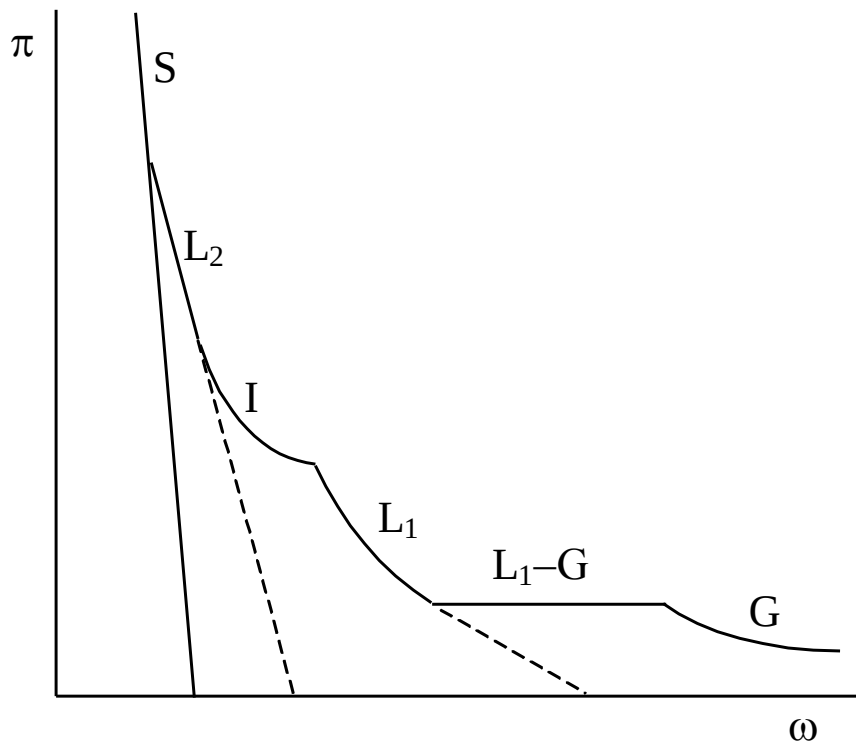


Langmuir-Pockels Waage (heute)



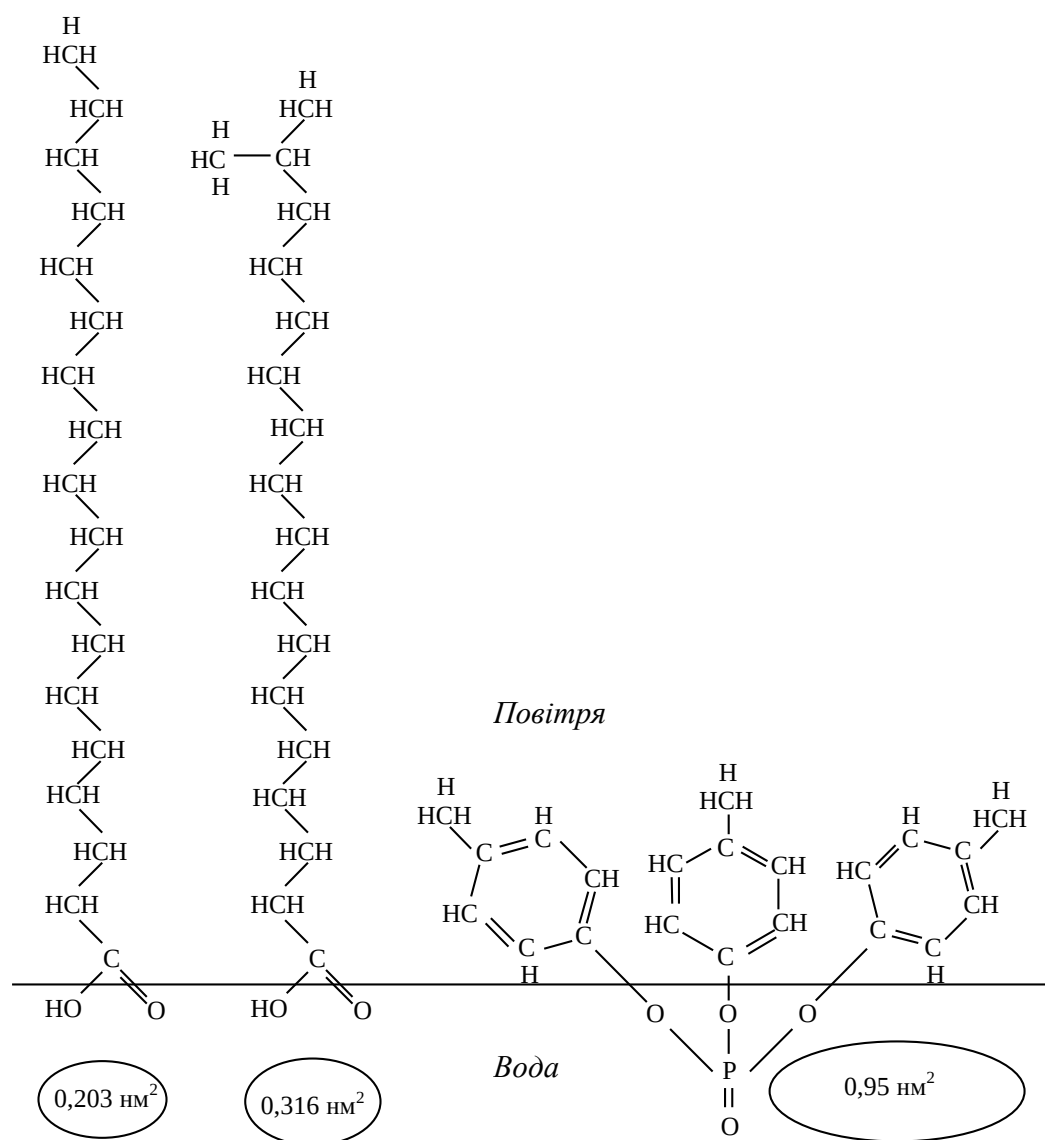
$$\left(\pi + \frac{a}{A^2} \right) (A - b) = kT,$$

Классификация и свойства пленок нерастворимых веществ

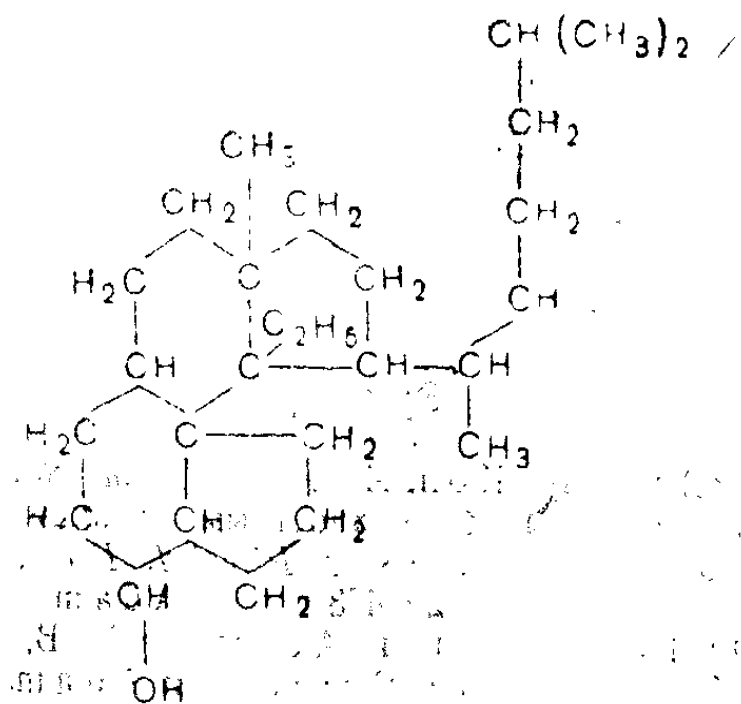


Значение молекулярных площадок на поверхности воды

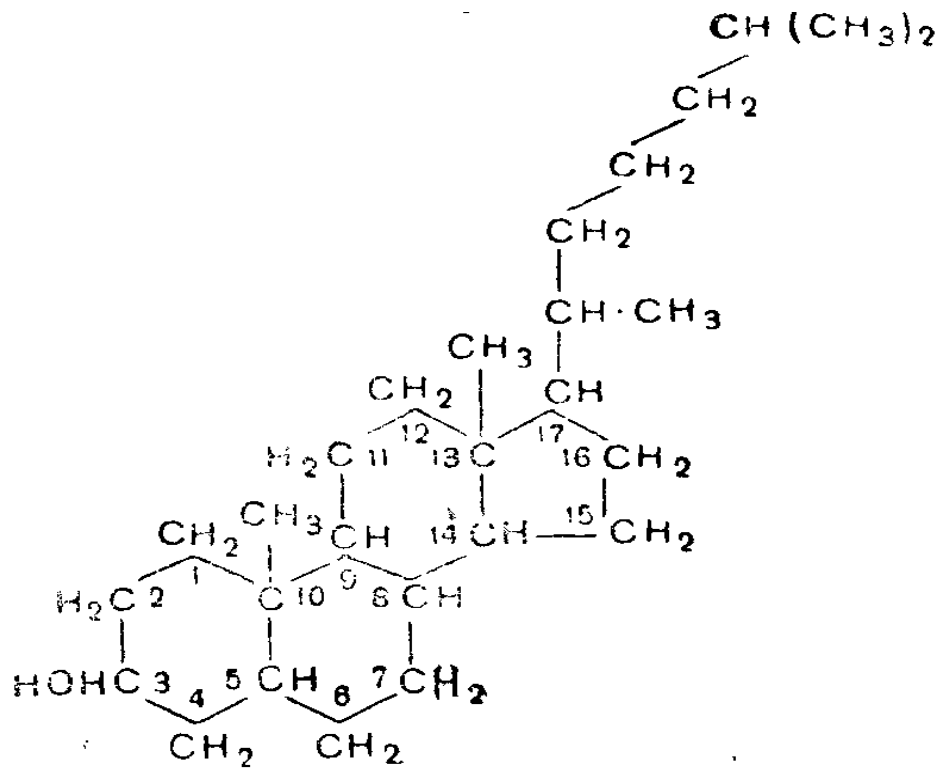
ПАВ	$s_M, \text{нм}^2$
Стеариновая кислота	0.203
Изостеариновая кислота	0.316
Три- <i>n</i> -крезилфосфат	0.95
Додецилсульфат натрия	0.52
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$	0.64
Фосфолипиды	от 0.4 до 1.0
Белки (сывороточный, бычий альбумин, α -химотрипсин)	$\cong 10$



стеариновая и изостеариновая кислоты и три-п-крезилфосфат

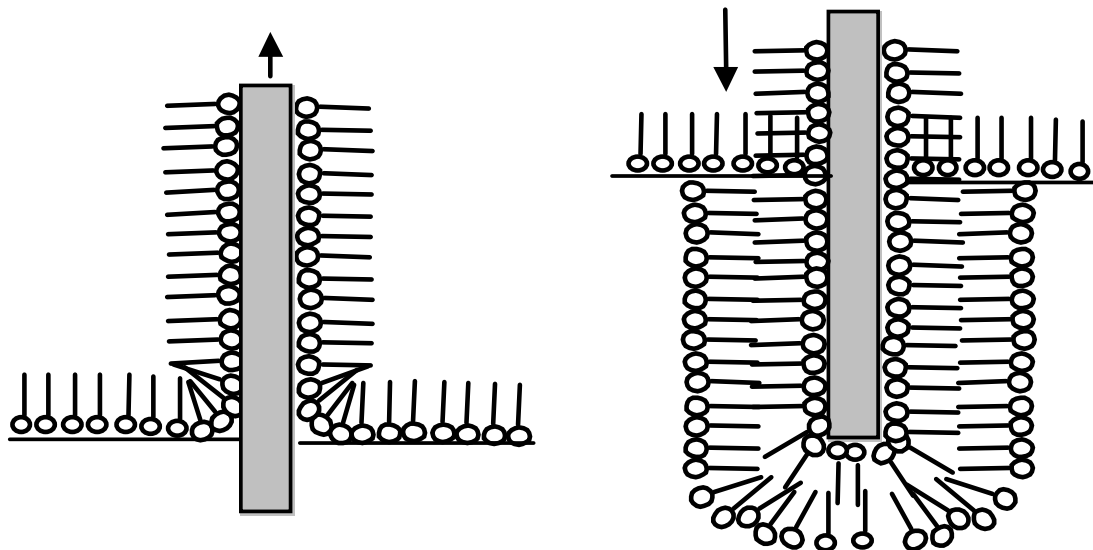


Холестанол (старая формула)



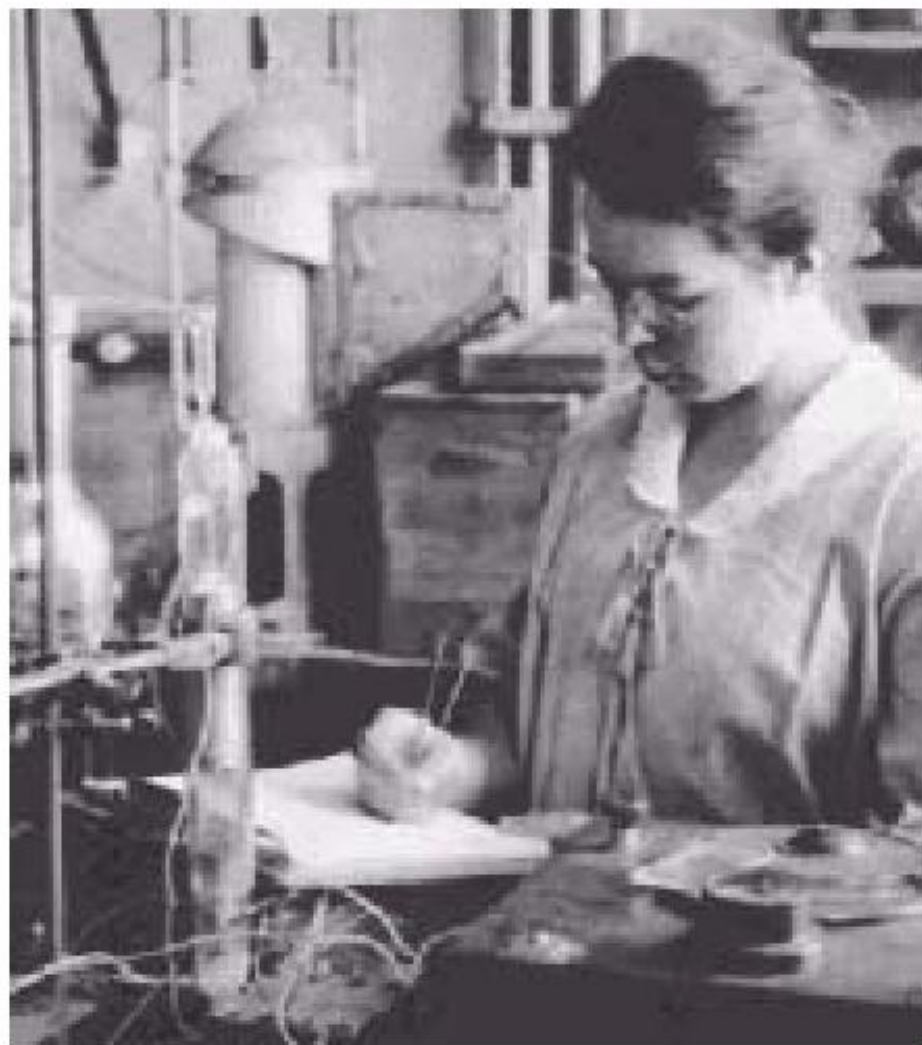
Холестанол (новая формула)

Пленки Ленгмюра–Блоджетт





Irving Langmuir



Katharine Burr Blodgett



Katharine Burr Blodgett

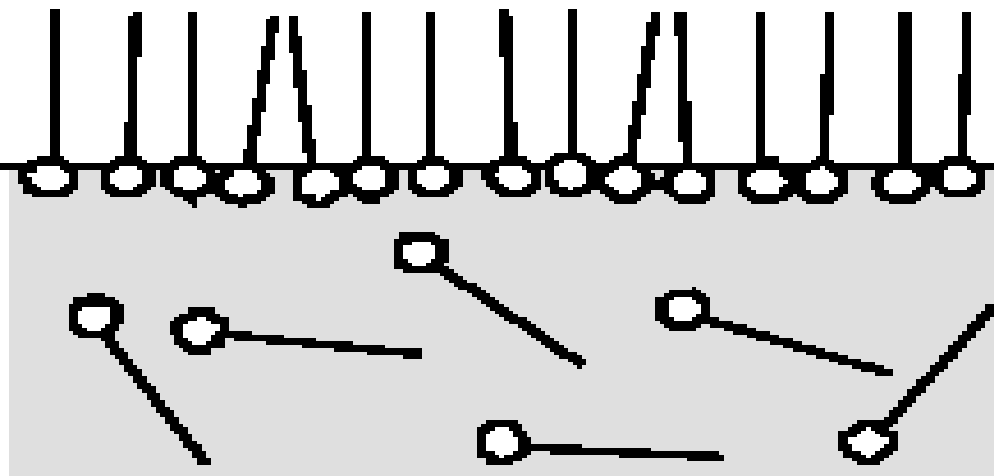


Katharine Burr Blodgett

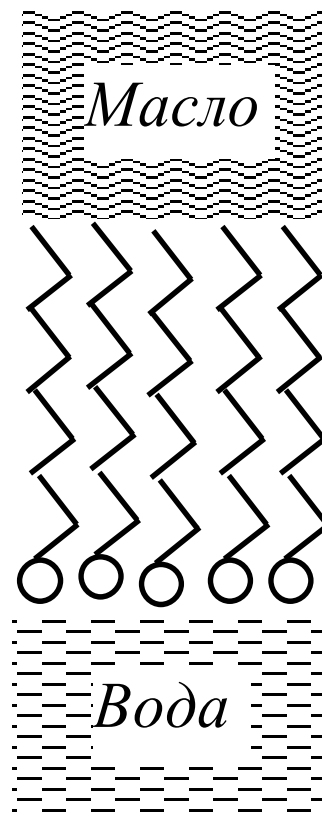


Agnes Pockels

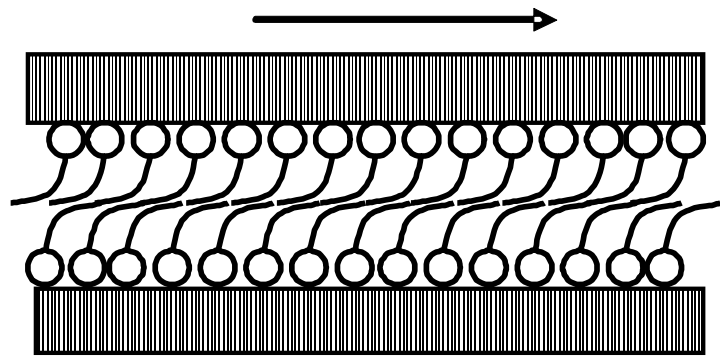
Защита водоёмов от испарения



Ориентация молекул ПАВ на границе вода – масло



Роль масел в предотвращении трения двух твердых поверхностей



n-Толуидин:

на границе раздела вода – воздух: $s_M = 0.254 \text{ нм}^2$,

на границе раздела вода – гексан: $s_M = 0.262 \text{ нм}^2$,

на границе раздела вода – бензол: $s_M = 0.258 \text{ нм}^2$.

