

сферу влияния других ионов, движутся с большими скоростями по всему объему кристалла. Эти «свободные» электроны и обеспечивают высокую электропроводность металлов; их подвижность является также причиной большой теплопроводности металлов.

Даже при плотной упаковке положительных ионов металла, что имеет место в кристаллах меди, серебра, притяжение между электронами и ионами преобладает над отталкиванием ионов, так как траектории электронов близко охватывают ионы.

При абсолютном нуле температуры сохраняется быстрое движение электронов в металле, как это имеет место и для движения электронов по их невозмущенным орбитам в атомах. Благодаря быстрому движению электронов плотность отрицательного заряда между ионами металла в среднем по времени оказывается примерно одинаковой для всего не занятого ионами объема металла; решетка ионов погружена в «размазанное» отрицательное электричество, которое стремится сгуститься вокруг ионов и вследствие этого тесно стягивает ионы. В итоге обеспечивается большая энергия связи — порядка 30—60 ккал на 1 г-атом для относительно легкоплавких металлов и порядка 100—200 ккал для тугоплавких (это видно из таблицы теплот сублимации, приведенной на стр. 504).

§ 131. Адсорбция

Явление *адсорбции* ¹⁾ заключается (в наиболее характерном случае) в том, что если твердое тело окружено газовой средой, то на его поверхности образуется тончайший слой уплотненного газа, как бы прилипающий к телу. Если тело имеет много мелких пор (пример: древесный уголь) или представляет собой тонкий порошок, то количество «адсорбируемого» газа на единицу массы тела может быть очень велико. Так, самшитовый уголь поглощает объем аммиака, в 90 раз превышающий его собственный объем; он поглощает 55 объемов сероводорода и 9 объемов кислорода. Свежеприготовленный кизилевый уголь (применяемый для приготовления пороха), будучи растерт в порошок, часто сам собой воспламеняется. Причиной здесь является то, что при адсорбции углем кислорода молекулярные силы притяжения совершают работу; при этом имеет место переход потенциальной энергии в кинетическую молекулярную энергию, что сопровождается повышением температуры, достаточным для воспламенения ²⁾.

Способностью свежеприготовленного порошкообразного угля сильно адсорбировать газы пользуются в вакуумной технике для удаления последних остатков воздуха из пустотных приборов.

¹⁾ От латинских слов *ad* — к и *sorbeo* — поглощаю.

²⁾ Подобным образом объясняется самовозгорание некоторых мелкораспыленных веществ, например мучной пыли, если большое количество ее взвешено в воздухе (такие случаи бывали на больших мельницах).

Адсорбционная способность древесного угля сильно возрастает при особой его обработке, например сильном обжиге в присутствии водяного пара; такой уголь называется «активированным»; он применяется как в технике, так и в военном деле — для приготовления противогазов, созданных в годы первой мировой войны акад. Николаем Дмитриевичем Зелинским. Изучение адсорбции газов и паров активированными углями и методов активизации угля проводилось многими учеными (А. Титовым, Мак-Беном и др.); с наибольшей полнотой и тщательностью эти исследования были проведены акад. М. М. Дубининым.

Уголь способен также адсорбировать жидкие и растворенные вещества. Так, фильтруя жидкости через порошок древесного угля (или взбалтывая с ним), можно удалять из них органические краски, например индиго, лакмус. Органические вещества, растворенные в питьевой воде, также адсорбируются древесным углем, но он скоро теряет свою активность.

Для объяснения адсорбции было предложено несколько теорий (Ленгмюром, Эйкенем, Б. В. Ильиным, Полани). Одна из этих теорий, развитая Ленгмюром и проф. Борисом Владимировичем Ильиным, заключается в следующем.

Подобно тому как и у жидкости, у твердого тела ряды частиц, лежащих на самой поверхности, находятся в особом состоянии вследствие того, что они с одной стороны не имеют соседей. Каждый положительный электрический заряд, входящий в состав какого-нибудь атома, является источником силовых линий, а каждый отрицательный — «стоком» этих линий. Силовая линия, имеющая один свой конец на атоме, расположенном внутри тела, непременно имеет другой конец на каком-нибудь из соседних атомов. Но у атомов, лежащих на поверхности, дело обстоит иначе: здесь некоторые силовые линии оказываются «ненасыщенными», т. е. их второй конец не примыкает ни к какому атому данного тела. Такие силовые линии являются как бы удочками, при помощи которых тело улавливает из окружающей газовой среды отдельные молекулы (из которых каждая обладает положительными и отрицательными электрическими зарядами) и притягивает их к себе, устанавливая их так, чтобы к заряду, лежащему на поверхности, непосредственно примыкал противоположный ему заряд притянутой молекулы.

На рис. 263 схематически показан адсорбированный слой газа на поверхности твердого тела. Эта поверхность показана штриховкой; знаками $+$ и $-$ показаны заряды атомов, лежащих на поверхности. Газовые молекулы для простоты рассматриваются как «диполи», т. е. каждой молекуле приписывается только два заряда, или «полюса».

Притягивая газовые молекулы к поверхности твердого тела, электрические силы совершают работу; в результате в системе выделяется эквивалентное количество теплоты. Это — так называемая

теплота адсорбции. Эта теплота довольно значительна: она составляет несколько тысяч калорий на каждый моль адсорбированного газа.

На основе только что указанных электростатических представлений В. В. Тарасов вывел формулу, связывающую мольную теплоту адсорбции с диэлектрической постоянной адсорбируемого газа. Оказывается, что с увеличением одной из этих величин увеличивается и другая. Опыт подтверждает такую зависимость.

Когда твердое тело достаточно долгое время находится в атмосфере газа, то между адсорбированным и свободным газом устанавливается статистическое (подвижное) равновесие. Количество газа Γ , адсорбированного каждым квадратным сантиметром истинной поверхности адсорбента, зависит от температуры и давления. При увеличении

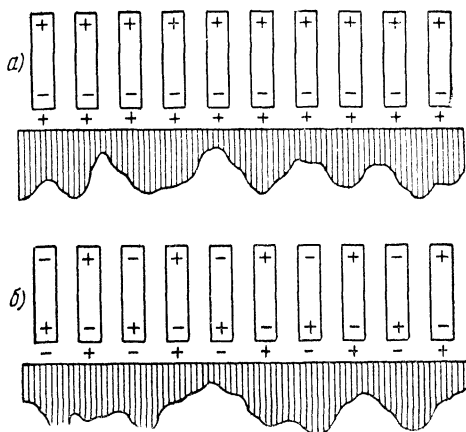


Рис. 263. Адсорбция слоя газа на поверхности твердого тела: а — заряды атомов, лежащих на поверхности, одноименны; б — заряды того и другого знака чередуются.

давления количество адсорбированного газа возрастает (однако оно возрастает медленнее, чем это следовало бы по закону Генри); при повышении температуры количество адсорбированного газа быстро убывает (рис. 264).

Зависимость адсорбции от давления газа приближенно подчиняется формуле Ленгмюра («изотерма адсорбции»):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{p}{p + b}. \quad (13)$$

Из этой формулы следует, что при малых давлениях $p \ll b$ оправдывается закон Генри $\Gamma = \frac{\Gamma_{\infty}}{b} p$,

при больших же давлениях $p \gg b$ достигается некоторый предел адсорбции $\Gamma = \Gamma_{\infty} = \text{const}$.

Зная количество газа Γ , адсорбированного 1 см^2 , можно определить истинную поверхность адсорбента. Таким образом найдено,

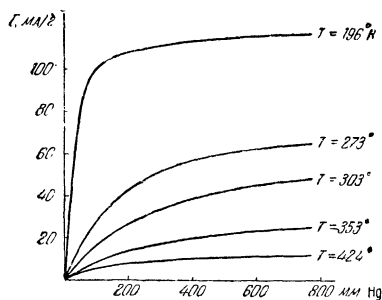


Рис. 264. Изотермы адсорбции углекислоты на угле.

что 1 г угля (применяемого в технике для целей адсорбции) благодаря большой пористости имеет истинную поверхность, равную примерно 10^5 см^2 .

Теория Полани предусматривает возможность ожижения адсорбированного газа в микроскопических порах твердого тела, где (как в капиллярах, стенки которых смачиваются жидкостью) давление насыщенного пара должно иметь тем меньшую величину, чем меньше диаметр пор (§ 118). Указанная *капиллярная конденсация* хотя и является возможной (при температурах ниже критической), но при давлениях в газовой фазе, далеких от насыщения, она является, по-видимому, незначительной.

Лондон (основываясь на волновой механике) показал, что адсорбционный потенциал, характеризующий силы, притягивающие газовые молекулы к поверхности твердого тела, и определяющий величину теплоты адсорбции, убывает обратно пропорционально третьей степени расстояния от поверхности твердого тела и мало зависит от температуры.

Адсорбции газов посвящено большое число научных исследований, тем не менее до сих пор нет полной ясности в одной из главных проблем этой области: в явлениях адсорбции как средства катализа (катализ — это ускорение химических реакций, имеющее громадное практическое значение для промышленности).

При погружении твердых тел в раствор на поверхности твердого тела обычно происходит адсорбция растворенных веществ, что широко используется в различных химико-технологических процессах. Например, посредством особой обработки готовят уголь, адсорбирующий кислоты и не адсорбирующий щелочи, а также готовят и такой уголь, который адсорбирует только щелочи. Адсорбция растворенных веществ пористыми и мелкозернистыми телами в теоретическом отношении важна для понимания разнообразных явлений, составляющих предмет изучения особой научной дисциплины — физико-химии дисперсных систем.
