

problemy agrofizyki

POLSKA AKADEMIA NAUK · ZAKŁAD AGROFIZYKI



Ossolineum

zeszyt 37

rok 1982

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
ZAKŁAD AGROFIZYKI W LUBLINIE

PROBLEMY AGROFIZYKI 37

PIOTR STASZCZUK, ANDRZEJ WAKSMUNDZKI

WŁASNOŚCI WARSTEWK HYDRATACYJNYCH NA POWIERZCHNI CIAŁ STAŁYCH

WROCŁAW · WARSZAWA · KRAKÓW · GDAŃSK · ŁÓDŹ
ZAKŁAD NARODOWY IMIENIA OSSOLIŃSKICH
WYDAWNICTWO POLSKIEJ AKADEMII NAUK

1982

Komitet redakcyjny

prof. dr JAN GLIŃSKI (redaktor naczelny)

prof. dr IGNACY DECHNIK, doc. dr BOGUSŁAW SZOT

Redaktor Wydawnictwa Marzena Pawłowska-Chachaj

Redaktor techniczny Elżbieta Garncarzyk

© Copyright by Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1982.

Printed in Poland

ISBN 83-04-01144-1

PL ISSN 0137-6586

Zakład Narodowy im. Ossolińskich — Wydawnictwo. Wrocław 1982.

Nakład: 380 egz. Objętość: ark. wyd. 4,30, ark. druk. 5,13. Papier

offsetowy kl. V, 70 g, 61 x 86. Oddano do drukarni 28 I 1982.

Druk ukończono w marcu 1982. Wrocławska Drukarnia Naukowa.

Zam. 2019/82 — H-9. Cena zł 27.—

WPROWADZENIE

Oddziaływanie wody z powierzchnią ciał stałych oraz struktura i inne własności wody zaadsorbowanej zwracają uwagę wielu specjalistów różnych dziedzin nauki. Zainteresowanie tymi zagadnieniami spowodowane jest istotną rolą wody w kształtowaniu własności układów, z którymi jest związana oraz z jej specyficznymi własnościami w warstwie przypowierzchniowej /47, 135, 162/. Warstewki adsorpcyjne wody odgrywają bowiem bardzo ważną rolę w wielu procesach. Poznanie mechanizmu adsorpcji wody i własności warstewek hydratacyjnych jest ważnym problemem w szeregu działach chemii fizycznej i koloidalnej. Zagadnienia dotyczące zwilżalności, przepływów kapilarnych, flotacji, stabilności układów zdyspergowanych itp., są ściśle związane z poznaniem natury oddziaływań cząsteczek wody z powierzchnią ciała zdyspergowanego.

Z tymi zagadnieniami wiążą się ważne techniczne problemy, takie jak: krzepnięcie, wytrzymałość materiałów, ich kurczenie się i pęcznienie. Złożone procesy heterogeniczne zachodzące w układach zdyspergowanych związane są również z procesem adsorpcji wody na powierzchni.

Poznanie mechanizmu adsorpcji wody jest bardzo ważne w katalizie heterogenicznej. Wiadomo jest, że adsorpcja znikomych ilości wody na powierzchni katalizatora uaktywnia szereg reakcji katalitycznych; i na odwrót - w innych układach jest silną trucizną hamującą procesy katalityczne.

Warto również wspomnieć o znaczeniu tego typu badań w procesach katalizy enzymatycznej. Woda adsorpcyjna odgrywa ważną rolę w rozwoju żywych organizmów. Biolodzy, biofizycy i biochemicy zwracają obecnie dużą uwagę w badaniach układów biologicznych na własności wody związanej.

Zagadnienia mechanizmu adsorpcji wody na powierzchniach niektórych ciał stałych interesują także fizyków i technologów zajmujących się wytwa-

rzaniem elementów półprzewodnikowych. Okazuje się, że adsorpcja atmosferycznej pary wodnej prowadzi do dużych zmian parametrów elektrycznych różnych układów półprzewodnikowych. Opracowanie metody ochrony i stabilizacji powierzchni elementów makroelektroniki opiera się na badaniach adsorpcji wody na powierzchni minerałów półprzewodnikowych /68/.

Bardzo interesujące badania własności wody związanej z powierzchnią minerałów prowadzone są w gleboznawstwie i geologii inżynierskiej oraz w badaniach układów zamrożonych /137, 145/. Obecność wody związanej w minerałach ilastych warunkuje ich własności, takie jak: plastyczność, pęcznienie i lepkość. Wytrzymałość mechaniczna tych minerałów zależy także m.in. od tego, jaki rodzaj wody w nich występuje /46/.

Badania własności warstewek hydratacyjnych mogą być pomocne do wyjaśnienia pewnych zjawisk zachodzących w chromatografii oraz w adsorpcji. Powtarzalność wyników jest osiągana wówczas, gdy jest znana i ustalona ilość wody w adsorbencie. Cząsteczki wody blokują bowiem centra aktywne na powierzchni adsorbentów stanowiących wypełnienie kolumn chromatograficznych i obniżają własności adsorpcyjne nośników /138/.

Bliższe poznanie własności wody związanej ma również duże znaczenie w takich zjawiskach, jak np.: adhezja, utlenianie, reakcje w pobliżu elektrod oraz w procesach uzysku ropy naftowej z otworów wiertniczych, niszczenia dróg i budowli, infiltracji wód przez gleby itp.

Wszystkie poznane zagadnienia przedstawiają tylko różne aspekty ogólnego problemu - poznania mechanizmu procesów adsorpcji wody zachodzących na granicach faz. Jednak rozwiązanie tych problemów w przypadku tak złożonego układu heterogenicznego, jakim jest układ dyspersyjny z wodą, jest zadaniem trudnym i skomplikowanym. Mimo stosowania nowoczesnych technik pomiarowych /157, 158/ takich, jak: elipsometria, termiczna analiza różnicowa, spektrometria NMR, chromatografia, metody laserowej spektroskopii itp., własności fizykochemiczne warstewek hydratacyjnych na powierzchni, zwłaszcza mono- i polimolekularnych, nie zostały do tej pory całkowicie poznane. Intensywnie rozwijające się tego typu badania za pomocą trudnych i bardzo subtelnych metod pomiarowych prowadzą często do zaskakujących rezultatów, które odkrywają nowe zjawiska o ważnym znaczeniu teoretycznym i praktycznym. Tylko kompleksowe zastosowanie badawczych

metod fizycznych, fizykochemicznych i elektrochemicznych może doprowadzić do wyjaśnienia tych ważnych, z naukowego i technicznego punktu widzenia, problemów podstawowych.

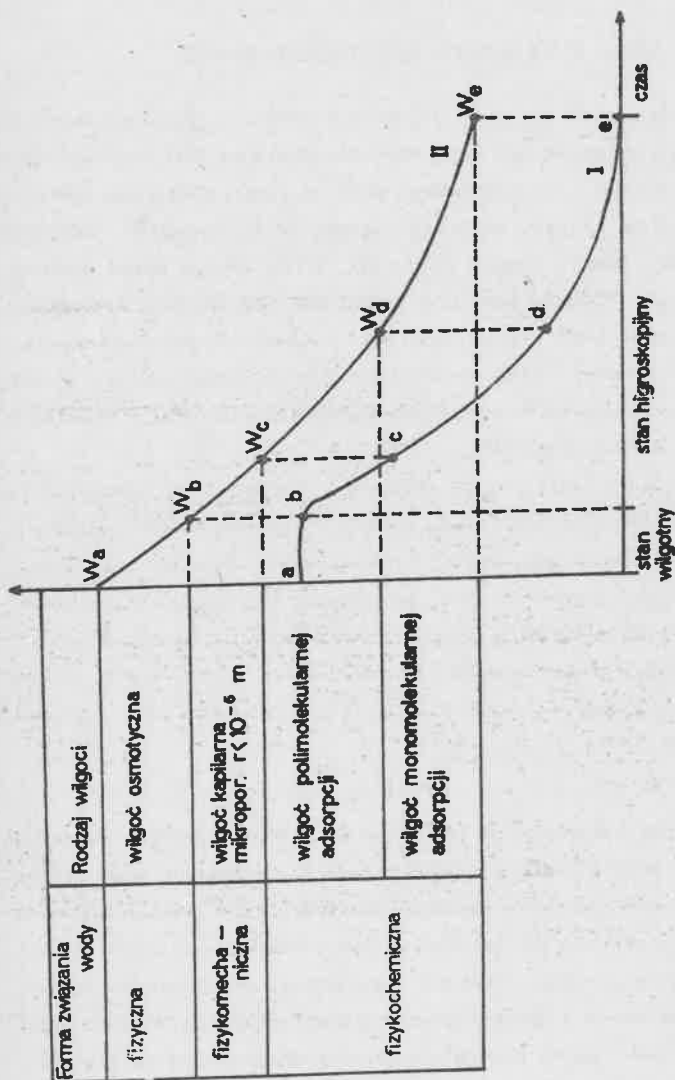
WODA W UKŁADACH ZDYSPERGOWANYCH

Wilgotnością nazywa się zawartość wody w układzie zdyspergowanym i rozumie się masę wody znajdującą się w minerale, która nie jest związana z nim wiązaniami chemicznymi. Do wydzielenia wody związanej chemicznie potrzebny jest większy nakład energii, ponieważ wiązania te są silniejsze. Jednak na podstawie jedynie energii wiązań trudno jest ściśle sklasyfikować wodę zawartą w minerale. Podczas pomiarów zawartości wody istnieje niebezpieczeństwo zaliczenia wody krystalicznej jako wilgotności, ponieważ nawet czysto fizyczne metody, jak np. metody suszarkowe, mogą podczas oddzielania wody spowodować częściowy rozkład grup OH minerału, z wydzielaniem wody lub wody hydratacyjnej.

W zależności od ilości energii zużytej na wiązanie wody można rozróżnić następujące rodzaje wody [120]: woda objętościowa, woda związana fizycznie i fizykochemicznie, woda związana fizykochemicznie oraz woda związana chemicznie z powierzchnią. Na rysunku 1 przedstawiono podział wody w układach dyspersyjnych oraz kinetykę procesu suszenia. Krzywa I przedstawia różnicę temperatury próbki i otoczenia, krzywa zaś II zmianę ciężaru próbki w czasie.

Woda objętościowa

Jej cząsteczki położone poza zasięgiem sił powierzchniowych są najsłabiej związane z powierzchnią minerałów. Woda ta nazywa się wodą objętościową (wolną), ponieważ ma w zasadzie własności wody zwykłej, na którą powierzchnia minerału nie ma żadnego wpływu. Woda ta dostaje się na powierzchnię wskutek zanurzenia lub też z powietrza, skraplając się na powierzchni. Znajduje się w pustych przestrzeniach międzyziarnowych, porach lub na stykach cząstek minerału w pewnej odległości od powierzchni. Siła jej wiązania zależy od rozmiarów zajętych przez nią przestrzeni. Woda objętościowa przenika do wnętrza minerału makro- i mikroporami oraz



Rys. 1. Rodzaje wody w układach dyspersyjnych i kinetyka procesu suszenia /120/; I-różnica temperatury substancji i otoczenia; II-zmiana ciężaru substancji w czasie suszenia

kapilarami wskutek działania sił kapilarnych, procesów dyfuzji i w niektórych przypadkach pod wpływem siły ciężkości. Woda objętościowa powstaje w procesie kondensacji kapilarnej nasyconej pary wodnej, znajdującej się w mikroporach.

Woda związana fizycznie i fizykomechanicznie

Występują w tym przypadku dwa rodzaje wiązań: osmotyczne i kapilarne. Wiązania osmotyczne i kapilarne wiążą jedynie wodę w kapilarach, która zachowuje jeszcze własności wody objętościowej, ale jednocześnie znajduje się pod wpływem działania sił kapilarnych zależnych od wymiaru tychże kapilar. Ciśnienie kapilarne wzrasta ze zmniejszeniem się średnicy kapilar. Dla przykładu można podać, że dla średnic równych $1\text{ }\mu\text{m}$ ciśnienie to wynosi $2,9\text{ kG/m}^2$, a dla średnic $0,01\text{ }\mu\text{m}$ - już 290 kG/m^2 .

Woda związana fizykochemicznie z powierzchnią

Należy tu woda zaadsorbowana w postaci warstewki mono- i polimolekularnej na powierzchniach zewnętrznych i wewnętrznych (międzypakietowych) minerałów. Adsorpcja jej jest wynikiem działania sił międzycząsteczkowych van der Waalsa, wiązań mostka wodorowego oraz sił wynikających z orientacji dipoli, indukowania i sił dyspersji. W takich przypadkach występuje wzajemne oddziaływanie cząsteczek wody i powierzchni minerału lub adsorbenta o rozwiniętej powierzchni z drobiną wody. Woda zaadsorbowana stanowi pierwszą zewnętrzną warstewkę przylegającą do ścian kapilar i krawędzi cząstek minerałów. Energia adsorpcji wody jest prawie o rząd wielkości mniejsza od energii wiązań chemicznych. Dlatego też charakteryzuje się ona dużym momentem dipolowym na jednostkę powierzchni cząsteczki i jest silnie adsorbowana na powierzchni substancji polarnych.

Woda związana chemicznie

Jest to część wody najsilniej związana z powierzchnią ciał stałych. Podobnie silne wiązania występują w przypadku rozpuszczenia pewnych składników minerału w wodzie. Do tej grupy należy woda krystalizacyjna oraz woda hydratacyjna związana w inny sposób, np. wiązaniem koordynacyjnym w postaci grup hydroksylowych OH lub w innej formie (asocjaty).

Jak obecnie wiadomo, woda związana fizykochemicznie różni się od wody objętościowej, wykazując odmienne własności i z tego względu zwraca ostatnio uwagę wielu badaczy.

W następnych rozdziałach przedstawiono w sposób zwięzły wybrane zagadnienia dotyczące obecnego stanu badań nad strukturą, kinetyką powstawania i własnościami warstewek hydratacyjnych na powierzchniach ciał stałych.

Struktura wody objętościowej

Woda jest związkiem bardzo rozpowszechnionym i odgrywającym niezmiernie ważną rolę w przyrodzie, dzięki zdolności rozpuszczania wielu różnych substancji i posiadaniu specyficznych własności fizykochemicznych. Omówimy pokrótce najbardziej znane struktury wody objętościowej.

Spektralne pomiary pochłaniania światła w podczerwieni, widm Ramana oraz doświadczeń nad rozproszeniem promieniowania rentgenowskiego wykazują, że w ciekłej wodzie występują duże skupiska cząstek o charakterze polimerów-asocjatów. Występowanie monocząsteczek wody jest w temperaturze pokojowej znikome. Każdą pojedynczą cząsteczkę wody otacza średnio 4-5 molekuł wody. Na tej podstawie Bernal i Fowler [21] sformułowali wniosek, że w ciekłej wodzie występuje struktura podobna do tetraedrycznej struktury lodu, przy czym długość wiązania $O \cdots H \cdots O$ jest większa. Orientacja cząsteczek wody jest więc nieprzypadkowa. Cząsteczki wody zasocjowanej nie mają możliwości swobodnego obrotu, ulegają jedynie drganiom o niewielkich amplitudach. Zatem wodę można uważać za szczególnego rodzaju ciecz zasocjowaną, w której asocjacja odbywa się w całej objętości, tworząc sieć trójwymiarową o kilku różnych konfiguracjach. Współistniejącym konfiguracjom odpowiadają charakterystyczne wartości energii swobodnej, objętości molekuł itp. W wyniku zmian temperatury następują zmiany względnej liczby cząsteczek zasocjowanych w każdej konfiguracji, które wywołują wyjątkowe własności wody.

Powstało wiele teorii struktur ciekłej wody, przy czym większość wychodzi z założenia, że woda jest mieszaniną pewnych struktur trójwymiarowych. Istnieją również teorie struktur ciągłych i struktur specyficznych wody objętościowej, które dają duże możliwości dla stworzenia precyzyjnych

modeli termodynamiki statystycznej, jak np. modele: zmiennych grup cząsteczek /54/, luk w węzłach sieci /51/, zniekształconego wiązania /67/ i hydratów wody /34/. Proponowano również wiele innych modeli ciekłej wody /30, 32, 55, 56, 128/, które nie ujmują jednak w sposób zadowalający wszystkich własności molekularnych wody objętościowej. Modele struktury wody ciekłej są w wielu wypadkach sprzeczne z sobą, chociaż mogą wytłumaczyć wiele charakterystycznych własności wody. Z tego też względu problem struktury ciekłej wody należy uważać za jeszcze nierozwiązany i znajdujący się w stadium badań.

Własności wody związanej fizykochemicznie

Pod wpływem pola aktywnych centrów powierzchni, najbliżej nich zaadsorbowane molekuly wody winny znajdować się w stanie zorientowanym, ruch translacyjny molekuł wody jest wtedy naruszony. Stąd stan molekuł wody przypowierzchniowej zależeć będzie od ich odległości od powierzchni, a także od rozłożenia aktywnych centrów na powierzchni ciała stałego. W związku z tym tzw. woda związana będzie posiadać inne własności niż woda objętościowa. Stwierdzono doświadczalnie różnice wielu własności wody związanej.

Różnice we własnościach wody związanej i objętościowej były rozpatrzone w pracach Grima /57/, Drost-Hansena /43/, Dieriągina /38/, Czuraiewa /118/ i wielu innych /137, 145, 162/.

Różnice we własnościach wody związanej i objętościowej są niewątpliwie wynikiem zmiany energii aktywacji molekuł wody w polu sił powierzchniowych, którą określa się jako:

$$E_{\text{akt}} = E + \zeta, \quad (1)$$

gdzie:

- E_{akt} - energia aktywacji, czyli energia, którą musi posiadać cząsteczka wody, aby mogła przemieścić się z jednego położenia równowagi w drugie,
- E - wielkość bariery energii potencjalnej, odpowiadającej kolejnym równowagowym położeniom cząsteczek wody w fazie objętościowej,

ξ - zmiana wielkości bariery energii potencjalnej, odpowiadającej kolejnym stanom równowagowego ułożenia cząsteczek wody pod wpływem centrów aktywnych powierzchni ciała stałego; jej wielkość może być dodatnia lub ujemna w zależności od charakteru centrów aktywnych.

Stan molekuł wody związanej w układach dyspersyjnych wyraża równanie [45]:

$$J = J_0 \exp \left(- \frac{E_{\text{akt}} \pm \Delta E \pm \xi}{RT} \right), \quad (2)$$

gdzie:

- J_0 - częstotliwość drgań molekuł wody w położeniu równowagi,
- J - częstotliwość drgań molekuł wody zaadsorbowanych na powierzchni,
- ΔE - zmiana bariery energii potencjalnej, rozdzielającej sąsiednie położenia równowagi, spowodowana obecnością jonów w wodzie.

Wpływ własności powierzchni ciała stałego na niejednorodność energetyczną drobin wody związanej

W wodzie objętościowej wszystkie molekuły są w zasadzie w stanie energetycznie jednorodnym, a mianowicie ich ruchliwość i oddziaływania z sąsiednimi molekułami zachodzą w przybliżeniu z jednakowymi siłami. Natomiast molekuły wody związanej w minerałach zachowują się inaczej i charakteryzują się energetyczną niejednorodnością.

Energetyczna niejednorodność drobin wody związanej jest wynikiem wpływu centrów aktywnych cząstek minerałów na ruch translacyjny zorientowanych molekuł wody znajdujących się w pobliżu powierzchni. Zmieniają się przy tym wielkości barier energii potencjalnych rozdzielających sąsiednie położenia równowagi molekuł wody, jak również ruchliwość molekuł i charakter oddziaływania ich z sąsiadami. Intensywność wpływu orientującego zależy od odległości molekuł wody od aktywnych centrów powierzchni i zmienia się w miarę oddalania się od nich.

Wpływ aktywnych centrów powierzchni na bliższe im molekuły wody można upodobnić do wpływu pola magnetycznego na molekuły wody [100]. Pod

wpływem zewnętrznego pola magnetycznego zachodzi precesja larmorowska oddzielnych otoczek i polaryzacja powłok elektronowych w molekułach wody, z których ostatnie uzyskują moment magnetyczny, skierowany antyrównolegle do pola zewnętrznego. Prowadzi to do zmiany energii wiązań wodorowych, które prawdopodobnie zginają się i częściowo rozrywają, co z kolei powoduje zmianę wzajemnego położenia i ruchliwości molekuł wody, a tym samym sprawia naruszenie struktury wody.

W przypadku minerałów przejawiających siły dyspersyjne (minerały hydrofobowe o niewielkiej powierzchni właściwej), trudny jest do uchwycenia wpływ powierzchni na molekuły wody. Z tego względu większość przeprowadzonych dotychczas badań wykonano na minerałach polarnych o dużej powierzchni właściwej, m.in. na minerałach glebowych. W minerałach o dużej powierzchni właściwej, znaczna część wody znajduje się pod wpływem sił powierzchniowych cząstek minerałów i dlatego wykazuje odmienne właściwości od wody objętościowej.

Energetyczną niejednorodność drobin wody związanej w minerałach dyspersyjnych potwierdzają badania:

1. Fazowego składu wody w układach zamrożonych [2, 11/;
2. Migracji (przemieszczania) niezamrożonej wody pod wpływem sił elektroosmozy [6, 9/.

Energetyczna niejednorodność wody w pobliżu aktywnych centrów powierzchni jest uzależniona od rodzaju tych centrów. Badania Matjasza i współpracowników [93/ metodą magnetycznego rezonansu jądrowego wykazały, że w pobliżu powierzchni zeolitów ruch translacyjny molekuł wody zależy od rodzaju kationów wymiennych na ich powierzchni, a więc także od rodzaju centrów aktywnych powierzchni.

Również badania [143/ wykonane za pomocą metody MNR na montmorillonitach wykazały korelację pomiędzy ilością wody zaadsorbowanej a ruchliwością jej cząsteczek.

WSPÓŁCZESNY STAN BADAŃ NAD HYDRATACJĄ I DEHYDRATACJĄ POWIERZCHNI CIAŁ STAŁYCH

Zjawisko hydratacji powierzchni ciał stałych

Zjawisko hydratacji powierzchni ciał stałych jest szczególnym przypadkiem zwilżalności, w którym bierze udział woda. Proces ten można traktować jako proces polimolekularnej adsorpcji cząsteczek wody kontaktujących się całą masą z powierzchnią ciała stałego.

Hydratacja powierzchni minerałów ma dużo wspólnych cech z hydratacją swobodnych jonów względnie cząsteczek substancji rozpuszczonych w wodzie, z tym jednak, że istnieje pewna specyficzna dla powierzchni odrębność. Odrębność ta polega na tym, że dipole wody oddziałują z wszystkich stron z cząsteczką (jonem) rozpuszczoną, podczas gdy na powierzchni cząsteczki (jonu) pozostają jedną stroną zwrócone z cząsteczkami (jonami) tworzącymi siatkę krystaliczną ciała stałego i są dostępne dla dipoli wody tylko od strony odsłoniętej.

Mechanizm hydratacji powierzchni polega na przyciąganiu cząsteczek wody przez składniki powierzchni ciała stałego. Stopień hydratacji zależy zatem będzie od rodzaju i wielkości sił przejawianych przez powierzchnię, struktury fizycznej powierzchni, gęstości siatki krystalicznej i obecności na powierzchni warstewek adsorpcyjnych. Na czystych powierzchniach ciał stałych siły przejawiane przez cząsteczki ciała stałego zależą przede wszystkim od tego, z czego zbudowana jest siatka krystaliczna, czy jest ona atomowa, cząsteczkowa, czy też jonowa i od tego, jaką strukturę krystaliczną wykazuje elementarna komórka krystaliczna oraz, jak te komórki są przestrzennie zorientowane na powierzchni ciała stałego. Wielkość sił oddziaływania dipoli z powierzchnią i między sobą decydować będzie o grubości warstewki hydratacyjnej, jej własnościach i stopniu hydratacji powierzchni.

Minerały o atomowych sieciach przejawiają siły van der Waalsa typu dyspersyjnego i słabo oddziałują z dipolami wody, ulegając tym samym tylko słabej hydratacji. Własności takie wykazują siarka, grafit, molibdenit i talk, odznaczające się naturalną flotowalnością.

W przeciwieństwie do tego typu sieci minerały jonowe będą silnie przyciągały cząsteczki wody i stopień hydratacji ich powierzchni będzie duży. Pośrednie miejsce w stopniu hydratacji będą zajmować powierzchnie minerałów, których cząsteczki wykazują charakter polarny. Obok jonów (cząsteczek) wchodzących w skład siatki krystalicznej minerału hydratację powierzchni wywoływać będą jony względnie cząsteczki zaadsorbowane z roztworów na ich powierzchni. Proces ten zachodzi wówczas, gdy minerały kontaktują się z wodą lub roztworem wodnym. W tych przypadkach bowiem na powierzchni kontaktującej się z roztworem mogą zachodzić różne procesy takie, jak: rozpuszczanie, oddysocjowanie z powierzchni jonów, selektywna adsorpcja jonów z roztworów na powierzchni, niekiedy procesy elektrolizy i wymiany jonowej. Na skutek oddysocjowania względnie adsorpcji jonów powierzchnia uzyskuje ładunek elektryczny i w wyniku przyciągania elektrostatycznego formuje się od strony cieczy druga warstewka dyfuzyjna, rozmyta, przeciwna. Wzrost stężenia elektrolitu powoduje wzrost, aż do pewnego maksimum, adsorpcji jonów. Przy dalszym zwiększeniu zachodzi zawężenie się podwójnej warstwy elektrycznej, ładunki elektryczne jonów powierzchniowych są silniej kompensowane przez przeciwny i hydratacja powierzchni zmniejsza się.

Należy zauważyć, że świeżo utworzona powierzchnia ciała stałego od momentu powstania może ulegać różnym przemianom wskutek zachodzących na niej reakcji chemicznych (utlenianie, redukcja, osiarczowanie, hydroliza) oraz procesów adsorpcji z fazy gazowej względnie ciekłej. Hydratacja powierzchni w dużym stopniu będzie uzależniona od tych procesów, gdyż spowodują one zmianę wielkości, a niekiedy i rodzaju sił powierzchniowych.

Plaśkin i współpr. /115/, wykazali doświadczalnie, że zaadsorbowane gazy na powierzchniach mineralnych silnie obniżają wartość stopnia hydratacji. Natomiast adsorpcja hydrofilnych koloidów takich, jak żel krzemionkowy, flokulanty /23/ czy krochmal, na powierzchniach silnie zwiększa ich hydratację. We flotacji substancje te pełnią rolę depresorów /31, 61-63, 150/.

Dużą rolę w zjawisku hydratacji odgrywają substancje powierzchniowo-aktywne, które adsorbują się na powierzchni granicznej minerał-roztwór. Adsorbujące się cząstki tych substancji prowadzą do obniżenia się hydra-

tacji powierzchni wskutek rugowania cząsteczek wody z powierzchni minerałów i własnej orientacji grupami polarnymi do minerału, a łańcuchami węglowodorowymi w stronę roztworu. Zmiana stopnia hydratacji zachodząca na skutek adsorpcji, np. kolektorów, na danej powierzchni zależy od jego stężenia w roztworze oraz od rodzaju grupy polarnej i długości łańcucha węglowodorowego.

Blizsze poznanie grubości, struktury i innych własności warstewek hydratacyjnych ma również duże znaczenie we wszystkich zjawiskach adhezji, np. przy klejeniu ciał stałych, powlekaniu powierzchniowymi warstwami ochronnymi itp. Obecność warstewek wodnych na powierzchniach ciał stałych może zmieniać szereg własności powierzchniowych ciała stałego takich, jak np. twardość.

Hydratacja i dehydratacja minerałów tlenkowych

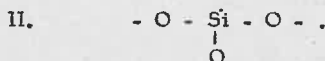
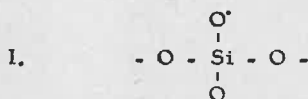
Wszystkie hydrotlenki w swoim składzie strukturalnym zawierają wodę. Według klasyfikacji Glemzera woda może wchodzić w sieć krystaliczną zarówno w postaci grup OH, jak i w postaci molekuł (hydraty, hydroksyhydraty)/68/. Tlenki, które nie mają form hydratacyjno-krystalicznych, przy wyprażeniu do dostatecznie wysokich temperatur wydzielają niewielkie ilości wody strukturalnej. Ta woda w większości przypadków ma pochodzenie powierzchniowe.

Większość ważnych procesów adsorpcyjnych zachodzących na powierzchni zależy od stanu pokrycia hydratacyjnego badanego tlenku. Ogólna zawartość wody strukturalnej w tlenku może być oznaczona przez pomiar ilości wody wydzielającej się przy jego wyżarzaniu, poczynwszy od danej temperatury, do wysokich temperatur rzędu 1300 K i wyższych, gdy powierzchnia jest praktycznie zdehydratyzowana i brak na niej grup OH.

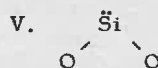
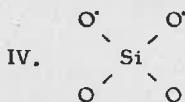
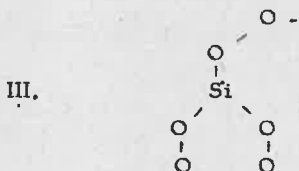
Najbardziej dokładnie zostało zbadane hydratacyjne pokrycie SiO_2 . W ostatnim okresie pewne informacje otrzymano o hydratacyjnym pokryciu tlenków glinu, tytanu, cynku, germanu /68/ i zeolitów /102/. Zostało również zbadane bardzo ogólnie hydratacyjne pokrycie grafitu /68/ i węgla aktywnych. Innych tlenków i minerałów nie poddano jeszcze badaniom.

Hydratacja powierzchni SiO_2

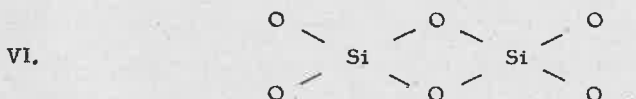
Według Weyla /163/ rozłam kryształu kwarcu w próżni prowadzi do powstania wolnorodnikowej powierzchni składającej się w płaszczyźnie rozłamu z następujących elementów:



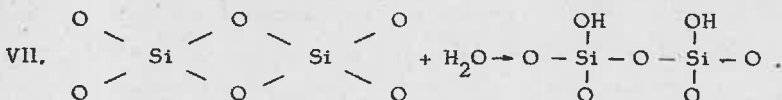
Natomiast w płaszczyźnie słupa heksagonalnego z elementów:



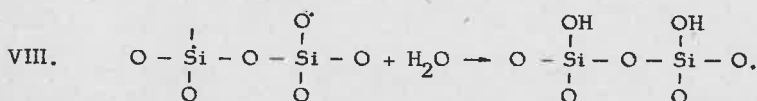
Sąsiednie wiązania I i II zamykają się z wytworzeniem mostków siloksanowych:



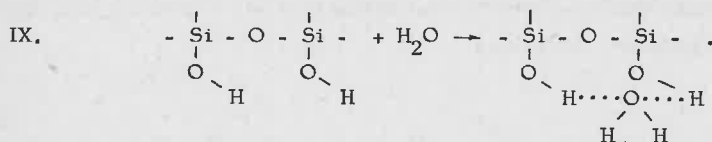
Wiązania Si - O w tych mostkach są napięte dzięki silnemu odpychaniu się dwóch sąsiednich jonów Si^{+4} . Struktury łańcuchowe utworzone z siloksanowych mostków są bardzo nietrwałe i przy zetknięciu z wodą rozrywają się z wytworzeniem dwóch OH, wg następującego schematu /68/:



Przy zetknięciu z wodą centra I i II znajdujące się na płaszczyźnie romboedrycznej rozłamu hydratyzują wg schematu:



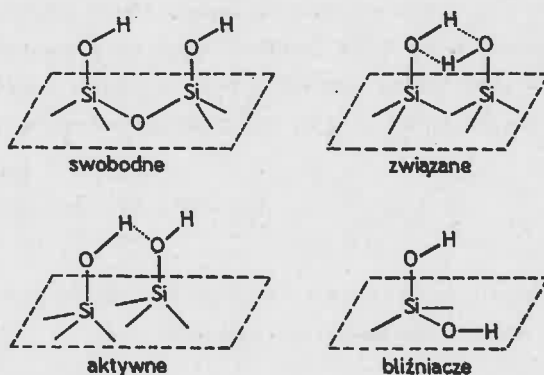
Adsorpcja następnych molekuł wody na hydroksylowanej powierzchni następuje poprzez tworzenie wiązań wodorowych według schematu /102/:



Powierzchniowe grupy -OH nie są równocenne pod względem zdolności adsorbowania wody. Na powierzchni żelu krzemionkowego występują cztery typy grup -OH /102/.

1. Swobodne (izolowane) grupy -OH, które stanowią 25% wszystkich grup powierzchniowych.
2. Aktywne (parzyste) grupy -OH należące do tych samych lub sąsiednich atomów krzemu. Stanowią one około 30% grup -OH.
3. Związane grupy -OH mające w swoim sąsiedztwie dwie, trzy lub więcej grup -OH.
4. Bliźniacze grupy -OH związane z tymi samymi atomami krzemu.

Przedstawione wyżej rodzaje grup -OH różnią się między sobą rozmieszczeniem na powierzchni (odległościami między sąsiednimi grupami -OH) warunkującymi możliwość tworzenia się między nimi wiązań wodorowych (rys. 2).



Rys. 2. Rodzaje grup hydroksylowych występujących na powierzchni żelu krzemionkowego /102/

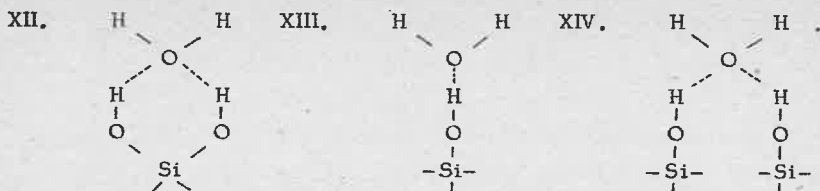
kich temperaturach, wydzielanie wody jest uwarunkowane zniszczeniem pokrycia hydratacyjnego. W literaturze [68, 82] przytacza się najróżniejsze wartości temperaturowych granic wydzielania zaadsorbowanych molekuł wody; niskie 400-500 K i na odwrót wysokie 750 K-800 K. Na powierzchni istnieją więc bardzo trwale związane molekuły wody zaadsorbowane nie na grupach -OH, lecz na bardzo aktywnych centrach II-go rodzaju. Na podstawie badań adsorpcyjnych za pomocą spektroskopii NMR wysunięto hipotezę, że takimi centrami są koordynacyjnie nienasycone na powierzchni atomy krzemu.

Przy niskich temperaturach dehydratacji z widm podczerwieni wynika, że molekuły wody są związane wiązaniem wodorowym zarówno z powierzchniowymi grupami -OH, jak i zaadsorbowanymi molekułami wody.

W celu zbadania temperaturowych granic wydzielania wody molekularnej z powierzchni SiO_2 Kwiliwde [80] wykonał pomiary widm NMR protonów grup -OH i zaadsorbowanych molekuł wody. Zestawiając te wyniki z danymi spektroskopii w podczerwieni można wyciągnąć wniosek, że w zakresie temperatur 300 K-320 K z hydratyzowanej powierzchni SiO_2 wydzielają się słabo związane wiązaniem wodorowym molekuły wody. Temperaturowe granice wydzielania koordynacyjnie związanej wody leżą gdzieś w przedziale 500-700 K. Zaobserwowano także trwałe pasmo wynikające z istnienia wody trwale związanej. Ocena koncentracji molekuł wody związanej wg badań NMR wynosi około $3 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ [68].

Badania różniczkowych ciepł adsorpcji na hydratowanej powierzchni SiO_2 wykazały, że są one rzędu $71,06-83,6 \times 10^2 \text{ J/mol}$ [68]. Świadczy to o istnieniu na powierzchni kwarcu centrów aktywnych o dostatecznie wysokiej aktywności. Jednakże z danych adsorpcyjnych i kalorymetrycznych nie można otrzymać informacji o naturze tych centrów.

Z zależności wielkości adsorpcji i ciepł adsorpcji od stopnia hydratacji powierzchni tlenków wynika, że centrami adsorpcji są grupy -OH oddziałujące z zaadsorbowanymi molekułami wody za pomocą wiązania wodorowego. W przypadku hydratowanej powierzchni Kisielew [68] uważa, że grupy -OH są jedynymi centrami adsorpcji wody i przytacza następujące możliwe schematy wiązań wodorowych:



Podobny mechanizm adsorpcji z tworzeniem wiązań wodorowych zachodzi na tlenkach germanu i tytanu. Jednak pojedyncze i podwójne wiązania wodorowe ($20,9-41,8 \times 10^3$ J/mol) nie mogą wyjaśnić wysokich wartości ciepła adsorpcji ($71,06-83,6 \times 10^3$ J/mol), gdyż odpowiadają one trzem, a nawet czterem wiązaniom wodorowym. W tym przypadku dla realizacji tej liczby kompleksów z trzema-czterema wiązaniem należy założyć istnienie małych por o średnicy 0,3-0,4 nm. Wielu badaczy przypuszcza, że tworzą się wiązania wodorowe z atomami tlenu w mostkach siloksanowych Si-O-Si. Hybrydyzacja wiązania Si-O-Si jest bliska $d_{\pi} p_{\pi}$. Przy tej hybrydyzacji prawdopodobieństwo tworzenia kilku silnych wiązań wodorowych jest jednak małe.

Adsorpcja i desorpcja pary wodnej na SiO_2

Liczne badania Kisielewa i współpr. [68] wykazały, że własności adsorpcyjne kwarcu i silikażelu są podobne. Wynika to z ich zbliżonej budowy chemicznej w przypadku, gdy bliskie są stopnie hydratacji tych minerałów. Hydratacja powierzchni wyżarzonych minerałów prowadzi do utworzenia powierzchniowych grup hydroksylowych związanych ze szkieletem wiązaniami walencyjnymi. Te kwaśne grupy hydroksylowe stają się elektronoakceptorowymi centrami powierzchni i mogą tworzyć wiązania z molekułami posiadającymi własności elektrono-donorowe. Molekuły wody mogą wiązać się z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi jednym lub dwoma wiązaniami wodorowymi i w zasadzie one określają adsorpcję na zhydratowanej powierzchni silikażelu i kwarcu.

Kisielew i współpr. [69] przeprowadzili pomiary adsorpcji i desorpcji pary wodnej na kwarcu za pomocą odpowiedniej aparatury grawimetrycznej. Z badań wynika, że izoterma wody na kwarcu wyprażonym jest wygięta i mała w części niskiej ciśnień względnych; w tym etapie adsorpcji następu-

je proces hydratacji powierzchni. Natomiast izoterma adsorpcji pary wodnej na hydratyzowanym w ciekłej wodzie kwarcu jest podobna do izotermy adsorpcji pary wodnej hydratowanego silikażelu. Wynikłe niektóre różnice autorzy tłumaczą koncentracją i typem hydratacji tych adsorbentów. Z badań wynika również, że proces desorpcji przebiega inną drogą, niż proces adsorpcji na powierzchniach badanych minerałów. Podobny kształt izoterm otrzymano podczas badań adsorpcji i desorpcji pary wodnej na kwarcu /18/.

Erszowa i współpr. /49/ zbadali wpływ temperatury na grubość polimolekularnych warstewek adsorpcyjnych na powierzchni kwarcu metodą spektrometryczną. Z uzyskanych badań wynika, że grubość warstewki wody szybko zmniejsza się przy podwyższeniu temperatury od 283 K do 298 K, w przedziale zaś 298-318 K zmniejsza się nieznacznie. Natomiast przy $T \geq 338$ K grubość warstewki wody na powierzchni kwarcu praktycznie nie przekracza monowarstwy. Dane te dobrze zgadzają się z otrzymanymi przez autorów pomiarami lepkości wody w cienkich kwarcowych kapilarach. Podobne zmniejszenie grubości warstewek wody w temperaturach 292-321 K zauważyli autorzy na kryształach miki. Wynika to ze zmiany struktury warstewek wody w pobliżu powierzchni kwarcu. Szczególną strukturę warstewek granicznych można wyjaśnić wpływem epitaksyjnym powierzchni. Znajdujące się na powierzchni centra aktywne nadają warstewkom wody odmienną strukturę w porównaniu z wodą objętościową, przy czym kierunek wiązań wodorowych rozciąga się na znaczną odległość od powierzchni (rzędu setnych części nm). Podwyższenie temperatury doprowadza do osłabienia i rozzerwania międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w wodzie i zmniejszenia grubości warstewek.

W pracy /135/ przedstawiono badania hydratacji powierzchni szeregu minerałów, m.in. kwarcu brazylijskiego, poprzez pomiary wielkości i kinetyki adsorpcji pary wodnej. Do badań przystosowano dynamiczną metodę analizy czołowej i jako detektor - kondensatory pomiarowe /155/. Wyznaczono izotermy adsorpcji i desorpcji w dwóch różnych temperaturach, kinetykę tych procesów oraz wielkości energetyczne adsorpcji pary wodnej (izosteryczne ciepło adsorpcji, różniczkową molową entalpię i entropię adsorpcji, energię aktywacji) na badanych minerałach /158/. Na podstawie zmian

energetycznych procesu adsorpcji można było wyprowadzić interesujące wnioski o mechanizmie zachodzącego procesu (np. na kwarcu) i ruchliwości zaadsorbowanych molekuł wody po uzupełnieniu powyższych badań pomiarami dehydratacji próbek za pomocą metody DTA. Znając powierzchnię właściwą minerałów i ilość zaadsorbowanej na nich pary wodnej, wyliczono statystycznie grubość warstewek hydratacyjnych. Na powierzchni kwarcu adsorbuje się w temperaturze 293 K około 10,7; w temperaturze zaś 303 K - 7,9 statystycznych monowarstewek wody. Po procesie desorpcji na powierzchni kwarcu pozostaje w obu temperaturach pomiarowych odpowiednio 0,92 i 0,74 monowarstewek wody związanej. Obliczono z danych eksperymentalnych wartości ciepła adsorpcji i energii aktywacji molekuł wody zaadsorbowanych na polarnej powierzchni kwarcu, świadczą o tym, że oprócz specyficznego oddziaływania typu wiązania wodorowego, istnieją również wiązania atomowe pomiędzy atomami powierzchni i molekułami wody, które powstają w początkowym etapie procesu adsorpcji. W pracy wykazano również wpływ modyfikacji powierzchni (poprzez uprzednią adsorpcję różnych jonów, względnie pokrywania powierzchni n-alkanami, olejem napędowym i ksantogenianem potasu) na adsorpcję i desorpcję pary wodnej.

Wpływ jonów zaadsorbowanych na powierzchni na wielkość hydratacji i ciepło adsorpcji wody na minerałach.

W ostatnim okresie ukazało się wiele prac na temat wpływu wymiennych jonów (przeważnie kationów) na hydratację powierzchni minerałów /33/, a zwłaszcza złożonych minerałów glebowych /71, 73, 136, 137, 139, 145/. Zjawisko wymiany kationów przez minerały było znane od dawna. Naukowe badania nad tym zjawiskiem rozpoczęli w Anglii około 1850 r. Thomson i Way, w Rosji zaś - Gedrojc. Odtąd własności jonowymienne minerałów są przedmiotem szczegółowych badań i doczekały się niezwykle bogatego piśmiennictwa, ze względu na duże znaczenie zwłaszcza w gleboznawstwie oraz w przemyśle chemicznym (katalizatory, nośniki) i wiertniczo-naftowym (płuczki).

Wiele minerałów (zwłaszcza glebowych) ma zdolność sorbowania niektórych jonów, zatrzymywania ich oraz wymiany na inne pod wpływem działa-

nia na nie roztworami o odpowiednim stężeniu. Zdolność wymiany kationów jest cechą charakterystyczną minerałów ilastych. Natomiast zdolność wymiany anionów jest znacznie słabsza, proces ten zaś jest w ogóle mało poznany.

W formowaniu się warstewek wody adsorpcyjnej istotną rolę odgrywają kationy i aniony wymienne, które mogą adsorbować się na powierzchni ciał stałych w różny sposób. Rozpatruje się cztery mechanizmy adsorpcji jonów na powierzchniach minerałów:

- a) adsorpcja jako epitaksja;
- b) adsorpcja według mechanizmu podstawiania (zastępowania) jonów w sieci;
- c) chemiczne wzajemne oddziaływanie na powierzchnię fazy stałej;
- d) adsorpcja według mechanizmu oddziaływań elektrostatycznych.

W wypadku epitaksji niezbędnymi warunkami przebiegu procesu jest podobieństwo strukturalne minerału i grup tworzących się na powierzchni oraz podobieństwo jonów wg typu wiązań i charakteru polaryzacji.

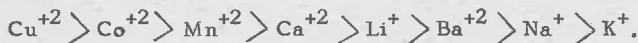
Głównym warunkiem dla podstawiania jonów jest możliwość wymiany wolnych jonów w minerale z jonami w roztworze.

Wzajemne oddziaływanie chemiczne zachodzi albo jako rozpuszczanie z tworzeniem na powierzchni i w przestrzeni międzywarstwowej grup powracalnych przechodzących do roztworu, albo z tworzeniem kompleksów.

Adsorpcja wg mechanizmu oddziaływań elektrostatycznych ma miejsce w przypadku anionów, które łączą się z kationami siatki krystalicznej, poprzez wiązania elektrostatyczne.

Jony, a zwłaszcza kationy, odgrywają dużą rolę w wiązaniu wody przez złożone minerały glebowe. W zależności od prężności pary wodnej w otoczeniu oraz rodzaju kationów wymiennych powstają na powierzchni minerałów ilastych jedna lub dwie warstwy monomolekularne wody trwale związanej. Minerały ilaste zawierające Li, Na, Ba, Cu jako kationy wymienne, hydratyzuja w dwu etapach: najpierw tworzy się jedna warstwa monomolekularna, a następnie, przy wyższych prężnościach pary wodnej, formuje się druga warstwa wody. W czasie hydratacji minerałów ilastych, zawierających jako kationy wymienne Ca, Mg, Sn, H, formuje się od razu podwójna warstwa wody związanej [137/.

Jony wymienne wywierają również istotny wpływ na ciepło adsorpcji wody na minerałach. Ciepło adsorpcji wody przez minerały glebowe zależy od kationu wymiennego i jak się wydaje woda najpierw hydratyzuje te kationy. Kationy, szczególnie o dużych rozmiarach, zmniejszają stopień uporządkowania wody zaadsorbowanej. Pod względem wielkości ciepła hydratacji próbek montmorylonitu i wermikulitu, kationy wymienne można uszeregować w następującej kolejności /145/:



Porównanie tego szeregu z ciepłem hydratacji kationów w stanie wolnym /60/ wykazuje, że zmiana ciepła hydratacji minerałów z zaadsorbowanymi kationami jest taka sama, jak energia hydratacji wymiennych kationów i energia ich oddziaływania z powierzchnią w stanie bezwodnym.

Ciepło adsorpcji wody przez minerały glebowe jest algebraiczną sumą licznych efektów cieplnych elementarnych procesów: oderwania wymiennych kationów od powierzchni minerałów, hydratacji wymiennych kationów i powierzchniowych atomów siatki krystalicznej, przejścia molekuł wody z fazy ciekłej w stan zaadsorbowany, tworzenia powierzchniowych asocjatów molekuł wody. Przy badaniu efektów cieplnych zwilżania próbek z naniesionymi kationami na tym minerale, ciepło wydzielające się przy hydratacji powierzchniowych atomów sieci można zaniedbać z tego względu, że jest ono w przybliżeniu równe dla wszystkich próbek. Z tego samego względu można nie brać pod uwagę ciepła zużytego na rozerwanie wiązań wodorowych w strukturze ciekłej wody i ciepła wydzielającego się przy asocjacji adsorbujących się molekuł. Zatem różnice w wielkościach ciepła adsorpcji dla próbek tego samego minerału będą zależały od energii hydratacji wymiennych kationów i energii oddziaływania ich z powierzchnią.

Kinetyka hydratacji powierzchni minerałów

Badania kinetyki adsorpcji dają cenne informacje o zapełnianiu makro- i mikroporów minerałów. Szybkość adsorpcji gazu na powierzchni zależy m.in. od współczynnika dyfuzji adsorbentu w porach adsorbenta. Współczynnik wewnętrznej dyfuzji zależy od wielu czynników takich, jak: współczynnika krętości, porowatości i promienia strefy granuły, jak również od stę-

żenia adsorbentu w gazie nośnym i adsorbencie oraz od charakteru fizykochemicznego powierzchni [64, 102, 148].

W literaturze naukowej można znaleźć nieliczne tylko prace dotyczące badania kinetyki adsorpcji pary wodnej na minerałach, opracowywane raczej pod kątem zastosowania w przemyśle. Tak na przykład w pracy [148] przedstawiono badania kinetyki adsorpcji pary wodnej na katalizatorach otrzymanych poprzez aktywację kaolinitu. Kinetykę adsorpcji otrzymano przez zastosowanie metody grawimetrycznej do pomiarów wielkości adsorpcji pary wodnej z gazu nośnego (azotu) na granulach katalizatora w $t = 293$ K modyfikowanego polimerami. Adsorpcja polimerów na powierzchni doprowadza do zmniejszenia porów adsorbenta i współczynnika wewnętrznej dyfuzji oraz do zmiany warunków przenoszenia adsorbentu wynikającego ze zmian w porowatej strukturze i naturze wewnętrznej powierzchni. Wynika stąd, że z kinetycznych badań procesów adsorpcji otrzymujemy również dane o charakterze rozłożenia polimerów na powierzchni modyfikowanego minerału.

Ostatnio Jaroniec [64] podjął próbę teoretycznego opracowania jednolitego podejścia do kinetyki i stanu równowagi procesu adsorpcji z wieloskładnikowych mieszanin gazowych na powierzchniach ciał stałych. Wyprowadzone zostały w tym celu ogólne równania opisujące szybkość procesu sorpcji (tj. różnicy szybkości adsorpcji i desorpcji) z wieloskładnikowych mieszanin gazowych na energetycznie homogenicznych i heterogenicznych powierzchniach ciał stałych. Podane zostały również czynniki wpływające na szybkość procesu adsorpcji i desorpcji.

Kinetyka dehydratacji próbek minerałów

Proces desorpcji pary wodnej z powierzchni minerałów jest procesem przeciwnym do procesu adsorpcji. Izotermy adsorpcji i desorpcji pary wodnej na minerałach tworzą pętle histerezy, które świadczą o nieodwracalnym procesie adsorpcji. Wynika to z silnego wiązania wody na powierzchni minerałów, które można usunąć (zdesorbować) stosując drastyczne środki, np. próżnię lub wysokie temperatury. Procesy desorpcji wody odgrywają poważną rolę w wielu gałęziach przemysłu oraz w gleboznawstwie i geologii, gdzie można je utożsamić z procesami wysychania lub suszenia w zakresie do wilgoci polimolekularnych warstw adsorpcyjnych. Wysychanie (su-

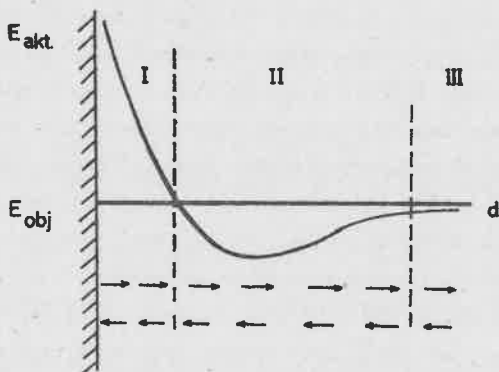
szenie) jest procesem odwrotnym do nawilżania i prowadzi do radykalnej zmiany własności wielu substancji [72]. Podczas tego procesu endotermicznego, np. ility przekształcają się w twardą zwięzłą substancję o dużej wytrzymałości mechanicznej. W czasie suszenia ility kurcząc się, oddają najpierw wodę wolną wypełniającą pory, a następnie wodę związaną.

W pracach [120, 137] z uzyskanych danych doświadczalnych wykreślono termogramy suszenia ility (zmiana różnicy temperatury próbki badanej i otoczenia) oraz krzywe zmian ciężaru próbki z czasem suszenia (rys. 1). Suszenie ility zaczyna się od usuwania wody wolnej (osmotycznej), wypełniającej pory i przestrzenie międzyziarnowe. Woda ta odparowuje z powierzchni ility z szybkością parowania swobodnego zwierciadła wody, temperatura ility utrzymuje się na stałym poziomie (odcinek ab na krzywej I - rys. 1). Następnie usuwana jest woda z mikroporów oraz woda tworząca warstwy adsorpcyjne na powierzchni fazy stałej. Towarzyszy temu stopniowe zmniejszanie się różnicy temperatur między wnętrzem próbki i otoczeniem. Woda ta może być odparowywana, gdy wilgotność względna jest mniejsza od 1, z tego względu, że szybkość suszenia jest wówczas uzależniona od transportu wilgoci z wnętrza materiału do jego powierzchni. W wyniku tego procesu wzdłuż przekroju wysychającej substancji tworzy się gradient wilgotności. W miarę ubywania wody zmniejsza się odległość między ziarnami, a przestrzeń między nimi zapełnia stopniowo powietrze.

Metodyka badania kinetyki desorpcji i wyznaczania na jego podstawie energii aktywacji molekuł wody została podana w pracy [89]. Energia aktywacji jest bowiem pewną ilością energii potrzebną do rozluźnienia wiązań między np. molekułami wody oraz na pokonanie sił odpychania między zbliżającymi się molekułami a powierzchnią. Wprawdzie pobrana energia aktywacji zostaje następnie oddana całkowicie lub częściowo układowi podczas tworzenia nowych wiązań, jednak bez odpowiedniej energii aktywacji nie może powstać żadne nowe wiązanie.

Najbardziej istotnym źródłem pochodzenia energii aktywacji są sprzyjające zderzenia kinetyczne, które możemy obliczyć na podstawie prawa podziału energii Maxwella. Ze wzrostem temperatury liczba aktywnych cząstek wybitnie rośnie. Aktywacja cząstek może również zajść pod wpływem czynników zewnętrznych, np. w wyniku absorpcji kwantu światła (reakcja foto-

chemiczna), pod wpływem naświetlania radiochemicznego (zderzenia z elektronami, cząstkami alfa i neutronami).



Rys. 3. Zmiana energii aktywacji molekuł wody w zależności od odległości od powierzchni aktywnej. /45/

Na rysunku 3 przedstawiono zmianę energii aktywacji molekuł wody w zależności od odległości od powierzchni aktywnej /45/. Wielkość E_{obj} odpowiada energii aktywacji molekuł w wodzie objętościowej. Strefy I i III odpowiadają wodzie silnie związanej i objętościowej. Pomiedzy nimi tworzy się strefa II wody słabiej związanej o większej ruchliwości, lecz zmniejszonych energii wiązania i energii aktywacji. Przyczyną pojawienia się takiej pośredniej strefy o podwyższonej ruchliwości i minimalnej energii aktywacji, w porównaniu z wodą objętościową, mogą być przeciwnie skierowane siły przyciągania lub efekty orientacji działające na molekuły wody w strefie II ze stron strefy I i III. Te siły pokazano schematycznie na rysunku za pomocą wektorów. W strefie I przeważają siły oddziaływania z powierzchnią aktywną, powodując podwyższenie barier potencjalnych i energii aktywacji, natomiast w strefie II siły te są już znacznie słabsze i wywołują minimum wielkości energii aktywacji. W końcu przy dostatecznej odległości od powierzchni, wielkość energii aktywacji przybiera wartość E_{obj} , wynikającą z bliższych i dalszych sił oddziaływania pomiędzy molekułami wody.

Energie aktywacji molekuł wody obliczono na podstawie znajomości czasów desorpcji wody z próbek badanych minerałów w dwu różnych tempera-

turach wg równania Arrheniusa przystosowanego do tego typu pomiarów [89]:

$$E_{\text{akt}} = \frac{R \cdot \ln t_1/t_2}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (12)$$

gdzie:

t_1 i t_2 - odpowiednio czasy desorpcji w temperaturach T_1 i T_2
 $[T_1 < T_2]$.

Mechanizm zapełniania powierzchni minerałów molekułami wody

Specyfika oddziaływań międzymolekularnych na powierzchni wpływa na strukturę i własności fazy zaadsorbowanej. Obecnie wykazano, że międzymolekularne i hydrodynamiczne własności ciekłych granicznych warstewek wody charakteryzują się szeregiem anomalnych własności w porównaniu z własnościami fazy objętościowej (rozdz. s. 43). Struktura tych warstewek i ruchliwość molekuł uwarunkowane są m.in. naturą powierzchni ciała stałego.

W obecnej chwili dość dobrze są zbadane niektóre układy ciało stałe - woda. Rozpatrzmy w charakterze wygodnego obiektu powierzchnię SiO_2 . Liczne badania wykazały [76, 137], że przy małych pokryciach powierzchni, adsorpcja wody w pierwszej kolejności zachodzi na najbardziej aktywnych centrach adsorpcji. Po ich zapełnieniu centrami adsorpcji stają się zaadsorbowane już wcześniej molekuły wody. Na powierzchni tworzą się skupiska molekuł wokół związanych koordynacyjnie cząsteczek wody. Wewnątrz tych skupisk molekuły są związane wiązaniami wodorowymi. Anderson i współpr. [14], na podstawie badań spektroskopowych w podczerwieni, stwierdzili również wyspowy charakter zapełnienia powierzchni. Wyspowy charakter adsorpcji wody wykazał dokładnie Kwiliwдзе [75, 77, 78] podczas badania sygnałów NMR w temperaturze 93 K. Dane eksperymentalne wykazały, że w początkowym etapie pokrycia powierzchni, wokół centrów adsorpcji tworzą się wysepki molekuł wody. Część molekuł wody tworzy wiązania wodorowe zarówno z grupami hydroksylowymi powierzchni, jak i między sobą. W próbce, w której zaadsorbowała się ilość wody odpowiada-

jąca a_m , wg teorii BET, powierzchnia nie jest pokryta warstewką monomolekularną, lecz wysepkami o grubości 2-3 molekuly. Przy pokryciu większym od $3 a_m$ całą powierzchnię pokrywają warstwy adsorpcyjne o grubości 2-3 molekuly. W zakresie kapilarnej kondensacji zachodzi zamykanie warstewek zaadsorbowanych na przeciwnych ściankach kapilar. Średnia liczba wiązań wodorowych przypadających na jedną molekułę wody jest bliska czterech, lecz tylko w przypadku dużych pokryć powierzchni. W obszarze małych pokryć liczba wiązań przypadających na molekułę jest mniejsza od czterech. Wynika to z tego, że na powierzchni warstewki adsorpcyjnej woda nie może tworzyć więcej niż 3 wiązania wodorowe, a liczba takich molekul jest dostatecznie duża.

Cenne informacje o budowie adsorpcyjnych warstewek i ruchliwości zaadsorbowanych molekul wody dają badania jądrowej relaksacji fazy adsorpcyjnej /76, 123, 144, 165/ i badania dielektryczne /169/ (rozd. s. 59).

Badania procesów adsorpcji wody na powierzchni minerałów za pomocą spektrometrów NMR wykazały, że szerokość linii sygnału NMR jest większa niż w przypadku cieczy objętościowej. Jest to związane ze zmniejszeniem się ruchliwości molekul wody na powierzchni. W miarę zwiększania się liczby wody zaadsorbowanej, szerokość linii zmniejsza się, ze względu na obecność bardziej ruchliwej fazy wodnej. Lecz nawet przy dużych zapełnieniach, szerokość linii jest większa niż dla wody objętościowej i niższa niż dla lodu.

Zimmerman i współpr. /164/ badali jądrową relaksację w zależności od koncentracji molekul wody na powierzchni SiO_2 . W obszarze niskich pokryć powierzchni, adsorbat zachowuje się jak jednofazowy układ i jest charakteryzowany spinowo-sieciowym T_{11} i spinowo-spinowym T_{21} czasem relaksacji. Z postępem adsorpcji T_{11} szybko spada. Przy wartości $a = 4,7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, która jest bliska monowarstwie, zauważono powstanie drugiej fazy wody zaadsorbowanej z dłuższym czasem spinowo-spinowej relaksacji T_{21} . W obszarze $a > 35 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ zachodzi szybki wzrost T_{21} , co świadczy o kondensacji kapilarnej. Istnienie dwufazowego układu autorzy wyjaśniają obecnością dwóch typów centrów adsorpcyjnych, bardziej aktywnych w postaci domieszek Al_2O_3 i mniej aktywnych centrów samego silikażu. Badania zależności temperaturowej pozwoliły ocenić energię aktywacji

$E_{akt} = 20,5 \times 10^3$ J/mol, dla fazy z największą ruchliwością. Wielkość ta jest bliska energii rozerwania wiązania wodorowego. Badania czasu relaksacji wody zaadsorbowanej na węglu [124] i zeolitach [79] wykazały obecność kilku faz, posiadających różne czasy korelacji. Jednakże pochodzenie tych faz w układach adsorpcyjnych i natura centrów adsorpcji odpowiedzialnych za ich powstanie nie były dotychczas rozpatrywane.

Kisielew i współpr. [68] na podstawie badań adsorpcji wody na SiO_2 stwierdzili, że mechanizm relaksacji jest uwarunkowany specyficznymi oddziaływaniami protonowymi na powierzchni. W obszarze pokryw bliskich wielkości statystycznej monowarstwy wg teorii BET stwierdzono obecność na powierzchni dwóch faz protonów z dużą różnicą czasów relaksacji. Mniej ruchliwą fazę autorzy odnoszą do grup hydroksylowych powierzchni. Drugą ruchliwą fazę tworzą dwie grupy molekuł:

1) bardziej ruchliwe molekuły, które stanowią 95% wszystkich molekuł tej fazy, o czasie relaksacji $\tau_c = 2,7 \times 10^{-10}$ s;

2) mniej ruchliwe molekuły o czasie relaksacji $\tau_c = 2,3 \times 10^{-8}$ s, stanowiące 5% fazy.

Jak już wspomniano wyżej, w obszarze monowarstwy powierzchni SiO_2 jest pokryta wysepkami wody o grubości 2-3 molekuły. Koncentracja molekuł w wysepkach przy pokryciu powierzchni w 75%, wynosi ok. 10 molekuł wody. Nie jest wykluczone, że te molekuły oddziałujące między sobą wg mechanizmu wiązań wodorowych, tworzą ruchliwą fazę typu 1). Mniej ruchliwa faza typu 2) odnosi się do związanych koordynacyjnie molekuł wody, które są zarodkami wysepek molekuł przy adsorpcji. Silna protonizacja tych molekuł będzie sprzyjać intensywnej wymianie protonowej wewnątrz skupiska molekuł, co potwierdzono eksperymentalnie [68].

Intensywna wymiana protonowa w fazie zaadsorbowanej wpływa na przewodnictwo elektryczne powierzchniowych warstewek wodnych. Mechanizm przewodnictwa elektrycznego w cieczach z wiązaniami wodorowymi wyjaśnia się rotacją molekuł, podczas której protony przenoszą się w położenie wzdłuż wiązań wodorowych i dalszym przejściem protonów wg mechanizmu tunelowego. Obecność na powierzchni protonizowanych molekuł wody powinna wpływać na przewodnictwo elektryczne całej warstewki. Wyjaśnienie tych procesów jest ważne ze względu na poznanie natury kanałów przewodnictwa

oraz szybkiego wzrostu prądów przeciwnych przejścia p-n przy wysokich prężnościach pary wodnej. Należy dodać, że wzrost prądów przeciwnych zachodzi w obszarze zapełnienia odpowiadającemu tworzeniu wysepek i warstewek polimolekularnych /68/.

Interesujący jest przebieg zmian entropii wody zaadsorbowanej na hydrofobowej powierzchni grafitowanej sadzy. Otóż ciepła adsorpcji wody na takiej powierzchni przebiegają niżej od ciepła kondensacji. Efekt ten można wyjaśnić wychodząc z dwumodelowej struktury wody. Na granicy faz woda-powierzchnia hydrofobowa zwiększa się ilość wody strukturalnej, tzn. zachodzi przesunięcie w stronę struktury lodopodobnej /20/. Należy zaznaczyć, że mechanizm oddziaływania wody z powierzchniami dehydratowanymi tlenków i grafitu jest różny. Kisielew i współpr. /68/ przeprowadzili badania izosterycznego ciepła adsorpcji wody na dehydratowanym silikażelu i graficie. Liczba centrów aktywnych tych dwóch minerałów była bliska koncentracji centrów adsorpcji. Jednakże wielkości ciepła adsorpcji w początkowym etapie procesu są bardzo różne; w przypadku grafitu mało odbiegają od ciepła kondensacji. Różnice w wielkościach ciepła adsorpcji wynikają z różnych mechanizmów wiązania wody na powierzchniach silikażelu i grafitu.

Wszystkie powyższe badania wskazują na obecność na powierzchni tlenków, w skrajnym wypadku, dwóch typów centrów adsorpcji. Badania ruchliwości molekuł wody dowodzą o tym, że faza powierzchniowa posiada budowę strukturalną. Badania adsorpcji wody na γ - Al_2O_3 /27/ wskazały na istnienie dwóch molekularnych struktur wody: zaburzonej struktury z wiązaniami wodorowymi i struktury z tetraedryczną konfiguracją molekuł, jak w fazie objętościowej.

Struktura wody związanej z powierzchnią minerałów prostych

Woda należy do tzw. cieczy asocjujących, których molekuły oddziałują między sobą w wyniku kierunkowych wiązań wodorowych. Stopień asocjacji i struktura asocjatów zależą od liczby efektywnych wiązań, w których może brać udział każda molekula oraz od temperatury i ciśnienia. Z tego też względu obecnie trudno jest przyjąć właściwy model struktury wody i struktury jej warstewek hydratacyjnych.

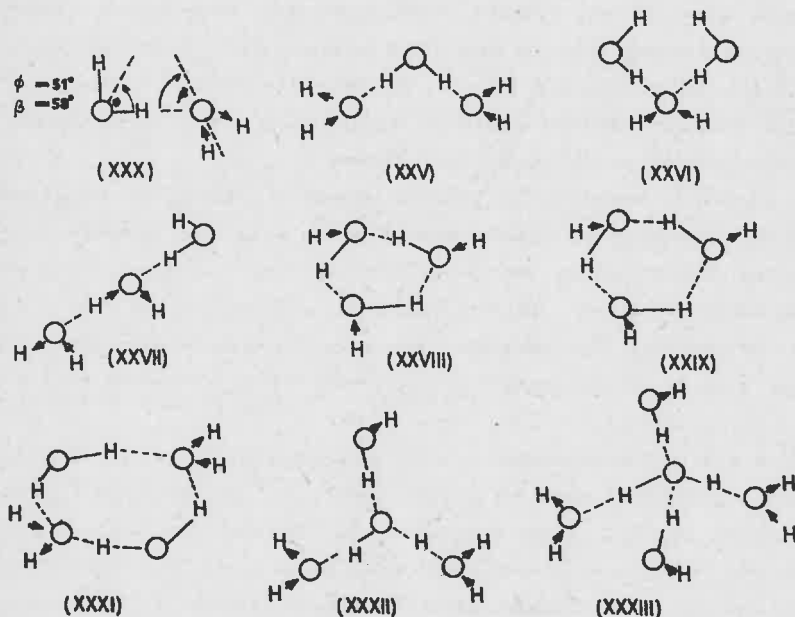
Ostatnio ukazało się wiele publikacji na temat struktury wody związanej z powierzchnią ciał stałych /1, 137/. Liczne badania na ten temat przeprowadziła szkoła radziecka i bułgarska (Dieriagin, Kurbatow, Czurajew, Zorin, Erszowa, Kisielew, Owczarenko, Tarasewicz, Exerowa, Platikanov). Bardzo interesujące badania przeprowadzili również Zettlemoyer, Drost-Hansen, Lyklema, Klier, Hsing oraz wielu innych. Badania przeprowadzono zarówno na minerałach rozdrobnionych, takich jak kwarc, silikażel, teflon, minerały glebowe, jak również w cienkich kapilarach. Na temat budowy i struktury warstewek wody zaadsorbowanej na powierzchniach minerałów przedstawiono wiele hipotez.

Zgodnie z Bernalem /22/ warstewki cieczy w pobliżu fazy powierzchniowej charakteryzują się bardziej uporządkowaną strukturą. W wyniku dużej fluktuacji, wpływ silnego pola powierzchni nie może się ograniczyć do warstwy monomolekularnej, lecz rozciąga się na odległości rzędu setnych cz. nm. Wyjaśnieniem tych własności zajmuje się Dieriagin ze współpracownikami, poprzez badania granicznych warstewek cieczy w cienkich filmach i w objętości /38/.

W wodzie zaadsorbowanej w porach silikażelu wykazano, poprzez pomiary współczynnika dyfuzji i spektrów NMR /28/, zmiany struktury wody. Wykazano, że dla wyjaśnienia zależności ściśliwości od grubości warstewek wody między cząstkami kaolinitu konieczna jest znajomość sił odpychania, znikających przy zachodzeniu na siebie (nakrywaniu się) hydratacyjnych warstewek granicznych.

Obecność strukturalnych granicznych warstewek niektórych cieczy stwierdzono za pomocą metod: krystalochemicznych na szkle /132/ i chromatograficznych na adsorbentach /48, 138, 155, 160/. Klier i Zettlemoyer /70/ zajmują się wodą przy granicy faz od strony struktury molekularnej i dynamiki jej tworzenia. Rozpatrywane są niektóre metale, tlenki metali i silikaty. Silikaty należą do tych tlenków, z których usunięcie termiczne grup hydroksylowych powoduje zmiany morfologiczne i spiekanie. Z grubsza można stwierdzić, że w temperaturze 873 K ilość powierzchniowych grup hydroksylowych jest stała, a obecność wody nie wpływa na ich tworzenie, jak i zanikanie. Jednak woda oddziałuje z nimi i obecnie znany jest ten mechanizm poprzez badania spektroskopowe i adsorpcyjne. Z badań tych wynika,

że w pierwszym etapie adsorpcji, woda adsorbuje się na najbardziej aktywnych centrach powierzchni, a następnie tworzą się skupiska wody powiązanej oddziaływaniami wodorowymi. Wyróżnia się 9 struktur (skupisk) wody o różnych energiach wiązania przypadających na jedną cząsteczkę (rys. 4).



Rys. 4. Schemat struktur wody posiadających różne energie wiązania przypadające na jedną cząsteczkę [70]. XXX-dimer ($-12,75 \times 10^3$ J/mol), XXV-trimer ($12,92 \times 10^3$ J/mol), XXVI-zamknięty trimer ($-14,04 \times 10^3$ J/mol), XXVII-liniowy trimer ($-20,48 \times 10^3$ J/mol), XXVIII-cykliczny trimer (od $-23,41 \times 10^3$ do $-8,78 \times 10^3$ J/mol), XXIX-cykliczny trimer ($-12,54 \times 10^3$ J/mol), XXXI-cykliczny tetramer ($-43,89 \times 10^3$ J/mol), XXXII-centralny tetramer ($-30,72 \times 10^3$ J/mol), XXXIII-pentamer ($-33,1 \times 10^3$ J/mol)

Z wyliczeń energii wiązań wynika, że cząsteczki wody są stabilizowane w skupiskach po pięć, sześć cząsteczek, podobnie jak w fazie objętościowej. Powyższa koncepcja potwierdzona jest przez teorię mechaniki statystycznej, z której wynika, że gęstość adsorpcji będzie gwałtownie zmieniać się przed osiągnięciem całkowitego pokrycia powierzchni, pod warunkiem, że energia adsorpcji jest mniejsza niż ciepło skraplania. Z badań

autorów wynika, że skupiska wody łatwiej tworzą się na powierzchniach wykazujących umiarkowaną hydrofobowość, np. na powierzchni silikatów.

Również Czujko i współpr. /35/ na podstawie badań spektroskopowych stwierdzili, że mechanizm adsorpcji wody na powierzchni kwarcu jest podobny do wynikającego z pracy Kliera i Zettlemoyera /70/. Wyniki badań adsorpcji wody potwierdziły obecność na zdehydratyzowanej powierzchni kwarcu aktywnych centrów adsorpcyjnych, którymi wydają się być koordynacyjnie niewysyczone atomy grup silanolowych.

Wu i Adamson /167/ badali adsorpcję wody na teflonie oraz wykreśliли krzywą adsorpcyjno-desorpcyjną w funkcji grubości filmu, na której nie stwierdzili histerezy. Otrzymana z niej obniżka energii powierzchniowej na teflonie wynosi $\pi = 8,8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$. Z otrzymanych danych wynika, że na teflonie tworzy się maksymalnie 5 warstewek wody zaadsorbowanej z fazy gazowej.

Badania cienkich filmów wodnych na powierzchniach kwarcu w różnych temperaturach, które opisano w rozdziale "Adsorpcja i desorpcja pary wodnej na SiO_2 " wykazały, że struktura warstewek hydratacyjnych zmienia się wraz ze zmianą temperatury. Jest to jedna z najważniejszych charakterystyk wody związanej. Wydaje się, że różnica energii pomiędzy różnymi strukturami jest mała, co wnioskuje się na podstawie różnicy energii sieciowych lodu I i lodu II, która wynosi $79,4 \text{ J/mol}$. Stąd wniosek, że woda posiadająca strukturę nie odgrywa ważnej roli w procesach wysokoenergetycznych, w których efekty sferyczne nie mają znaczenia. Natomiast w przypadku np. suspensji o małej barierze energetycznej, woda taka może znacznie wpływać na proces koagulacji.

Przegląd dużej liczby prac zawierający zarówno bezpośrednie, jak i pośrednie zmiany własności strukturalnych warstewek granicznych wody sporządził Drost-Hansen /29, 42, 44/. Z licznych pośrednich własności autor na pierwszym miejscu przedstawił istnienie zależności temperaturowych szeregu załamania własności powierzchniowych warstewek w określonych temperaturach. Przy czym załamania te leżą zazwyczaj (lecz nie zawsze) w tym samym zakresie temperatur. W tych temperaturach struktura warstewek powierzchniowych ulega gwałtownej przebudowie.

Drost-Hansen [42] na podstawie przeprowadzonych badań stwierdził, że geometryczne ułożenia (powiązania) molekuł wody mogą zapobiegać tworzeniu rozległych struktur w wodzie objętościowej. Te ułożenia i specyficzny charakter ciała stałego wyznaczają strukturę wody związanej. Autor podjął również próbę interpretacji oddziaływań molekuł wody z powierzchnią niepolarną i polarną [42]. Woda zaadsorbowana na powierzchni niepolarnej może przyjąć określoną strukturę w wyniku oddziaływań hydrofobowych siłami dyspersyjnymi. Początek tego procesu jest początkiem zaniku fluktuacji termicznych. Ciało stałe może stabilizować elementy strukturalne, obecne wcześniej w fazie objętościowej lub indukować powstanie nowych struktur, które przedstawiono na rysunku 5. Trwałość tych indukowanych form będzie się zmniejszać w miarę oddalania się od powierzchni. Natomiast cząsteczki wody znajdujące się w pobliżu polarnego ciała stałego są zorientowane dzięki oddziaływaniu dipol-dipol. Zasięg tych oddziaływań nie przekracza z reguły kilku długości średnic cząsteczki (rys. 6). Dość daleko od powierzchni znajdują się formy strukturalne fazy objętościowej, oznaczone na rysunki pięciokątami i pięciokątami niedomkniętymi. Pięciokąty niedomknięte odnoszą się tylko do struktur możliwych do geometrycznego zidentyfikowania, którymi są tzw. struktury wiązkowe, klatraty lub wysokociśnieniowe polimorficzne odmiany lodu. Przypuszcza się, że te formy strukturalne są w równowadze z pojedynczymi cząsteczkami wody. Strefa przejściowa (na rys. 5 i 6 oznaczona liniami przerywanymi) stanowi nieuporządkowane przejście pomiędzy uporządkowaną strukturą wody przylegającej a fazą objętościową zawierającą różne formy wody strukturalnej. Przedstawiono również koncepcję anomalii termicznych i ich wpływu na własności granicy faz woda-ciało stałe.

Bockirs i współpr. [25] badali wpływ wody na parametry dielektryczne granicy faz metal-roztwór, a konkretnie rtęć-roztwór elektrolitu. Autorzy zestawili sześć modeli struktury wody na powierzchni metalu. Jednakże żaden z tych modeli struktury wody związanej nie pozwala na jakościową i zwartą interpretację wyników doświadczalnych. Przyjmuje się, że dla substancji organicznych najbardziej prawdopodobną pozycją cząsteczek zaadsorbowanych jest ułożenie łańcuchem węglowodorowym do metalu w pozycji prostopadłej.

Juchniewicz /65/ stwierdził, że molekula wody może wiązać się z powierzchnią jednym lub dwoma wiązaniami wodorowymi. W pierwszym przypadku molekula może drugim wiązaniem przyłączyć się do drugiej molekuly wody, jest to orientacja asymetryczna. W drugim - molekula wody, będąc związana z dwoma jednakowymi atomami powierzchni, zajmuje położenie symetryczne.

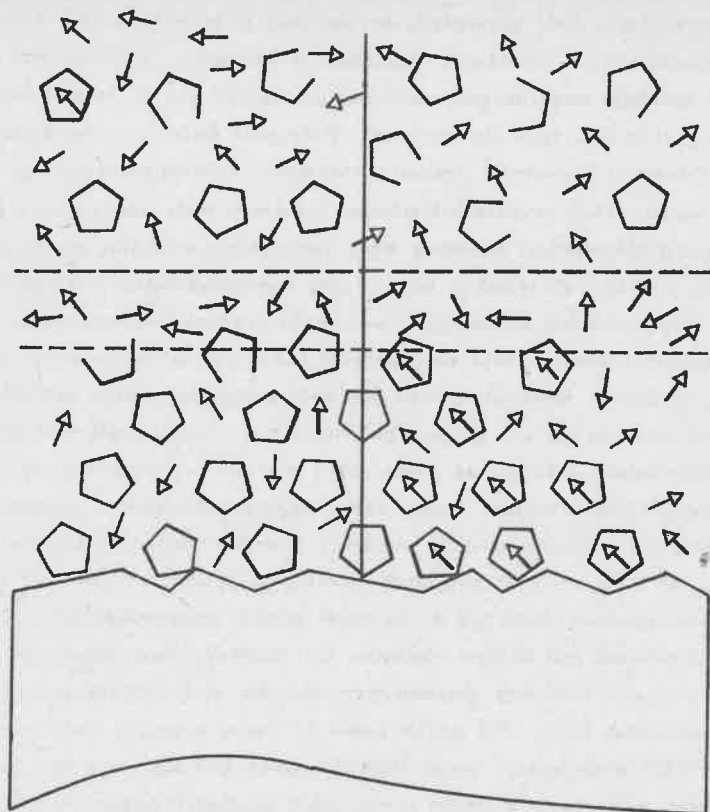
Plecizin /114/ przedstawił schemat struktury wody zaadsorbowanej na substancji niepolarnej. Molekuly wody samorzutnie orientują się na granicy faz, tworząc maksymalnie zagęszczoną monomolekularną warstwę, na którą mogą nakładać się następne warstewki poprzez wiązania wodorowe.

Ramiah i Goring /121/ na podstawie badań proponują model trójwarstwowy, w którym struktura typowa dla wody przyległej, ulega perturbacjom wskutek oddziaływania z grupami polarnymi powierzchni ciała stałego. Dosłownie daleko oddalona od powierzchni znajduje się struktura nie ulegająca żadnym perturbacjom. Można zatem wyodrębnić istnienie regionu, gdzie wyróżnia się istnienie zarówno struktury charakterystycznej dla wody związanej, jak i dla wody niezwiązanej. Według przypuszczeń autorów, warstwa przejściowa może być w znacznym stopniu nieuporządkowana i może nie przypominać pod każdym względem ani struktury uporządkowanej wody przyległej, ani struktury charakterystycznej dla wody objętościowej.

Hoekstra i Doyle /59/ podali model zerwania wiązania wodorowego na powierzchni adsorbującej wodę. Niektóre molekuly wody mogą być związane wiązaniem wodorowym z tlenem powierzchni minerału. Adsorpcja na tych powierzchniach jest wynikiem takiego procesu dużej liczby molekuł.

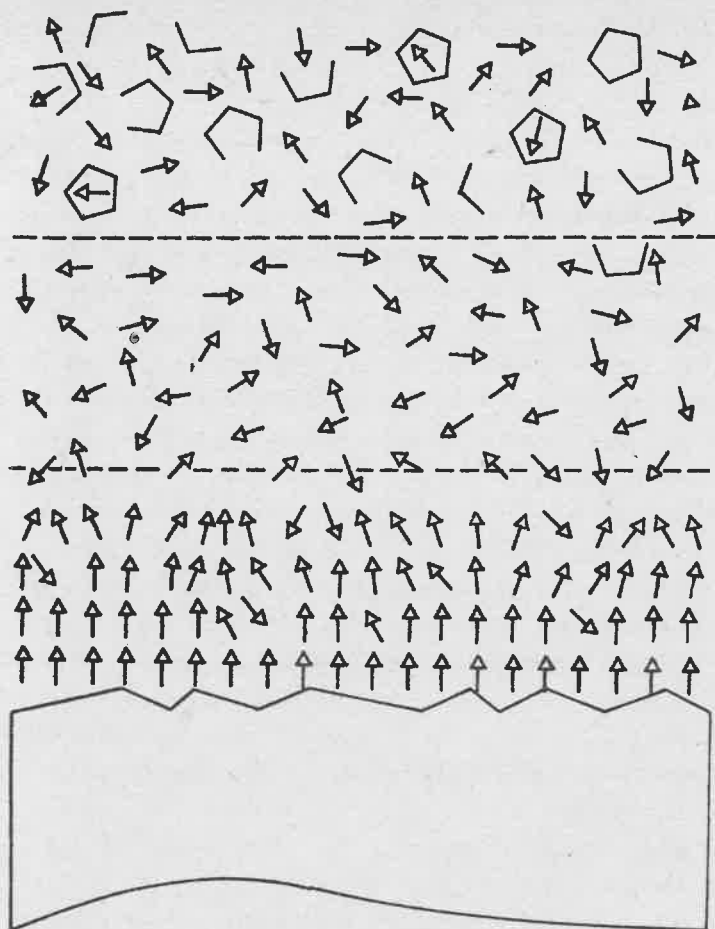
Fowkes /53/ obliczył, że na powierzchni kwarcu w temperaturze 293 K może zaadsorbować się z fazy gazowej maksymalnie 10 warstewek wody. Rozważył również oddziaływania n-alkanów z czystą powierzchnią kwarcu i wody. Przedstawił model oddziaływania między n-alkanami i kwarcem z zaadsorbowaną warstwą wody.

Rusanow /38, 127/ uogólnił osiągnięcia ostatnich lat w badaniach grubości powierzchniowych ciekłych warstewek. Jak wynika z rozwiniętej teorii asymptotycznej, grubość warstewek powierzchniowych opisuje się dwoma współczynnikami - siłami powierzchniowymi i korelacją molekuł w cieczy. Została opracowana termodynamiczna metoda oceny minimalnych możliwych grubości warstewek adsorpcyjnych.



Rys. 5. Schemat struktury wody związanej w pobliżu powierzchni niepolarniej [42]

Większość ze stosowanych obecnie metod ujmuje to zagadnienie z punktu widzenia teoretycznego [105, 127]. Ostatnio Ościk i współpr. [103] zaproponowali metodę termodynamiczną oceny ilości warstewek adsorpcyjnych (a tym samym grubości warstwy adsorpcyjnej), którą można łatwo zastosować do interpretacji danych doświadczalnych. Autorzy ilustrują przydatność tej metody na przykładzie adsorpcji z roztworów alkoholi.



Rys. 6. Schemat struktury wody związanej w pobliżu powierzchni polarnej
[42]

Struktura wody związanej z powierzchnią minerałów złożonych

Minerały ilaste należą do najważniejszych i najbardziej rozpowszechnionych minerałów złożonych wchodzących w skład skorupy ziemskiej [137]. Są to przeważnie krystaliczne, uwodnione krzemiany glinu i magnezu o strukturze warstewkowej lub warstwowo-wstęgowej. W połączeniu z wodą mają

zdolność tworzenia mas plastycznych. Przyjmują pomiędzy pakiety drobiny wody lub cieczy organicznych i wykazują własności pęcznienia. Mają też zdolność wymiany jonowej na powierzchni.

W układach minerały ilaste-woda występuje woda wolna, wypełniająca pory i przestrzenie między ziarnami oraz woda związana. Woda związana różni się właściwościami od wody objętościowej i można ją traktować jako składnik fazy stałej. Woda związana obejmuje wodę wewnątrz-krystaliczną (międzypakietową) i wodę zaadsorbowaną na powierzchni minerałów ilastych, tworzących warstwy na granicy faz /120, 137, 145/.

Badania rentgenograficzne wody międzypakietowej wykazały, że sposób związania tej wody z powierzchnią fazy stałej między pakietami nie jest inny niż wewnątrz kryształu. Podobnie pomiary ciepła zwilżania oraz izotermy adsorpcji wody na kaolinicie i montmorylonicie nie wykazują też różnic w hydratacji powierzchni tych minerałów, z których pierwszy wiąże wodę na powierzchni zewnętrznej, a drugi na powierzchniach wewnętrznych. Z tego też względu przedstawione zostaną tutaj poglądy dotyczące struktury wody zaadsorbowanej na powierzchniach minerałów ilastych.

Wyróżnia się następujące etapy hydratacji powierzchni minerałów ilastych /137/:

1. $p/p_0 < 0,1$ - adsorpcja molekul wody na najbardziej aktywnych centrach powierzchni mieszczących się na krawędzi blaszek, załamaniach i defektach powierzchni;
2. $p/p_0 = 0,1-0,6$ - powstaje monomolekularna warstwa wody na powierzchni zewnętrznej i międzypakietowej;
3. $p/p_0 = 0,6-0,9$ - tworzy się druga warstwa monomolekularna wody;
4. $p/p_0 > 0,9$ - wypełnione zostają przestrzenie między ziarnami minerałów ilastych, pory i przestrzenie międzypakietowe.

Struktura wody zaadsorbowanej na powierzchni minerałów ilastych nie została do chwili obecnej dokładnie poznana i z tego względu na ten temat powstało wiele hipotez.

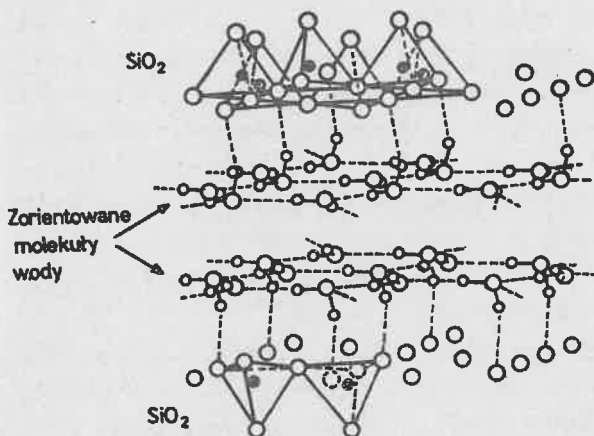
1. Dipole wody kierują się dodatnimi biegunami w kierunku ujemnie naładowanej powierzchni minerałów ilastych, a ujemnymi na zewnątrz, tworząc zwartą warstwę. Na warstwę tę nakłada się kolejna warstwa dipoli wody, a na niej może powstać trzecia warstwa itd. Tworzeniu się trzeciej i na-

stępnym warstw przeciwdziałają termiczne ruchy wody (Terzaghi - twórca mechaniki gruntów).

2. Woda zaadsorbowana powinna mieć strukturę lodu ze względu na zgodność ułożenia atomów tlenu na powierzchni minerałów ilastych, z którymi jest związana, z rozmieszczeniem wody w lodzie /90/.

3. Według Forshlinda /52/ woda między pakietami montmorylonitu wykazuje takie rozmieszczenie drobin, jak w strukturze lodu.

4. Hendricks i Jefferson /58/ sugerują, że warstwy wody zbudowane są z drobin połączonych ze sobą w sześcioboczne zespoły tworzące płaską sieć, która powstaje dzięki czworościanowemu rozmieszczeniu ładunków elektrycznych drobin wody. Molekuły wody w warstwie połączone są wiązaniami wodorowymi, wolnymi zaś wiązaniami warstwa łączy się z tlenami warstwy tetraedrycznej pakietu. Nie uwzględniono tu obecności kationów międzypakietowych, których wpływ na sorpcję wody przez montmorylonit jest wyraźny (rys. 7).



Rys. 7. Schemat rozłożenia molekuł wody związanej /58/

5. Zgodnie z Meringiem /94/ podczas hydratacji Ca-montmorylonitów powstają najpierw ośmiościanowe zespoły $\text{Ca}/\text{H}_2\text{O}/_6$. Przy wyższych stadiach hydratacji tworzą się dwie warstwy wody między pakietami montmorylonitu.

6. Na podstawie badań nad dehydratacją Barshad /19/ wywnioskował,

że w pierwszym stadium hydratacji drobiny wody tworzą czworościany z tlenami warstwy tetraedrycznej. Cztery drobiny wody przypadają wówczas na powierzchnię jednostkową pakietu. Wyższy stopień hydratacji prowadzi do tworzenia sześciobocznych pierścieni drobin wody, odpowiadających sześciobocznym pierścieniom atomów tlenu warstwy tetraedrycznej pakietów i wówczas na powierzchnię jednostkową przypada 6 drobin wody. Przy wyższym poziomie hydratacji montmorylonitu, drobiny wody zapełniają wolne przestrzenie w środku pierścieni, jak również w środku pierścieni tlenowych warstw tetraedrycznych. Powstaje w ten sposób gęste upakowanie drobin wody, które układają się w warstwy; na powierzchnię jednostką powinno wtedy przypadać 8 drobin wody.

7. Częsteczki pierwszej warstwy monomolekularnej związane są z tlenem powierzchni fazy stałej wiązaniami wodorowymi [137], ze znacznym udziałem wiązania kowalentnego (spowodowane jest to udziałem wpływu nadmiaru elektronów na powierzchni wywołanym podstawieniami izomorficznymi). Wiązania między cząsteczkami pierwszej warstwy wody a warstwą następną mają charakter kowalentny i są odpowiednio słabsze. Późniejsze badania nad strukturą wody zaadsorbowanej na powierzchni minerałów ilastych [137], a w szczególności wyniki uzyskane za pomocą spektrometrów NMR, podważyły słuszność zarówno hipotezy o strukturze lodu, jak i modelu Hendricksa i Jeffersona. Hipotezy te wyraźnie odbiegają od koncepcji całkowitego uporządkowania drobin w warstwie zaadsorbowanej wody.

8. Martin [92] przedstawił dwa modele wody zaadsorbowanej na powierzchni minerałów ilastych:

A) Molekuły wody tworzą podczas adsorpcji trójwymiarową grupę podobną do struktury ciała stałego. Rozmieszczenie ich jest bardziej uporządkowane niż w wodzie ciekłej. Nie tworzą jednak regularnej sieci przestrzennej, w której drobiny zajmowałyby ściśle określone miejsca. Pod wpływem działania sił powierzchniowych minerałów ilastych wiązania między molekułami w tej wodzie są silniejsze niż w wodzie ciekłej.

B) W związku z działaniem sił powierzchniowych liczba wiązań między molekułami wody zaadsorbowanej jest mniejsza niż w zwykłej wodzie. Powstają one w płaszczyźnie równoległej do powierzchni pakietów. Na podstawie pomiarów entropii adsorpcji, autor uważa, że wodę adsorpcyjną cechuje

je mniejsze uporządkowanie niż wodę ciekłą. Woda ta wykazywałaby ruch tylko w dwu kierunkach. Bardziej prawdopodobny jest model cieczy "dwu-wymiarowej".

9. Low /86/ na podstawie badań stwierdził, że molekuły wody zaadsorbowane są na atomach tlenu powierzchni fazy stałej poprzez wiązania wodorowe, ze znacznym udziałem wiązania kowalentnego. Wynika to z nadmiaru elektronów na powierzchni, w związku z podstawieniami izomorficznymi. Oddziaływania między molekułami pierwszej warstwy i drugiej mają charakter mniej kowalentny, i są odpowiednio słabsze. Warstwa wody zaadsorbowanej jest bardziej sztywna niż woda wolna, jest ona bardziej odporna na deformację, uporządkowanie zaś w rozmieszczeniu drobin wody zaadsorbowanej i ich ruchliwość są pośrednie między lodem i ciekłą wodą, przy czym są bliższe wodzie.

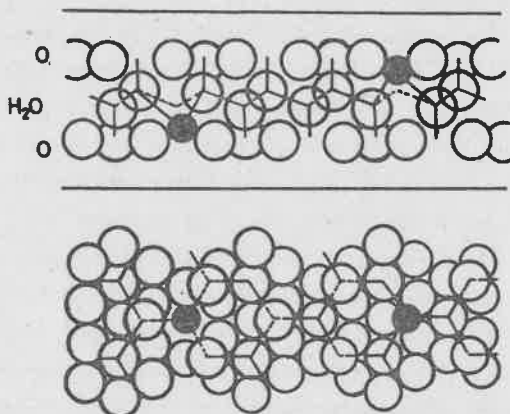
10. Na podstawie badań krystalochemicznych Bokij /26/ stwierdził, że centrami adsorpcji molekuł wody na powierzchni minerałów ilastych są grupy OH znajdujące się na dnie "pustek" wewnątrz sześciobocznych pierścieni warstwy tetraedrycznej. Molekuły wody lokują się wewnątrz tych "pustek" w pierwszym stadium hydratacji przy małej prężności pary wodnej. Wykonują one ruchy drgające w osi "pustki" lub przeskakują z "pustki" do "pustki", nie kontaktując się bezpośrednio ze sobą. Molekuły te to tzw. "roje" nie związanych ze sobą drobin, inne "roje" otaczają kationy wymienne. Przy znacznie wyższej wilgotności pojawiają się bezpośrednie wiązania między molekułami wody, jest to początek formowania się warstwy monomolekularnej. Badania metodą NMR potwierdziły istnienie silnego oddziaływania powierzchni iłów i pierwszej warstwy monomolekularnej, której drobinny wykazują znacznie mniejszą ruchliwość niż w wodzie ciekłej.

11. Na podstawie pomiarów NMR /134/ stwierdzono również, że molekuły wody zaadsorbowane na powierzchni montmorylonitu posiadają dużą ruchliwość, większą niż woda zaadsorbowana na kaolinicie. Molekuły te rozmieszczone są w sposób bezładny, nie mają uprzywilejowanych kierunków ruchliwości, są one całkowicie izotropowe (potwierdza to bezładne ich rozmieszczenie). Przy małej wilgotności wzajemne oddziaływanie między drobinami wody nie występuje, pojawia się ono dopiero w stanie znacznej wilgotności.

12. Badania rentgenograficzne /95/ wykazały, że na powierzchni minerałów takich jak montmorylonity molekuly wody są rozmieszczone bezładnie, w odróżnieniu od wermikulitów, gdzie molekuly wody międzypakietowej zajmują określone pozycje krystalograficzne. Wykorzystanie innej linii rentgenowskiej montmorylonitu pozwoliło na stwierdzenie istnienia uporządkowanego rozmieszczenia molekuł wody.

13. Wu /165/, na podstawie badań NMR, wykazał silne oddziaływanie powierzchni minerałów ilastych z pierwszą warstwą monomolekularną. Molekuly wody w tej warstwie wykazują mniejszą ruchliwość niż w wodzie ciekłej.

14. Badania Mamy'ego /91/ wykazały, że rozmieszczenie wody w przestrzeniach międzypakietowych montmorylonitu jest regularne. Jedna drobina wody znajduje się w środku sześciobocznego pierścienia warstwy tetraedycznej tak, że kierunek wiązania OH jest prostopadły do płaszczyzny (001), drugie wiązanie OH tworzy z tą płaszczyzną kąt 20° . Wiąże ono daną drobinę z innymi molekulami wody, które tworzą wspólnie konfiguracje tetraedyczne (rys. 8).



Rys. 8. Struktura wody w przestrzeniach międzypakietowych montmorylonitu w rzutach na płaszczyznę prostopadłąm (u góry) i równoległąm (u dołu) /91/

15. Wykorzystując powyższe badania Prost /119/, dokonał interpretacji widma w podczerwieni wody zaadsorbowanej na hektorycie i uzyskał

zadowalającą zgodność danych doświadczalnych z założeniami.

16. W pracy /159/ przedstawiono badania hydratacji i dehydratacji montmorylonitu, bentonitu, hektorytu i illitu za pomocą odpowiedniej aparatury /156/. Ze zmierzonych danych wielkości i kinetyki sorpcji i desorpcji wykreślono izotermy sorpcji pary wodnej w temperaturze 293 i 303 K oraz krzywe kinetyki tych procesów. Z danych sorpcyjnych obliczono funkcje termodynamiczne adsorpcji takie, jak izosteryczne ciepło adsorpcji, entalpię i entropię swobodną oraz energię aktywacji zaadsorbowanych molekuł wody. Na podstawie badań stwierdzono występowanie na początku procesu wysokich wartości izosterycznego ciepła adsorpcji, które są związane z sorpcją wody na najbardziej aktywnych centrach powierzchni. Zmiany entropii adsorpcji wskazują na wzrost ruchliwości molekuł wody wraz z postępem procesu sorpcji. Obliczone dane termodynamiczne sugerują wyspowy charakter sorpcji wody na powierzchni badanych minerałów w pierwszym etapie procesu nawilżania. Następnie tworzą się ruchome filmy wodne wokół najbardziej aktywnych centrów adsorpcji, zapełniając przestrzenie międzypakietowe i mniejsze pory.

Struktura wody zaadsorbowanej na powierzchni minerałów ilastych jest zatem odmienna od struktury wody objętościowej i ulega zmianie wraz z odległością od granicy faz, zbliżając się asymptotycznie do własności wody ciekłej.

● WŁASNOŚCI FILMÓW PRZYPOWIERZCHNIOWYCH WODY

Częstotliwość drgań i ruchliwość molekuł wody w cienkich filmach
na powierzchni ciał stałych

Pomiary częstotliwości drgań molekuł wody wykonano za pomocą spektrometru IR na kryształach miki z zaadsorbowanym filmem wodnym w zakresie drgań walencyjnych molekuł /96/. Przesunięcie maksimum pasma częstotliwości drgań molekuł wody na powierzchni kryształu miki można wyjaśnić tym, że na molekuły wody działa pole sił powierzchniowych kryształu miki, doprowadzające do uporządkowania w rozłożeniu molekuł wody w warstewce i do charakterystycznej struktury filmu wodnego.

Zmniejszenie częstotliwości drgań molekuł wody w cienkiej warstewce można obliczyć również teoretycznie. Z teorii drgań molekuł i z jej klasycznego porównania z quasi-jonowym modelem molekuł wody otrzymano prostą zależność na przesunięcie częstotliwości drgań molekuł od wielkości natężenia pola zakłócającego molekuły [99]. Z obliczeń wynika, że efekt tworzenia struktury zachodzi już przy grubości warstwy wody między płytkami rzędu 1 mikrometra.

Bloembergen, Parcell i Pound [24] dla cieczy izotropowych z molekułami sferycznymi wyprowadzili zależność między spinowo-sieciową T_{11} i spinowo-spinową T_{21} relaksacją z czasem korelacji τ_c charakteryzującym ruchliwość molekuł. Ocena czasu korelacji wody adsorpcyjnej prowadzi do wielkości $\tau_c = 10^{-7} - 10^{-9}$ s, co wyraźnie odbiega od wielkości dla czystej wody $\tau_c = 10^{-11}$ s. Dla lodu przy $T = 272,9$ K wartość $\tau_c = 10^{-5}$ s. Zgodnie z teorią BPP [24] czas jądrowej korelacji ma ten sam rząd jak czas relaksacji debajowskiej τ_D , otrzymanej z pomiarów dielektrycznych. W przypadku wody adsorpcyjnej τ_c jest o kilka rzędów wyższy od τ_D . Należy dodać, że wielkości T_{11} i T_{21} nie zawsze mogą dać jednoznaczną odpowiedź o charakterze molekularnych ruchów na powierzchni. Czasy relaksacji na powierzchni mogą być zmniejszone poprzez obecność jonów na powierzchni i eksperymentalne wyznaczenie współczynników wpływających na relaksację jądrową jest zadaniem bardzo trudnym.

Kapilarne wznoszenie wody i ciśnienie rozsadzające w cienkich warstewkach wody

Zjawisko wznoszenia kapilarnego występujące w cienkich kapilarach polega na wznoszeniu się w nich cieczy dobrze zwilżających ścianki powyżej poziomu zanurzenia.

Znana jest ogromna rola kapilarnego wznoszenia wody w proszkach. Zgodnie z założeniami Terzagiego, jednym z podstawowych praw opisujących fizykochemiczne własności minerałów jest kapilarna teoria wznoszenia się wody. Jak podano w pracach [2, 4, 5, 8], w ciele stałym zachodzi drogą samodiffuzji przemieszczenie molekuł wody z grubszej warstewki do cienkiej.

Podobnie jak kohezja przeszkadza rozciągnięciu (powiększeniu) powierzchni cieczy, tak siła wnosząca ciągnie za sobą wodę w kapilarze, pokonu-

jąc siłę ciężkości. Brzegi menisku wody w kapilarze przedstawiają postępującą warstewkę wody, w której molekuly są zorientowane siłami powierzchniowymi ciała stałego. Taka woda powinna być traktowana jako woda związana. Dlatego prężność pary wodnej nad wklęsłym meniskiem jest mniejsza niż nad płaską powierzchnią wody objętościowej. Obecność wklęsłego menisku w kapilarze i zmniejszenie prężności pary wodnej nad nim nie jest przyczyną, jak przyjmowało wielu autorów, lecz skutkiem wznoszenia kapilarnego. Przemieszczenie się molekuł wody z fazy objętościowej do cienkiej warstewki w kapilarze zachodzi tylko do określonego etapu. Wysokość wody w kapilarze ustala się na pewnym poziomie, który jest uwarunkowany równowagą dynamiczną.

W bardzo wąskich rurkach kapilarnych wzrasta czas życia molekuł w pobliżu położenia równowagi wewnątrz cieczy, zmniejsza się ich ruchliwość (wzrasta lepkość), a oddziaływania między molekulami cieczy zbliżają się do oddziaływania molekuł z ciałem stałym. Częstotliwość drgań molekuł wewnątrz przypowierzchniowej cieczy zbliża się do częstotliwości drgań molekuł przy ciele stałym (w bardzo wąskich kapilarach najbardziej zorientowane przez powierzchnię warstewki wody nakładają się na siebie). W tym przypadku wznoszenie kapilarne ustaje.

W rurkach o większej średnicy oddziaływanie między molekulami cieczy i ciała stałego zmniejsza się z odległością od ścian, zbliżając się do oddziaływania między molekulami fazy objętościowej. Siła wznosząca, zmniejszona przez samodyfuzję molekuł wody, okazuje się niedostateczna, aby podnieść większą objętość wody w grubszej kapilarze. Przejściu molekuł z miejsc o dużej ruchliwości do miejsc o małej ruchliwości przeszkadza tendencja cieczy do skracania swojej powierzchni (kohezja). W takich kapilarach wznoszenie nie zachodzi.

Zjawisko ciśnienia rozsadzającego zostało opisane i wyjaśnione przez Dieriągina /37/. Ciśnienie rozsadzające występuje w cienkich warstewkach cieczy znajdujących się pomiędzy dwoma powierzchniami i jest ich charakterystyczną własnością. Objawia się ono siłą dążącą do odsunięcia od siebie obu powierzchni ciał stałych w wyniku różnic pomiędzy strukturą cieczy w miejscach bliskich powierzchni granicznej (w warstwie adsorpcyjnej) i w fazie objętościowej.

Znaczenie ciśnienia rozsadzającego w cienkich warstewkach wody można ocenić w procesie wietrzenia minerałów [116]. Podczas badań wykazano, że przy obecności mikropęknięć w piasku, wchodzące w te pęknięcia wodne roztwory elektrolitów doprowadzają do większego rozdrobnienia tego minerału. Metoda dyspergowania za pomocą dodatków substancji powierzchniowo-aktywnych jest stosowana szeroko w przemyśle materiałów budowlanych [7] (efekt Rebintera).

Teoria kinetyczno-molekularna pozwala wyjaśnić mechanizm ciśnienia rozsadzającego, wywołanego pogrubieniem cienkiej warstewki wody położonej między dwoma jednorodnymi powierzchniami ciała stałego. Przy obecności na powierzchni ciała stałego szczelin i wąskich pęknięć, jeżeli oddziaływanie między molekułami wody i ścianek ciała stałego jest większe od oddziaływania między molekułami wody, zachodzi zwilżanie powierzchni ścianek. Towarzyszy temu powstanie zorientowanej warstewki wody. W wyniku samodyfuzji następuje przemieszczenie molekuł wody z fazy objętościowej do cienkiej warstewki, co wywołuje ciśnienie rozsadzające. Im warstewka jest cieńsza, tym wpływ aktywnych centrów powierzchni jest bardziej orientujący i mniejsza jest ruchliwość molekuł wody w cienkiej warstwie. W rezultacie nasila się przemieszczenie molekuł z objętości lub z grubej warstewki do cienkiej, wzrasta ciśnienie rozsadzające, które dąży do rozdzielania ścianek szczelin.

Jak wykazał DieriaGIN [37], ciśnienie rozsadzające znika, gdy grubość warstewki cieczy rozsadzającej ścianki jest większa od pewnej wielkości h_{kr} . Tak jak wielkość ξ zmniejsza się bardzo szybko wraz ze wzrostem odległości od centrów aktywnych; podobnie, następuje zwiększenie grubości warstewki zmniejsza ξ i intensywność przemieszczania się molekuł wody drogą samodyfuzji.

Zjawisko ciśnienia rozsadzającego można zatem rozpatrywać jako składające się z dwóch związanych wzajemnie procesów: zwilżania powierzchni ścianek ciała stałego z tworzeniem cienkiej warstewki wody i przemieszczania się molekuł wody z fazy objętościowej lub z grubej warstewki (z miejsc o bardziej ruchliwych molekułach) do cienkich warstewek (do miejsc o mniejszej ruchliwości molekuł).

Na zakończenie można dodać, że w zależności od rodzaju, ładunku, budowy powłoki elektronowej i innych własności minerałów, aktywne centra

powierzchni odpowiednio wpływają na ruch translacyjny najbliższych im molekuł wody. Jeżeli przy oddziaływaniu z powierzchnią czas przebywania molekuł wody na powierzchni jest większy niż w fazie objętościowej, to zachodzi zwilżanie i rozpyływanie wody po powierzchni ciała stałego. Tworzy się warstewka wody, której molekuly są zorientowane przez aktywne centra powierzchni. Do tej warstewki przez samodyfuzję zachodzi przemieszczenie się wody z warstewki grubszej.

Padday [110] zapisał ciśnienie rozsadzające π jako sumę oddziaływań van der Waalsa π_{LL} i π_{SL} , sił elektrostatycznych π_{el} oraz wynikające ze zmian swobodnej energii, jako wynik strukturalnych modyfikacji w cieczy spowodowanych przez ciało stałe π_i :

$$\pi = \pi_{LL} + \pi_{SL} + \pi_{el} + \pi_i, \quad (3)$$

gdzie:

π_{LL} - ciśnienie rozsadzające ciekłego filmu podczas nieobecności ciała stałego,

π_{SL} - efekt oddziaływania ciała stałego z filmem.

Tak więc π_i obejmuje także hydratację miejsc polarnych i jonowych na ciele stałym, oddziaływania dipol-dipol itp. Z równania nie wynika jednakże, że poszczególne składowe mogą zmieniać się wraz ze zmianą temperatury, co stwierdzono w układzie woda pomiędzy dwoma płytkami kwarcowymi w temperaturze 273-333 K.. Stwierdzono, że w tym zakresie temperatur wartość π objawiała się kilkoma minimami i maksimami. Ponieważ oddziaływania jon-dipol i dipol-dipol wywołują zmiany monotoniczne, to obserwowane ekstrema powinny wynikać ze zmiany struktury wody. Jeżeli ciśnienie rozsadzające rozpatrzmy jako zmianę swobodnej energii wody wraz ze zmianą odległości:

$$\pi = - \left[\frac{\partial F}{\partial h} \right]_T \quad (4)$$

i ponieważ:

$$dF = dU - T dS, \quad (5)$$

więc zmiany strukturalne są związane ze zmianami energii wiązań

międzycząsteczkowych, jak i przestrzennego uporządkowania.

Peschel /113/ Wyzначył ciśnienie rozsądzające wody pomiędzy dwoma powierzchniami kwarcu. Autor zmierzył siły występujące pomiędzy płaszczyznami kwarcu w wodzie. W stałej temperaturze ciśnienie rozsądzające opisuje równanie:

$$P = \frac{C}{d^n}, \quad (6)$$

gdzie:

d - odległość pomiędzy płaszczyznami,

C, n - parametry zależne od temperatury.

Badano ciśnienie rozsądzające, gdy odległość między płytkami kwarcu była rzędu setnych części nm i mniejsza. Na podstawie badań stwierdzono istnienie uporządkowanej struktury wody o określonym zasięgu, ulegającej różnym przemianom w różnych temperaturach.

Obniżenie temperatury zamarzania wody związanej

Od dawna wiadomo jest, że część wody znajdująca się w ciałach stałych jako woda zaadsorbowana, którą można traktować jako wodę związaną z powierzchnią minerałów, zamarza w temperaturze znacznie niższej niż 273 K. Wykazał to Bouyoucos w 1916 r. za pomocą dilatometru, stwierdzając, że rozszerzalność wywołana zamarzaniem wody jest mniejsza, niż wynikałoby to z jej całkowitej rozszerzalności /137/.

Badania-derywatograficzne wykazały /13/, że pik egzotermiczny zamarzania wody zawartej w montmorylonicie pojawia się dopiero przy około 267 K; jego temperatura obniża się, jeżeli zmniejsza się ilość wody i może dojść do temperatury około 243 K. Ponadto w zakresie od 238 do 213 K zaobserwowano dwa dodatkowe piki egzotermiczne, których temperatura nie zależy od ilości wody, lecz od rodzaju minerału ilastego i kationu wymiennego. Pierwszy z nich przedstawia zamarzanie wody w porach i w obszarach między blaszkami. Temperaturą zamarzania rządzi zjawisko "nukleacji", które wiąże się ze zmniejszeniem ilości wody, zgodnie z zasadą podaną przez Lova i współpr. /87/. Dla kaolinitu temperatura zamarzania

wody przypowierzchniowej osiąga wartość 263-253 K, a dla montmorylonitu nawet 243 K. Po zestaleniu się wody na granicy faz minerał ilasty-woda pozostają jedna lub dwie warstwy wody monomolekularnej nie zamarzającej. Pierwszy z niskotemperaturowych pików egzotermicznych (238 do 233 K) odpowiada zestaleniu się tych pozostałych monowarstewek wody [137]. Następny pik (233 do 223 K) odpowiada zestaleniu się wody międzypakietowej minerałów pęczniejących. W czasie zamarzania montmorylonitu obserwuje się usuwanie części wody międzypakietowej, co zmniejsza odstęp między równoległymi płaszczyznami sieciowymi d_{001} z około 1,9 nm do 1,6 nm. Woda ta zamarza na zewnątrz blaszek. Wzrost temperatury powoduje proces odwrotny [13].

Podczas procesu zamarzania krystalizuje najpierw woda objętościowa i woda z tzw. "słabo zmienioną strukturą", natomiast w stanie niezamarzniętym pozostaje woda silnie związana z powierzchnią. Grubość warstewek tej wody zmniejsza się i tworzy się różnica koncentracji ciekłej wody między strefą tworzenia lodu a warstewką przypowierzchniową, która powoduje, w warunkach dostatecznego przewodnictwa wodnego próbki, przemieszczenie ciekłej wody. Jest to zjawisko migracji wody w czasie zamarzania. Molekuły migrującej wody grupując się w strukturę lodu, przyczyniają się do wzrostu wcześniej utworzonych kryształów lodu lub do powstania nowych. Za przyczynę obniżenia temperatury zamarzania wody związanej uważa się jej wzajemne oddziaływanie z aktywną powierzchnią lub rozpuszczonymi jonami. Zatem temperatura zamarzania jest tym niższa, im silniej jest związana woda z powierzchnią ciała stałego. Podczas obniżania temperatury i stopniowego procesu zamarzania, warstwa wody o podwyższonej ruchliwości w mineralu staje się coraz cieńsza. Cienkie błonki wody niezamarzającej na powierzchni istnieją nawet w bardzo niskich temperaturach [5, 10, 140, 141]. Ananian i współpr. [10] podają, że w ilach niezamarznięte warstewki wody mogą występować nawet w temperaturze 213 K.

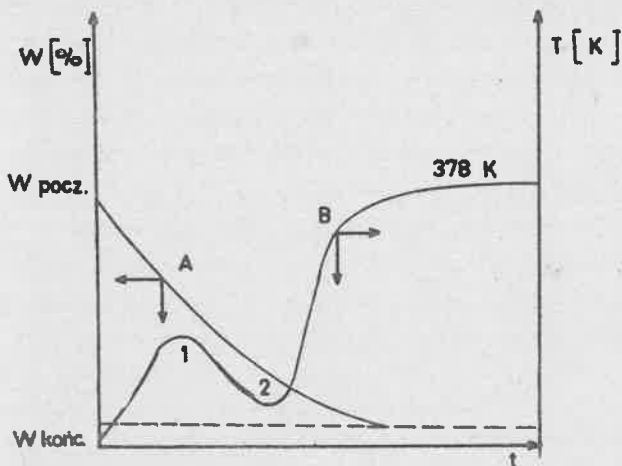
W pracy [135] przedstawiono pomiary temperatury zamarzania wody w cienkich kapilarach szklanych, czystych i zmodyfikowanych butyloaminą i kwasem olejowym, umieszczonych w odpowiednio skonstruowanej komorze pomiarowej i w dilatometrze. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że temperatura zamarzania wody w cienkich kapilarach zależy od

promienia tych kapilar oraz od rodzaju substancji, zaadsorbowanych na ściankach wewnętrznych kapilar. Pomiary temperatury zamarzania wody w kapilarach za pomocą dilatometru przeprowadzono w następujący sposób. Wypełnione wodą kapilary umieszczano wewnątrz dilatometru, który wkładano do zasobnika zimna. Następnie odczytywano zmiany temperatury i ciśnienia powietrza w dilatometrze za pomocą manometru rtęciowego. Z otrzymanych danych eksperymentalnych wynika, że w zakresie temperatur od 263 do 261 K występuje niewielki wzrost ciśnienia w dilatometrze, spowodowany zwiększeniem się objętości zamarzającej wody w kapilarach o średnicy 4×10^{-4} m.

Chcąc głęboko obniżyć temperaturę zamarzania wody w danym ośrodku dyspersyjnym, należy wytworzyć jak najwięcej wody związanej. Można to osiągnąć m.in. poprzez zwiększenie powierzchni właściwej danego ośrodka dyspersyjnego. Jest rzeczą wiadomą, że najdrobniejsze frakcje danej substancji posiadające pewien procent wody zamarzają w temperaturze niższej niż tzw. frakcje średnie /151/. Powiększenie powierzchni właściwej badanego ośrodka dyspersyjnego można osiągnąć przez dodatek drobno zmielonych substancji (np. węgla do rudy żelaza) i w ten sposób zabezpieczyć ładunek przed zamarzaniem /151-154, 160/.

Efekt obniżenia temperatury wrzenia wody w układach zdyspergowanych

Zjawisko obniżenia temperatury wrzenia wody stwierdzono w wilgotnych ilach /45/. Podczas badania procesu suszenia ilów przy stałej temperaturze 378 K i jednoczesnym pomiarze temperatury próbki otrzymuje się wyniki przytoczone na rysunku 9. Z rysunku tego wynika, że krzywa suszenia A opada monotonicznie wraz z obniżeniem się wilgotności w czasie. Natomiast krzywa B, przedstawiająca zmianę temperatury próbki w czasie, podnosi się do punktu 1 (ok. 333 K), następnie spada do punktu 2 (ok. 323 K i dalej podwyższa się do $T = 378$ K). Krzywa B z minimum temperatury w punkcie 2 wskazuje na wrzenie wody. Przypuszcza się, że w ilach istnieją dwa rodzaje porów: pory - kapilary między cząstkami ilu i mikropory w samych cząstkach. Proces powstawania wody związanej w mikropo-



Rys. 9. Zależność wilgotności i temperatury próbki iłu od czasu jej suszenia /45/

rach prowadzi do zagęszczenia wody w pobliżu powierzchni i do rozrzedzenia ze zmniejszeniem prężności pary w centralnych częściach kapilar i ultrapor. Przy tym działanie zewnętrznej prężności pary kompensuje się działaniem menisków i warstewek trwale związanej wody, zatykających bardzo wąskie kapilary. Przy przejściu w stan wrzenia wody związanej, ciśnienie w kapilarach podwyższa się i para ulatniając się, przedostaje się na zewnątrz. Zjawisku temu towarzyszy spadek temperatury do punktu 2 (krzywa B) i następnie temperatura próbki podnosi się monotonicznie do 378 K.

Z kształtu krzywej B można przypuścić, że ciśnienie pary wodnej nad warstewką wody związanej jest mniejsze niż nad wodą objętościową. Założenia te zostały potwierdzone przez badania eksperymentalne /45/.

Pojemność cieplna wody związanej

Na temat pojemności cieplnej wody związanej w literaturze można znaleźć różne dane. Niektórzy autorzy podają, że pojemność cieplna wody związanej jest mniejsza od jedności. Są również dane, które podają, że pojem-

ność cieplna nie zmienia się podczas adsorpcji wody na węglu [74/.

Podczas przejścia wody objętościowej w związaną następuje zmiana takich jej termodynamicznych parametrów, jak entalpia, entropia itd. Innymi słowy - przy przejściu wody w stan związany pojemność cieplna nie może pozostawać wartością stałą. Między wodą związaną i objętościową istnieje równowaga dynamiczna. Podczas ogrzewania układu, równowaga ta przechyla się na stronę zmniejszania ilości wody związanej. Podczas pomiarów eksperymentalnych pojemności cieplnej dostarczone ciepło jest zużywane zarówno na ogrzewanie układu, jak i na zmianę w nim powyższej równowagi. Proste termodynamiczne rozważania wykazują, że pojemność cieplną wody związanej można wyrazić za pomocą równania [74/:

$$C_z = C_w - \frac{Q}{T}, \quad (7)$$

gdzie:

C_w - pojemność cieplna wody objętościowej,

Q - ciepło towarzyszące powstaniu 1×10^{-3} kg wody związanej.

Z danych literaturowych wynika, że ciepło zwilżania w odniesieniu do 1×10^{-3} kg wody związanej równe jest w przybliżeniu 334,4 J dla wielu substancji hydrofilowych. Podczas doświadczeń przeprowadzonych w temperaturze pokojowej otrzymano dla wody związanej wartość $C_z = 0,73$ wielkości pojemności cieplnej wody objętościowej [74/]. Jak obecnie wiadomo, pierwsze molekuły wody adsorbują się z dużym efektem cieplnym na powierzchni minerałów [66, 156/]. Oznacza to, że pojemność cieplna będzie mniejsza w przypadku, gdy układ zwilżany nie jest całkowicie nasycony wodą.

Lepkość wody związanej

Lepkość jest bardzo ważną strukturalną własnością cieczy. Zależy ona od typu wiązań i koordynacji molekuł [86/. Pomiaru lepkości wody związanej zostały przeprowadzone metodą NMR w kaolinicie i różnych typach montorylonitów [165/, jak również w kwarcowych kapilarach przy zastosowaniu odpowiedniej aparatury [146, 168/. Badania wykazały wysoką lepkość wody zaadsorbowanej zarówno w układach dyspersyjnych, jak i w kapilarach [84-86, 131, 146, 165, 168/.

Podczas badań lepkości wody związanej w ilach, za pomocą spektrometrów NMR, wyznaczono czasy relaksacji, których odwrotność jest w przybliżeniu proporcjonalna do wielkości lepkości /15/. Z otrzymanych danych eksperymentalnych wynika, że przy małych zawartościach wody w ilach odwrotności czasów relaksacji (a zatem i lepkość wody) są duże i maleją wraz ze wzrostem jej zawartości w próbce. Dla montmorylonitu sodu przy 100% nasyceniu wodą, czas relaksacji wynosi około 1×10^{-3} sec i zgodnie z danymi Bloembergena /24/ odpowiada lepkości 11 Ns/m^2 . Przy nasyceniu 40% wodą otrzymano lepkość 33 Ns/m^2 .

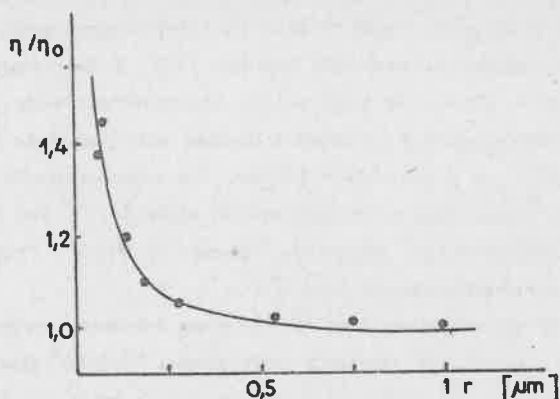
Pomiary wykonane przez Lova /85/ z pastą bentonitu zawierającą 82% wody wykazały, że energia aktywacji wody wynosi $18,2 \times 10^3 \text{ J/mol}$, podczas gdy energia aktywacji wody objętościowej wynosi $16,1 \times 10^3 \text{ J/mol}$. Stąd lepkość wody zaadsorbowanej jest około 2,5 raza większa od lepkości zwykłej wody.

Oster i Low /101/ wykazali, że energia aktywacji jonów poruszających się z dwiema warstwami molekularnymi wody w paście bentonitu wynosi $33,4 \times 10^3 \text{ J/mol}$. Jeżeli weźmiemy energię aktywacji dla poruszających się jonów równą lub bliską energii aktywacji dla przepływu lepkości, to uzyskamy lepkość 700 razy większą od lepkości wody objętościowej przy zawartości około 40% wody w paście.

Rosenquist /126/ badał część samodyfuzyjną iłu i obliczył, że lepkość wody wzrosła od 25 Ns/m^2 , przy zawartości 30% wody do 155 Ns/m^2 , przy zawartości 10% wody. Z pomiarów czasu relaksacji grunditu wyznaczono lepkość wody wynoszącą 40 Ns/m^2 przy 10% zawartości wody. Natomiast współczynnik samodyfizji wody związanej uzyskano mały.

Podsumowując powyższe badania należy stwierdzić, że dane dotyczące lepkości wykazują pewien rozrzut, jakkolwiek wszystkie eksperymenty potwierdzają, że lepkość pierwszych kilku warstw molekularnych wody zaadsorbowanej w układach dyspersyjnych jest wiele razy większa niż wody objętościowej.

Czurajew i współpr. /168/ wykonali pomiary lepkości wody w kwarcowych mikrokapilarach. Z otrzymanych danych eksperymentalnych wykreślono zależność lepkości względnej od promienia mikrokapilar (rys. 10). Z rysunku wynika, że dla wody, której molekuly orientują się pod wpływem

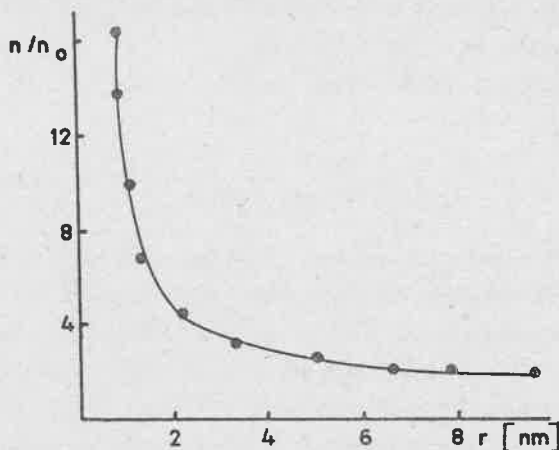


Rys. 10. Względna lepkość wody jako funkcja promienia kwarcowych kapilar [168/

sił powierzchniowych, lepkość zwiększa się, gdy promień kapilar maleje. Wartość lepkości względnej powoli rośnie, gdy wielkość promienia kapilar maleje do wartości $r = 0,5 \mu\text{m}$ i zwiększa się o 33-40%, gdy $r = 0,05 \mu\text{m}$. Powyższe zmiany lepkości względnej są zgodne z wielkościami uzyskanymi przez Tovbinę [146/ na próbkach silikażelu, o różnych wielkościach porów, które zostały przedstawione na rysunku 11. Zmiany w strukturze wody w kapilarach, gdy $r < 0,5 \mu\text{m}$ potwierdziły badania mikroskopowe rozszerzalności cieplnej przeprowadzone przez Fiediakina [39, 50/.

W przypadku elektrolitów, a zwłaszcza w roztworach rozcieńczonych, na lepkość wpływa stężenie (efekt Eisteina) oraz oddziaływania jonów z wodą, które doprowadzają do podwyższenia, jak i obniżenia lepkości [129/.

W przypadku, gdy elektrolit tworzą jony małe lub wielowartościowe (Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}), osłabiają one ruch translacyjny molekuł wody i podwyższają jej lepkość. Jest to według Samojłowa "dodatnią hydratacja". Jony duże (K^+ , Cs^+ , J^-) zwiększają ruch translacyjny molekuł wody i obniżają lepkość ("ujemna hydratacja"). Podane wyżej hipotezy znajdują potwierdzenie we wcześniejszych badaniach widm promieniowania podczerwonego, polarnego molowego cząstkowego ciepła właściwego, zmian entropii hydratacji jonowej i entropii niszczenia struktury, ruchliwości jonów, zmniejszenia



Rys. 11. Względna lepkość wody jako funkcja promienia kapilar w silikazelu [146]

czasów relaksacji, stałej dielektrycznej oraz w badaniach zmian samodyfuzji wody w roztworach elektrolitów [17, 36, 130, 133/.

Powyższe zachowanie się jonów w wodzie wyjaśnia się następująco [81/. Jon zajmując miejsce molekuly wody w jej strukturze, może oddziaływać z sąsiednimi cząsteczkami wody energią wiązania, której wartość może być większa lub mniejsza od energii wiązania molekuł wody między sobą. W pierwszym przypadku (tzn. gdy energia wiązania jest większa) jon obniża ruch translacyjny molekuł wody, wzmacnia jej strukturę i podwyższa lepkość. Gdy energia wiązania jonu z wodą jest mniejsza, wówczas sąsiadując z jonem molekuly wody są mocniej związane przez otaczające je cząsteczki wody, tworzy się "dziura" w osłabionej w ten sposób strukturze wody i lepkość zostaje obniżona w porównaniu z lepkością wody objętościowej.

Tschapek i Wasowski [147/ badali własności wody związanej w roztworach wodnych elektrolitów z pomiarów napięcia powierzchniowego w obecności heptanolu o stężeniach powyżej micelowania. Z powodu hydratacji jonów, wzrasta stężenie heptanolu w "wolnej" części roztworu. Autorzy wysunęli wnioski ze swych badań:

1. W nasyconych elektrolitach, około 90% wody jest unieruchomionej przez

jony tworząc wodę związaną lub zhydratowaną;

2. Stopień hydratacji w nasyconych roztworach elektrolitów jest odwrotnie proporcjonalny do stężenia elektrolitu;

3. Wyniki te są zgodne z ideą heterogeniczności roztworów elektrolitów.

Gęstość wody związanej

Większość autorów przyjmowała do tej pory, że woda związana charakteryzuje się podwyższoną gęstością w porównaniu z wodą objętościową. Jednakże obecnie można znaleźć także publikacje, z których wynika, że gęstość wody związanej jest mniejsza od gęstości wody objętościowej. Wydaje się, że współczesna wiedza o strukturze wody związanej i ruchu translacyjnym jej molekuł pozwala wyjaśnić zmiany w gęstości, jak również wyniki rozbieżności w danych doświadczalnych. Zatrzymamy się na chwilę przy historii tego zagadnienia.

Na podstawie przeprowadzonych badań [120] stwierdzono, że wraz ze zbliżeniem się molekuł wody do powierzchni ciała stałego, zmienia się struktura ciekłej wody i autor dochodzi do wniosku, że gęstość wody związanej jest większa od $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Jednakowoż zaznacza się, że badania Nicza nie są zgodne z tymi wnioskami, bowiem na podstawie badań piknometrycznych przyjmuje, że zaadsorbowana woda higroskopijna posiada gęstość mniejszą niż woda objętościowa.

Rozpatrując fizyczne własności wody związanej, Rode [125] wskazał na podstawie danych eksperymentalnych, że woda związana posiada podwyższoną gęstość. Inne wyniki otrzymali Nicz i Czeracki, według których gęstość pierwszej porcji wody zaadsorbowanej z fazy gazowej w minerałach ilastych, wynosi $0,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Gęstość następnych porcji wody zwiększa się stopniowo do jedności. Autorzy podają, że woda przy adsorpcji orientuje się tworząc siatkę przestrzenną, w której dipole molekuł są bardziej rozluźnione, niż przy stanie zasocjowanym w ciekłej wodzie.

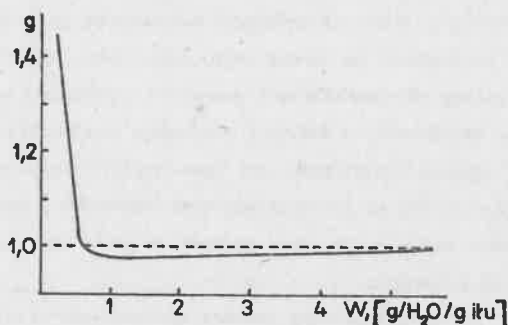
Bardziej współczesne okazują się badania Grima [57]. Na podstawie eksperymentów szeregu autorów przyjmuje on, że woda zaadsorbowana na powierzchniach minerałów ilastych znajduje się w innym stanie fizycznym

niż woda objętościowa. Tworzy ona cienką błonkę na powierzchni porów i w miejscach zetknięcia cząstek minerału ilastego. Taką wodę Grim nazywa wodę "nie-ciekłą". Woda adsorbująca się posiada gęstość w zależności od konfiguracji jej molekuł na powierzchni minerałów ilastych. Konfiguracja ta z kolei zależy od charakteru i geometrii rozłożenia na powierzchni cząstek centrów aktywnych, z którymi oddziałują cząsteczki wody. Autor przytacza dane zależności grubości tej "nie-ciekłej" wody od rodzaju kationów, znajdujących się na powierzchni tych minerałów, jak również dane dotyczące gęstości wody, przy czym gęstość ta może być zarówno większa, jak i mniejsza od jednostki.

Rozpatrując krystalochemiczną budowę mineralnych cząstek iłu i oddziaływanie ich z wodą, Popow /117/ wykazał, że struktura pierwszej zaadsorbowanej warstwy wody podporządkowuje się siatce krystalicznej minerału. Ruch translacyjny molekuł wody związanej wiązaniami wodorowymi (na pierwszej warstwę nakładają się następne itd.) jest uzależniony od ładunku sieci krystalicznej i zaadsorbowanych na powierzchni kationów wymiennych.

Wychodząc z krystalochemicznych badań wody w zamrożonych iłach Bokij /26/ uważa, że cienkie adsorpcyjne warstewki wody mają silnie "zaburzoną" strukturę. Tłumaczy to tym, że geometryczne rozłożenie aktywnych centrów na powierzchni cząstek iłu, wpływających na ruch translacyjny najbliższych im molekuł wody, odbiega od rozłożenia molekuł w strukturze wody objętościowej. Można na przykład przyjąć, że w minerałach ilastych centrami aktywnymi oddziałującymi z wodą są grupy hydroksylowe umiejscowione w heksagonalnych punktach powierzchni minerału. Odległość pomiędzy centrami heksagonalnymi w tlenkowych minerałach ilastych wynosi 0,55 nm. Natomiast odległości między molekułami w wodzie i w lodzie są rzędu 0,276 nm. Dlatego adsorbowane w centrach molekuły wody nie mogą z sobą tworzyć wiązań wodorowych. Na powierzchniach minerałów ilastych nie może się więc tworzyć warstewka wody o strukturze wody objętościowej. Dlatego też cienkie warstewki wody będą miały strukturę rozluźnioną.

Niektórzy autorzy /45/ podają, że średnia gęstość wody związanej w iłach wynosi $1,2 \times 10^3$ - $1,4 \times 10^3$ kg/m³ (w substancjach białkowych może sięgać 2×10^3 kg/m³) i zmienia się w sposób przedstawiony na rysunku 12. Również według badań De Wita, Arensa /40/ i Owczarenki /109/ gęstość



Rys. 12. Zależność lepkości wody związanej od jej zawartości w próbce
iłu /45/

wody związanej wynosi $1,3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ i w miarę oddalania się od powierzchni zmniejsza się, według Marina /92/, do około $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Jednakże w literaturze można znaleźć wiele danych eksperymentalnych, które potwierdzają, że w niektórych przypadkach gęstość wody związanej jest mniejsza od $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Wyniki takie otrzymali Anderson i Low /12, 83, 88/ za pomocą odpowiedniej aparatury. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że gęstość wody maleje w sposób ciągły, gdy powierzchnie cząstek iłu zbliżają się do siebie. Przy odległości około 1 nm gęstość wody na bentonitach Li, Na i K wynosi odpowiednio 975, 972 i 981 kg/m^3 . Stwierdzono również, że gęstość wody związanej zależy również od zawartości wody w minerałach ilastych, temperatury i wymiennych kationów.

Za zmianę gęstości wody są zatem odpowiedzialne siły wzajemnego oddziaływania między cząsteczkami iłu i wody, natomiast zmiana gęstości wody w zależności od rodzaju kationu wymiennego jest wynikiem wpływu danego kationu na ruch translacyjny najbliższych molekuł wody. Wiadomo jest (rozdział "Lepkość wody związanej"), że "ujemnie" hydratujące jony zwiększają ruchliwość najbliższych molekuł wody, rozluźniając strukturę wody, natomiast "dodatnio" hydratujące zmniejszają ruchliwość molekuł wody /129/. Badania Matjasza /93/ wykazały, że w pobliżu powierzchni odpowiednio przygotowanych zeolitów ruch translacyjny molekuł wody zmienia się w zależności od rodzaju kationów na powierzchni w następującej kolejności:



Istnieje więc tutaj pewna korelacja z danymi Samożłowa /129, 130/ o stopniu i charakterze hydratacji tych jonów. Eksperymentalne dane otrzymane za pomocą NMR potwierdzają badania Lowa /12, 83, 88/ i Ananiana /3/. Według nich w pobliżu powierzchni, na której znajduje się "ujemnie" hydratuujący kation, ruchliwość molekuł wody jest duża (lepkość mniejsza), niż w pobliżu powierzchni posiadającej "dodatnio" hydratuujące kationy. Dlatego w rozdziale "Własności wody związanej..." w wyrażeniu (2) wielkość ξ zmniejszająca się pod wpływem wielkości barier potencjalnych aktywnych centrów ciała stałego może być dodatnia i ujemna.

Badania teoretyczne i eksperymentalne potwierdzają sugestię, że odmiennie własności wody związanej są spowodowane zmianą jej struktury. Struktura wody związanej formuje się w zależności od geometrycznego rozłożenia aktywnych centrów powierzchni i ich charakteru, a zatem wpływu na ruch translacyjny najbliższych molekuł wody. Dlatego w zależności od warunków, gęstość wody związanej może być zarówno większa, jak i mniejsza od $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$. Ze wzrostem odległości molekuł wody od aktywnych centrów powierzchni stopień zmiany struktury wody zmniejsza się, fizyczne własności wody związanej zbliżają się do własności wody objętościowej.

Własności dielektryczne wody związanej z powierzchnią

Dodatek wody do minerałów umieszczonych między okładkami kondensatora wywołuje zmianę pojemności elektrycznej układu ΔC . Na podstawie pomiarów ΔC próbowano wyznaczyć efektywną stałą dielektryczną warstwy wody zaadsorbowanej. Argue i Maass /16/ podali, że stała dielektryczna wody zaadsorbowanej na materiałach celulozowych wzrasta do wartości mniejszej niż $1/4$ stałej dielektrycznej czystej wody dla początkowego okresu adsorpcji, aż do wartości równej stałej dielektrycznej czystej wody w miarę zbliżania się do stanu nasycenia. Palmer /111/, korzystając ze wzoru na stałą dielektryczną mieszaniny, obliczył średnią stałą dielektryczną wody przy różnym nawilżeniu iłu. Wartość średniej stałej dielektrycznej wzrasta od wartości 5 przy prawie zerowym nasyceniu do około 80 przy zawartości 80-100% wody. Wyzначił również stałą dielektryczną wody znajdującej

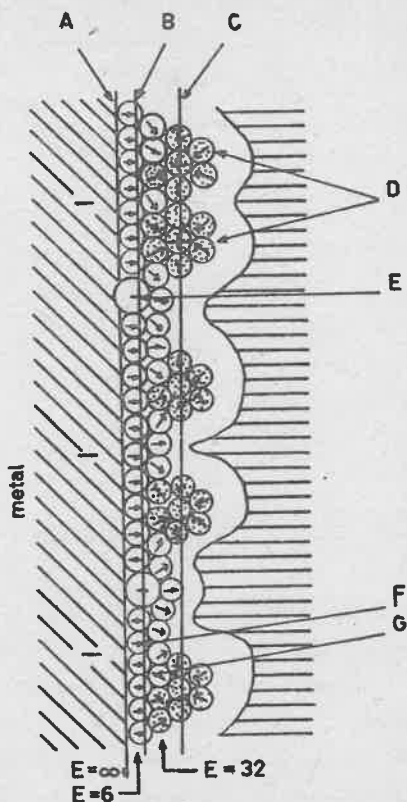
się między płytkami miki dla częstotliwości 2 MHz. Wartość stałej dielektrycznej maleje z 20 przy grubości filmu wodnego 5 μm do wartości mniejszej niż 10 przy grubości około 2 μm . Ponadto stwierdził, że stała dielektryczna przy niskich częstotliwościach jest w przybliżeniu dwa razy większa niż przy niskich.

Wykonano obliczenia stałej dielektrycznej /25/ warstewek wody w zależności od odległości od powierzchni. Grubość warstwy podwójnej dla wszystkich kationów, dla których możliwe są jeszcze pomiary, wynosi około 0,1 nm. Dla kationu K^+ z jedną warstewką wody wartość stałej dielektrycznej wynosi 6. Niezależne badania wykonane przez Rampalla i współpr. /122/ wykazały, że stała dielektryczna pierwszej warstewki wody zmierzona w zakresie mikrofal ($f = 10^{11}$ c/s) wynosi 6. Wartość ta obrazuje polaryzację powłok elektronowych i jąder, podczas gdy wartości otrzymane za pomocą metod optycznych są obrazem tylko polaryzacji elektronowych. W elektrycznej warstwie podwójnej w polu statycznym oba powyższe składniki stałej dielektrycznej wpływają na wartość stałej dielektrycznej wody, niezależnie od czynników będących funkcją momentu dipolowego i stąd mają wartość 6. Spolaryzowanie zachodzące w niskim polu, gdy molekuły wody zmieniają orientację ze zmianą ładunku na elektrodzie, może być wzięte pod uwagę wówczas, gdy chodzi o udział asocjującej różnicy potencjałów w całej warstwie podwójnej. Stała dielektryczna warstewek wody zmienia się z odległością (rys. 13), w zależności od struktur asocjujących wody, które wzrastają, gdy rośnie odległość od metalu.

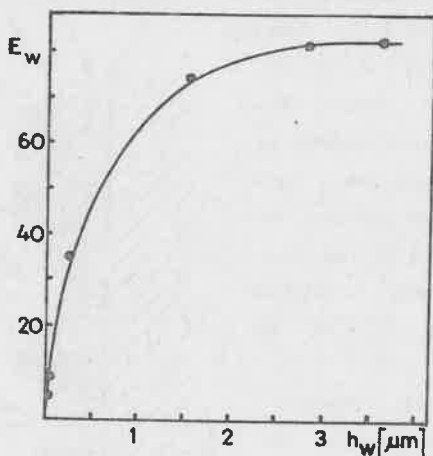
Wykonano również pomiary stałej dielektrycznej warstewek wody wprowadzonych pomiędzy powierzchnie miki przy użyciu mostka ze wzmacniaczem o częstotliwości 20 kHz /98/. Czułość obwodu mierzącego przy pomiarach pojemności poniżej 100 pF wynosiła 0,01 pF. Powierzchnie miki przygotowano w formie dysków o średnicy 2×10^{-2} m i grubości 20-45 μm , których kanty były wypolerowane. Przez ciśnieniowe naniesienie srebra zapewniono kontakt elektrod z powierzchniami płytek. Najpierw mierzono pojemność elektryczną płytek miki, które następnie były oczyszczane, a potem wprowadzano pomiędzy nie wodę redestylowaną. Mierzono również pojemność elektryczną płytek miki w funkcji czasu, w którym ta warstewka stawała się coraz cieńsza.

Wstępne wyniki tych badań zobrazowano na rysunku 14, który przedstawia zależność stałej dielektrycznej wody od grubości warstewki filmu, zmierzonej metodą optyczną. Stała dielektryczna warstewek wody pomiędzy płytkami miki maleje od wartości 80 do wartości 4,5, gdy grubość warstewek wody zmienia się od $3,7 \mu\text{m}$ do $0,007 \mu\text{m}$.

Na podstawie tych wyników badań można wnioskować, że odmiennie własności cienkich warstewek wody zaczynają się pojawiać przy ich grubości rzędu $1,5 \mu\text{m}$, a w warstewkach o grubości rzędu dziesiątych części μm molekuly wody praktycznie całkowicie pozbawione są możliwości ruchu obrotowego. Silne pole elektryczne powierzchni miki, którego wielkość może dojść, przy odległości $0,2 \text{ nm}$ od powierzchni, do wartości $6 \times 10^{10} \text{ N/C}$, mocno wiąże molekuly wody i układa je głównie w sposób pionowy do powierzchni. Ruch cieplny w temperaturze pokojowej nie jest w stanie zaburzyć istotnie tej struktury, gdyż energia ruchu cieplnego molekuł wody jest około 25 razy mniejsza od energii molekuł na powierzchni. Temu dużemu uporządkowaniu ułożenia molekuł w warstewkach i powstaniu quasi-statycznego pola między warstewkami molekuł, towarzyszy zanik epitaksyjnego oddziaływania dipolowo-orientującego i dipolowo-induko-



Rys. 13. Model struktury podwójnej warstwy elektrycznej wody związanej [25] A-płaszczyzna metalu; B-płaszczyzna Helmholtza; C-płaszczyzna Gouy'a; D-zdehydratyzowane kationy; E-specyficznie zaadsorbowane aniony; F-pierwsza warstwa wody; G-druga warstwa wody.



Rys. 14. Zależność stałej dielektrycznej od grubości warstwy wody [98/

wanego molekuł, a także siły wiązań wodorowych. Siły pola powierzchni zmniejszają się wraz z odległością od powierzchni.

Badania dielektryczne wykazały również odmienne własności wody adsorpcyjnej na powierzchni kwarcu [169/]. Badania dielektrycznej relaksacji układu kwarc-woda wykazały, że w odróżnieniu od czystej wody i lodu, woda adsorpcyjna charakteryzuje się szerokim przedziałem czasu relaksacji, co wynika z wielofazowej struktury adsorbentu. Należy dodać, że w złożonym heterogenicznym układzie, jakim jest układ dyspersyjny adsorbent-adsorbat, otrzymanie wyników parametrów dielektrycznych fazy adsorbowanej następuje wiele trudności. Niektóre wartości można uzyskać z wielkości addytywnych, z których ocenia się współczynnik korelacji i kąt orientacji dipoli wody na powierzchni silikażelu.

Porównanie parametrów dielektrycznych wody objętościowej i związanej wykazało, że podczas tworzenia struktury wody adsorpcyjnej ma miejsce tendencja do antyparalelnego rozłożenia dipoli wody.

W wielu pracach wykazano, że w pobliżu hydrofobowych powierzchni warstewki wody posiadają anomalne własności dielektryczne [59, 169/]. Na powierzchniach metalicznych zmiana tych własności ma miejsce w 2-3 warstewkach [25/.

Przewodnictwo elektryczne cienkich filmów wody

Pomiary przewodnictwa elektrycznego filmów wodnych przeprowadzono na kryształach miki /96, 112/. Na wolnej powierzchni kryształów miki adsorbowane molekuly wody z fazy gazowej tworzą polimolekularną warstwę grubości 20 nm. Grubość ta zmienia się w zależności od ciśnienia pary wodnej w komorze pomiarowej. Pomiary grubości filmu wodnego zostały wykonane metodą optyczną (goniometrem polaryzacyjnym), której podstawą jest zmiana parametru polaryzacji eliptycznej światła odbitego. Jednocześnie mierzono przewodnictwo powierzchniowe filmu, które daje możliwość obliczenia specyficznego przewodnictwa elektrycznego filmu polimolekularnego, na powierzchni kryształu miki σ_s .

Wzrostowi grubości filmu wodnego towarzyszy wzrost przewodnictwa powierzchniowego σ_s i przewodnictwa objętościowego σ_{sp} . Wielkość σ_s wzrasta szybciej, niż wartość σ_{sp} wraz ze wzrostem grubości filmu h . Jeżeli ciśnienie względne p/p_0 rośnie z 0,1 do 1, wartość h rośnie o wskaźnik 14, σ_s o wskaźnik 100, σ_{sp} zaś o wskaźnik 7. Zmniejszenie się przewodnictwa wraz ze zmniejszeniem się grubości filmu wody, jest konsekwencją zwiększenia stopnia doskonałości w jego strukturze.

Przewodnictwo cieplne cienkich warstewek wody

W pracach /96, 97/ przedstawiono badania przewodnictwa cieplnego cienkich warstewek wody na powierzchniach kryształów miki. Wykazano w nich, że warstewki wody, o strukturze uformowanej przez siły powierzchni kryształów miki, posiadają anomalnie wysokie przewodnictwo cieplne. Pomiarzy wykonano na próbkach składających się z blaszek miki o grubości 20-40 μm . Między blaszkami znajdowała się woda. Grubość warstewki wody regulowano przez stopniowe ściskanie blaszek miki. Temperatura w komorze pomiarowej była mierzona z dokładnością 0,01-0,02 K. Przewodnictwo cieplne obliczono z równania wynikającego z ogólnej teorii metody. Przewodnictwo cieplne przy grubości warstewki wody 0,15 μm wynosi 37,6 J/m.s.K i maleje do zera przy grubości warstewki 0,8 μm . Przeprowadzono również badania przewodnictwa cieplnego warstewek hydratacyjnych po przemyciu kryształów miki wrzącą wodą. Podczas takiej modyfikacji powierz-

chnia miki jest "wyługowana" /96/; następuje osłabienie sił powierzchniowych i w wyniku otrzymujemy przewodnictwo cieplne warstewki wody znacznie mniejsze.

Na podstawie przedstawionych badań można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące powyższego zagadnienia:

1. Warstewki wody o grubości rzędu dziesiątych części μm na powierzchni świeżych płytek miki krystalicznej posiadają anomalnie wysokie przewodnictwo cieplne, co można wyjaśnić wpływem sił powierzchniowych na strukturę wody.

2. Przemycanie kryształów miki wrzącą wodą zmniejsza przewodnictwo cieplne warstewek wody.

3. Efekt anomalnego przewodnictwa cieplnego praktycznie nie występuje w trudno krystalizujących się cieczach, np. w glicerynie.

Własności termodynamiczne wody związanej

Ciepło właściwe adsorpcji jest w pewnym stopniu miarą energii wiązania wody z powierzchnią /137/ oraz miarą polarności (hydrofilności) powierzchni ciał stałych /68, 145/. W zależności od chemicznej struktury adsorbentów, ich ciepło właściwe przy adsorpcji wody zmienia się w przedziale $q = 6 \times 10^{-3} + 850 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ /149/. Jeżeli wielkość q jest mniejsza od $116 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ dla minerałów zdyspergowanych o sztywnym szkielecie, to wówczas przyjmuje się /145/, że ich powierzchnia jest hydrofobowa. Natomiast, gdy q jest wyższe od energii tworzenia warstewki wody ($116 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$), to powierzchnia jest hydrofilowa.

Liczne określenia ciepła adsorpcji minerałów odnoszą się do jednostki masy adsorbentów, a zatem do wielkości ich powierzchni właściwych. Otrzymane wielkości całkowitego efektu cieplnego dla warstwowych krzemianów ze sztywną strukturą zawierają się w przedziale od $295 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ do $605 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ /145/ i są dużo wyższe od energii tworzenia błonki wody. Również ciepła adsorpcji syntetycznych glinozeli są podobne i wynoszą od $300 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ do $520 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$, w zależności od zawartości Al_2O_3 . Na wielkość ciepła adsorpcji wpływa temperatura prowadzenia pomiarów oraz rodzaj kationów wymiennych i typ siatki krystalicznej. W przypadku mikro-

porowatych naturalnych adsorbentów takich, jak montmorylonit, i wermikulit, efekt cieplny adsorpcji wody jest głównie wynikiem hydratacji ich powierzchni wewnętrznej.

Ciepło właściwe adsorpcji otrzymuje się dzieląc całkowity efekt cieplny adsorpcji przez powierzchnię właściwą adsorbentów zmierzoną względem azotu lub innego gazu obojętnego. Adsorpcja różnych substancji, w tym także i niskotemperaturowa adsorpcja azotu na glinokrzemianach, opisywana jest modelem zlokalizowanej adsorpcji, wielkość zaś efektywnej powierzchni właściwej określa się według metody BET.

W przypadku minerałów o budowie pakietowej (np. minerały ilaste) stwierdzono [137], że azot adsorbuje się tylko na powierzchni zewnętrznej, natomiast powierzchnia wewnętrzna jest dla niego niedostępna. Bardziej porównywalne wyniki można uzyskać, stosując do pomiarów powierzchni właściwej tych minerałów gazy o drobinach polarnych, takich jak wody i amoniak, dla których powierzchnia wewnętrzna jest dostępna.

Ciepło adsorpcji daje tylko charakterystykę średniej polarności powierzchni ciał stałych. W teorii i praktyce procesów adsorpcyjnych należy znać również rozkład centrów aktywnych adsorbentów według energii [64, 104, 106-108]. O energetycznej jednorodności lub niejednorodności powierzchni ciał stałych można sądzić z danych np. DTA. Dla minerałów ilastych otrzymujemy na krzywych kilka (często 2-3) niskotemperaturowe maksima, odpowiadające wydzielaniu wody molekularnej i związanej z centrami aktywnymi jako wynik różnej energii wiązania [142]. Metoda DTA pozwala otrzymać energie aktywacji 2-3 rodzajów wody w przypadku, gdy odpowiadające im endotermiczne maksima są dobrze rozmieszczone na skali temperaturowej.

Najbardziej obiektywne informacje o energetycznej niejednorodności powierzchni daje zastosowanie termodynamiki do procesów adsorpcyjnych [64, 102]. Wyniki adsorpcyjne i kalorymetryczne można bowiem łatwo i prosto opracować [102], przyjmując termodynamikę adsorpcji podaną przez Kisielewa, Hilla, Everetta i Schaya. Zakłada się, że w układzie adsorbent-adsorbat w procesie adsorpcji, adsorbent pozostaje obojętny i że przejście od gazu nie zaadsorbowanego do warstwy powierzchniowej ma charakter skokowy. Pozwala to w miejsce parcjalnych molowych wielkości, charakterystycznych dla termodynamiki roztworów, operować różniczkowymi molo-

wymi wielkościami. Można wtedy obliczyć różniczkowe molowe funkcje termodynamiczne, m.in. różniczkową molową entalpię swobodną, różniczkową molową entropię swobodną adsorpcji oraz izosteryczne ciepło adsorpcji, przy zmierzeniu wielkości adsorpcji w 2-3 temperaturach. Zmiany funkcji termodynamicznych przy adsorpcji wody na minerałach otrzymuje się głównie jako zależność ciepła adsorpcji od ilości zaadsorbowanej wody.

W przypadku adsorpcji par adsorbatu wygodnie jest obrać jako stan odniesienia daną parę pod ciśnieniem p_0 (ciśnienie pary nasyconej) przy założeniu, że para zachowuje się jako gaz doskonały. Ze względu na to, że po adsorpcji para bardziej przypomina ciecz niż gaz (gdy $p \rightarrow p_0$, ciepło adsorpcji dąży do ciepła kondensacji L), wówczas można przyjąć jako stan odniesienia ciecz pod ciśnieniem jej pary nasyconej i korzystać z równań /102/:

$$\Delta G = RT \cdot \ln h, \quad h = \frac{p}{p_0}, \quad (8)$$

$$\Delta S^{s,L} = \Delta S^s - \Delta S^L - R \cdot \ln h, \quad (9)$$

gdzie:

- ΔG - różniczkowa molowa swobodna entalpia adsorpcji gazu,
- p_0 - ciśnienie pary nasyconej,
- p - ciśnienie równowagowe przy danym pokryciu,
- $\Delta S^{s,L}$ - różniczkowa molowa entropia tzw. "czystej adsorpcji" gazu;
- ΔS^s - różniczkowa molowa entropia adsorpcji gazu,
- ΔS^L - molowa entropia kondensacji adsorbatu.

Zależność (9) pokrywa się dobrze z wyrażeniem na zmianę różniczkowej molowej entropii adsorpcji przy przejściu 1 mola adsorbatu z fazy gazowej do warstwy adsorpcyjnej /145/:

$$\frac{\partial \Delta S}{\partial a} = \frac{-(q_{st} - L) - \Delta G}{T}. \quad (10)$$

Izosteryczne ciepło adsorpcji wody zaadsorbowanej oblicza się za pomocą metody graficznej na podstawie izotermy adsorpcji, zmierzonej w 2-3

temperaturach /41, 102, 145/ z równania:

$$-q_{st} = RT \left[\frac{d \ln p}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right]. \quad (11)$$

Równanie (11) jest odpowiednią wersją równania Clausiusa-Clapeyrona, które opisuje termodynamiczne przemiany fazowe. W celu obliczenia izosterycznego ciepła adsorpcji wykreśla się zależność $p = f(a)$ o nachyleniu $-q_{st}/R$ dla poszczególnych wartości "a". Wartość izosterycznego ciepła adsorpcji jest nachyleniem tych prostych przy danej wartości "a". Metoda pozwala na wyznaczenie zależności $-q = f(a)$.

ZAKOŃCZENIE

Podsumowując przedstawione wyżej badania, hipotezy i wnioski należy stwierdzić, że własności wody przypowierzchniowej wyraźnie różnią się od jej własności w fazie objętościowej.

Omówiona koncepcja trójwarstwowego modelu struktury wody, znajdującej się w pobliżu granicy faz, jest niezbyt dogodna, gdyż model ten może być stosowany w zasadzie tylko w odniesieniu do modelu strukturalnego wody znajdującej się w pobliżu powierzchni polarnej, zdolnej do indukowania dipoli warstewek wody. Wprowadzenie dodatkowego pojęcia "strefa nieuporządkowana" prowadzi do zwiększenia ilości, często sprzecznych, sposobów interpretacji danych doświadczalnych. Wydaje się, że należy stosować modele prostsze, takie jak np. model dwuwarstwowy.

Należy również stwierdzić, że przedstawione powyżej pewne spostrzeżenia, sformułowane na podstawie wyników uzyskanych za pomocą nowoczesnych metod badawczych, na stosunkowo prostych układach, dotyczące własności wody związanej są, mimo wszystko, niewielkim postępem poczynionym w tych badaniach. Nie stanowią one bowiem dowodu absolutnie przekonującego i niewątpliwie wszystkie badania podjęte w tym kierunku, podobnie jak obecne, będą miały jeszcze długo charakter spekulatywny. Z tego też względu problem ten należy uważać za otwarty i czekający na nowe opracowania naukowe, zwłaszcza dotyczące bardziej złożonych układów, jakimi są m.in.

minerały użyteczne poddawane procesowi wzbogacania oraz minerały glebowe.

PISMIENNICTWO

1. A Specialist Periodical Report, Colloid Science, The Chemical Society Burlington House, London, 1973, 1, 190.
2. Ananian A.A., Sowriemiennoje predstavlenie o swijazzanoj wodie w porodach, AN SSSR, Moskwa, 1963.
3. Ananian A.A., Mierzłotnyje issledowanija, MGU, Moskwa, 1964, 4, 334.
4. Ananian A.A., Fizikochimiczeskaja miechanika poczw, gruntow i stroitielnych matieriałow, FAN, Taszkent, 1966.
5. Ananian A.A., Mierzłotnyje issledowanija, MGU, Moskwa 1966, 5, 221.
6. Ananian A.A., Issledowanije w oblasti powierchnostnych sił, Nauka, Moskwa, 1967, str. 221.
7. Ananian A.A., Mierzłotnyje issledowanija, MGU, Moskwa, 1968, 8, 259.
8. Ananian A.A., Mierzłotnyje issledowanija, MGU, Moskwa, 1971, 5, 192.
9. Ananian A.A., Mierzłotnyje issledowanija, MGU, Moskwa, 1972, 12, 205.
10. Ananian A.A., i współpr., Mierzłotnyje issledowanija, MGU, Moskwa, 1971, 11, 199.
11. Ananian A.A., i współpr., Mierzłotnyje issledowanija, MGU, Moskwa, 1973, 13, 158.
12. Anderson D.M., Low P.F., Soil Sci. Soc. Am. Proceed., 1958, 22, 99.
13. Anderson D.M., Tice A.R., Soil Sci. Soc. Am. Proceed., 1971, 35, 47.
14. Anderson D.M., Wickersheim R.A., Surf. Sci., 1964, 2, 252.
15. Andrew E.R., Nuklear Magnetic Resonance, Cambridge University Press, 1958.

16. Argne G.H., Maass O., Can. J. Res., 1935, 138, 156.
17. Bakiejew M.J., Gidratacja i fizykochemiczne właściwości roztworów elektrolitów, Nauka, Alma-Ata, 1978.
18. Barracrough P., Hall P.F., J. Chem. Soc. Faraday I, 1977, 73, 1360.
19. Barshad I., Am. Miner., 1949, 34, 675.
20. Berendsen J.C., Chap. in Adv. in Theoretical and Experimental Biophysical, New York, 1966, v. 1.
21. Bernal J.D., Fowler R.H., J. Chem. Phys., 1933, 1, 515.
22. Bernal D.D., Rost Kristalów, Nauka, Moskwa, 1965, 5, 1491.
23. Białopiotrowicz T., Staszczuk P., Szymański E., Zjawiska powierzchniowe zachodzące w glebach, Ossolineum, Wrocław, 1973, str. 102.
24. Bloembergen N., Parcell E.M., Pound R.V., Phys. Rev., 1948, 73, 679.
25. Bockris J.O., Devenathan M.A.V., Miller K., Proc. Roy Soc., 1963, 274, 55.
26. Bokij G.B., Wiestn. Mosk, Uniwersyt., ser. geolog., 1961, nr 1.
27. Boutin H., Prask H., J. of Catal., 1967, 9, 309.
28. Braclai L., Ottewill R.H., Spec. Discuss. Faraday Soc., 1970, 1, 89.
29. Braun V., Drost-Hansen W., Colloid and Interf. Sci., Academic Press, New York, 1976, 3, 533.
30. Brownell W.E., Structural Clay Produkts, Springer-Verlaag, Wien-New York, 1976, str. 69.
31. Chibowski E., Waksmundzki A., Szymański E., Przem. Chem., 1977, 56, 257.
32. Childs E.C., Soil Water Phenomena, A Wiley-Interscience Publication, London, 1970.
33. Clauss C.R.A., Weiss K., J. Colloid Interf. Sci., 1977, 61, 577.
34. Claussen W.F., J. Chem. Phys., 1951, 19, 259, 262, 1425.
35. Czujko A.A., i współpr., Ukr. Chim. Żurn., 1972, 38, 774.
36. Danielli J.F., Rosenberg M.D., Calendhead D.A., Progress in Surface and Membrane Science, Academic Press, New York-London, 1973.
37. Dieriajin B.W., Kół. Żurn., 1955, 17, 207.
38. Dieriajin B.W., Ed., Research in Surface Forces, Consultants Bureau,

- New York-London, v. 1-1963, v. 2-1966, v. 3-1971, v. 4-1975.
39. Dieriagin B.W., Fediakin N.N., Talaev M.V., Research in Surface Forces, Consultants Bureau, New York-London, 1971, 3, 3.
 40. De Wit C.T., Arens P.L., Trans. 4-th Int. Cong. Soil, 1950, 2, 59.
 41. Dollimore D., Heal G.R., Martin D.R., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1972, 5, 832.
 42. Drost-Hansen W., On the Structure of Water Near Solid Interfaces and the Possible Existence of Long-Range Order, Industrial and Engineering Chemistry, Fall, 1969.
 43. Drost-Hansen W., J. Geophys. Res., 1972, 77, 5132.
 44. Drost-Hansen W., J. Colloid Interf. Sci., 1977, 58, 251.
 45. Dostowałow B.N., Mierzłotnyje issiedowanija, MGU, Moskwa, 1967, 7, 224.
 46. Eirich F.R., Ed., Rheology, Academic Press, New York and London, 1960, v. 3.
 47. Eisenberg D., Kauzmann W., The Structure and Properties of Water, Oxford at the Clarendon Press, London, 1969.
 48. Engelhard H., Wiedemann H., Anal. Chem., 1973, 45, 1641.
 49. Erszowa G.F., Zorin Z.M., Czurajew N.W., Koll. Žurn. 1975, 1, 208.
 50. Fiediakin N.N., Žurn. Fiz. Chim., 1962, 36, 1450.
 51. Forslind E., Acta Polytechnica, 1952, 115, 9.
 52. Forslind E., Water Adsorption of Clays, Medd. Svensk. Forshn. Inst. fur Cement och Betong, 1948, nr 11.
 53. Fowkes F.M., Hydrophobic Surface, Academic Press, New Your-London, 1969, str. 51.
 54. Frank H.S., Wen W.Y., Disc. Faraday Soc., 1957, 24, 133.
 55. Franks F., Water a Comprehensive Treatise, Plenum Press, New York-London, 1973, v. 1-4.
 56. Gibbs R.J., Suspended Soils in Water, Plenum Press, New York and London. 1974, v. 4.
 57. Grim R.E., Mineralogija glin., Moskwa, 1959.
 58. Hendricks S.B., Jefferson M.E., Hydration of Clay Minerals, Am. Miner., 1938, 23, 863.

59. Hoekstra P., Doyle W.T., J. Colloid Interf. Sci., 1971, 36, 513.
60. Izmaïłow N.A., Elektrochimja rastworow, Chimja, Moskwa, 1966.
61. Jańczuk B., Waksmundzki A., Staszczuk P., Przem. Chem., 1977, 56, 153.
62. Jańczuk B., Waksmundzki A., Staszczuk P., Białopiotrowicz T., Przem. Chem., 1978, 57, 532.
63. Jańczuk B., Waksmundzki A., Staszczuk P., Przem. Chem., 1979, 58, 104.
64. Jaroniec M., Rozprawa habilitacyjna, Lublin, 1979.
65. Juchniewicz G.W. Swijazannaja woda w dispersnych sistemach, MGU, Moskwa, 1970, str. 11.
66. Jurinak J.J., Volman D.H., J. Phys. Chem., 1961, 65, 1853.
67. Kawanau J.J., Struktura wody i oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworach wodnych, PWN, Warszawa, 1968.
68. Kisielew W.F., Powierzchnostnyje jawlenija w połuprowodnikach i dielektrykach, Nauka, Moskwa, 1970.
69. Kisielew A.W., Muttik G.G., Kołł. Żurn., 1957, 5, 562.
70. Klier K., Zettlemoyer A.C., J. Colloid Interf. Sci., 1977, 58, 216.
71. Kłapyta Z., Fijał J., Poręba J., Żyła M., Przem. Chem., 1977, 56, 324.
72. Kneule F., Suszenie, Arkady, Warszawa, 1970.
73. Kulczitski L.I., Kołł. Żurn., 1970, 32, 433.
74. Kurilenko O.D., Kołł. Żurn., 1957, 29, 584.
75. Kwiliwidge W.I., Swijazannaja woda w dispersnych sistemach, MGU, Moskwa, 1970, str. 56.
76. Kwiliwidge W.I., Swijazannaja woda w dispersnych sistemach, MGU, Moskwa, 1970, str. 41.
77. Kwiliwidge W.I., Kisielew W.F., Żurn. Strukt. Chim., 1967, 8, 221.
78. Kwiliwidge W.I., Kisielew W.F., Problemy kinetiki i kataliza, 1968, 12, 302.
79. Kwiliwidge W.I., Kisielew W.F., Serpiński W.W., DAN SSSR, 1965, 165, 1111.
80. Kwiliwidge W.I., i współpr., Kinetika i kataliza, 1962, 3, 91.
81. Laskowski J., Chemia fizyczna w procesach mechanicznej przeróbki kopalin, Śląsk, Katowice, 1969.

121. Ramiah M.B., Goring D.A.I., J. Polymer Sci. II, 1965, Part C, p. 27.
122. Rampolla R.W., Miller R.C., Smith C.P., J. Chem. Phys., 1959, 30, 566.
123. Resing H.A., Adv. in Molecular Relaxation Proces, 1967, 1, 109.
124. Resing H.A., Thompson J.K., Krebs J.J., J. Phys. Chem., 1964, 68, 1621.
125. Rode A.A., Poczwiennaja właga, AN SSSR, Moskwa, 1952.
126. Rosenqvist I.T., J. Soil Mech. and Fund. Div. Am. Soc. Civil. Eng., 1959, SM2, 85.
127. Rusanow A.I., Progress in Surface and Membrane Science, Academic Press, 1971, 4, 57.
128. Safford G.J., Leung P.S., Surface and Membrane Science, 1973, 7, 231.
129. Samojłow O.J., Żurn. Strukt. Chim., 1962, 3, 143.
130. Samoilov O.Ya., Structure of Aqueous Eleetrolyte Solutions and the Hydration of Ions, Consultants Bureau, New York, 1965.
131. Searle A.B., Grimshaw R.W., The Chemistry and Physics and Other Ceramic Materials, Ernest Benn Limited, London, 1959, str. 448.
132. Silenko Ż.P., Popowski J.M., V Wsiesojuz. Konf. po Powierchno-stnym Siłam, Tiezisy Dokładow, Moskwa, 19-21.10.1972.
133. Siniukow B.B., Struktura odnoatomnych żidkostiej, wody i wodnych elektrolitow, Nauka, Moskwa, 1976.
134. Słonimska M.W., Raitburd C.M., Dokł. AN SSSR, 1965, 162, 176.
135. Staszczuk P., Dysertacja doktorska, UMCS Lublin, 1980.
136. Stawiński J., Pol. J. Soil Sci., 1978, 11, 25.
137. Stoch L., Minerale ilaste, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1974.
138. Śuprynowicz Z., Rayss J., Patrykiewicz A., Chromatographia, 1978, 11, 742.
139. Swartzen-Allen S.L., Matijevic E., Chemical Reviews, 1974, 74, 385.
140. Szuszerina E.P., i współpr., Mierzłotnyje issledowanija, MGU, Moskwa, 1970, 10, 273.
141. Szuszerina E.P., Bobkow J.P., Mierzłotnyje issledowanija, MGU, Moskwa, 1968, 8, 279.

142. Tarasewicz J.I., Gribina I.A., *Koń. Żurn.*, 1970, 32, 57.
143. Tarasewicz J.I., Owczarenko F.D., i współpr., *DAN SSSR*, 1964, 4, 156.
144. Tarasewicz J.I., Owczarenko F.D., *Issledowanije adsorpcji wody na polygorskite, Fiziczeskije metody issledowanija minerałow osadocznych porod*, Nauka, Moskwa, 1966, str. 222.
145. Tarasewicz J.I., Owczarenko F.D., *Adsorpcja na glinistych minerałach*, Naukowa Dumka, Kijów, 1975.
146. Tovbina Z.M., *Research in Surface Forces*, Consultants Bureau, New York-London, 1971, 3, 30.
147. Tschapek M., Wasowski C., *J. Colloid Interf. Sci.*, 1977, 60, 205.
148. Tutajewa N.Ł., i współpr., *Wiestn. AN SSSR, ser. Chim.* 1977, 2, 22.
149. Tyler A.J., i współpr., *Trans. Faraday Soc.*, 1971, 67, 483.
150. Waksmundzki A., Jańczuk B., Staszczuk P., *Przem. Chem.*, 1976, 55, 91.
151. Waksmundzki A., Nasuto R., Szymański E., Patent PRL nr 60667, kl. 1a, 36.
152. Waksmundzki A., Nasuto R., Szymański E., Białopiotrowicz T., Staszczuk P., Rudzka B., Patent PRL, nr 79040 (1977).
153. Waksmundzki A., Nasuto R., Szymański E., Białopiotrowicz T., Staszczuk P., *Rudy Metale*, 1974, 11, 566.
154. Waksmundzki A., Nasuto R., Szymański E., Białopiotrowicz T., Staszczuk P., Rudzka B., *Prace Naukowo-Badawcze i Rozwojowe*, Warszawa, 1973, str. 13.
155. Waksmundzki A., Rayss J., *J. Chromatogr.*, 1976, 119, 557.
156. Waksmundzki A., Staszczuk P., *Zesz. Probl. Post. Nauk. Roln.*, 1978, nr 220, cz. II (w druku).
157. Waksmundzki A., Staszczuk P., *Prace Komisji Naukowych PTG*, Warszawa, 1979, str. 123.
158. Waksmundzki A., Staszczuk P., *Rudy Metale*, 1980, 8, 341.
159. Waksmundzki A., Staszczuk P., Szymański E., *Pol. J. Soil Sci.*, 1981, v. 14, No. 1 (w druku).
160. Waksmundzki A., Supryniewicz Z., Rayss J., *J. Chromatogr.*, 1974, 91, 67.

161. Waksmundzki A., Wójcik W., Staszczuk P., Piałopiotrowicz T.,
Patent PRL nr 88429 (1977).
162. Wexler A., Ed., Humidity and Moisture, Reinhold Publishing Corporation,
New York-London, 1963, v. 3.
163. Weyl W.A., Research, 1960, 3, 230.
164. Woessner D.E., Zimmerman J.R., J. Phys. Chem., 1963, 63, 1590.
165. Wołarowicz M.P., Szczukin A.I., Koll. Žurn., 1964, 3, 386.
166. Wu T.H., J. Geophys. Res., 1964, 69, 1083.
167. Wu P., Adamson A.W., J. Colloid Interf. Sci., 1977, 59, 605.
168. Zorin Z.M., Sobolew V.D., Churaev N.V., Research in Surface
Forces, Consultants Bureau, New York-London, 1975, 4, 232.
169. Żelenkow I.W., Tieoreticzeskije woprosy adsorpcji, Nauka, Moskwa,
1970.

SPIS TREŚCI

	str.
Wprowadzenie	3
Woda w układach zdyspergowanych	5
Struktura wody objętościowej	8
Własności wody związanej fizykochemicznie	9
Wpływ własności powierzchni ciała stałego na niejednorodność energetyczną drobin wody związanej	10
Współczesny stan badań nad hydratacją i dehydratacją powierzchni ciał stałych	12
Zjawisko hydratacji powierzchni ciał stałych	12
Hydratacja i dehydratacja minerałów tlenkowych	14
Hydratacja powierzchni SiO_2	15
Adsorpcja i desorpcja pary wodnej na SiO_2	19
Wpływ jonów zaadsorbowanych na powierzchni na wielkość hydratacji i ciepła adsorpcji wody na minerałach	21
Kinetyka hydratacji powierzchni minerałów	23
Kinetyka dehydratacji próbek minerałów	24
Mechanizm zapełniania powierzchni minerałów molekułami wody	27
Struktura wody związanej z powierzchnią minerałów prostych	30
Struktura wody związanej z powierzchnią minerałów złożonych	37
Własności filmów przypowierzchniowych wody	43
Częstotliwość drgań i ruchliwość molekuł wody w cienkich filmach na powierzchni ciał stałych	43
Kapilarne wznoszenie i ciśnienie rozsadzające w cienkich warstewkach wody	44
Obniżenie temperatury zamarzania wody związanej	48
Efekt obniżenia temperatury wrzenia wody w układach zdyspergowanych	50

Pojemność cieplna wody związanej	51
Lepkość wody związanej	52
Gęstość wody związanej	56
Własności dielektryczne wody związanej z powierzchnią	59
Przewodnictwo elektryczne cienkich filmów wody	63
Przewodnictwo cieplne cienkich warstewek wody	63
Własności termodynamiczne wody związanej	64
Zakończenie	67
Piśmiennictwo	68