

1572300



КИЇВСЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

Л. П. Олексенко

**ФІЗИЧНА ХІМІЯ
МІЖФАЗНИХ ЯВИЩ**

Викладено матеріал з основних розділів хімії поверхневих явищ, описано уявлення про природу й реальну структуру поверхні твердого тіла та явища, які спостерігаються на поверхнях поділу рідина – газ і тверде тіло – газ. Розглянуто також моделі мономолекулярного шару адсорбату на поверхні твердого тіла, що базуються на рівнянні ідеального двовимірного газу та двовимірного аналога рівняння Ван-дер-Ваальса. Описано основні теорії полімолекулярної адсорбції. Розглянуто пористість адсорбентів, описано пори різної форми, які можуть обумовлювати капілярно-конденсаційний гістерезис на ізотермах адсорбції – десорбції. Наведено також сучасні фізико-хімічні методи дослідження поверхні адсорбентів і каталізаторів, які необхідні для розуміння природи явищ на поверхні поділу фаз.

Для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів, аспірантів, що спеціалізуються в галузі фізичної хімії поверхневих явищ.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1	
Термодинаміка поверхневого шару	5
1.1. Поверхневий шар. Згущення термодинамічних функцій у поверхневому шарі.....	5
1.2. Термодинамічне описання поверхневого шару. Рівноважний стан гетерогенної двофазної системи з поверхнею поділу між фазами	8
1.2.1. Рівновага в гетерогенній двофазній системі з фіксованою поверхнею поділу	13
1.2.2. Рівновага в гетерогенній двофазній системі зі змінною поверхнею поділу	15
1.3. Основний закон капілярності. Рівняння Юнга – Лапласа	19
1.4. Аналіз рівняння Юнга – Лапласа для механічної рівноваги поверхневого шару з газоподібними й рідкими фазами.....	23
1.4.1. Різниця тисків рідини й газу в системі краплина рідини – насичена пара.....	23
1.4.2. Тиск газу всередині мильної бульбашки.....	24
1.4.3. Капілярне піднімання рідини	25
1.5. Дія основного закону капілярності.....	29
1.6. Визначення тиску насиченої пари над викривленою поверхнею довільної кривизни. Рівняння Томсона – Кельвіна	31
1.7. Фундаментальні рівняння для поверхневого шару	35
1.8. Адсорбційна формула Гіббса.....	39
1.9. Застосування адсорбційної формули Гіббса.....	40
<i>Питання для контролю та самоперевірки</i>	45
РОЗДІЛ 2	
Поверхня твердого тіла. Основні властивості адсорбційних поверхонь	46
2.1. Поверхнева рухомість. Обмеженість рухомості молекул у твердих тілах	47
2.2. Явища, пов'язані з існуванням часткової рухомості.....	49
2.3. Вільна поверхнева енергія та поверхневий натяг твердого тіла.....	54

2.4. Рівноважна форма кристалів. Кристалографічна теорема Вульфа	55
2.5. Принцип Гіббса – Кюри – Вульфа.....	62
2.6. Метод геометричної побудови.....	65
2.7. Форма кристала кубічної сингонії залежно від значення питомої поверхневої енергії граней	69
2.8. Швидкість росту різних граней кристалів і їхня ретикулярна густина	73
2.9. Особливості поверхонь реальних кристалів.....	78
2.9.1. Дефекти решіток.....	79
2.9.2. Нестехіометричність	82
2.9.3. Домішкові іони	85
2.9.4. Дислокації	86
2.9.5. Ріст кристала	89
2.9.6. Неоднорідність	91
2.9.7. Поверхневі групи.....	92
<i>Питання для контролю та самоперевірки.....</i>	<i>93</i>

РОЗДІЛ 3

Нуклеація та ріст кристалів. Вплив поверхневого натягу на процеси зародкоутворення та росту кристалічної фази.....	94
3.1. Метастабільний стан системи та процеси кристалізації.....	94
3.2. Гомогенна нуклеація. Уявлення про критичний зародок.....	97
3.3. Класична теорія зародкоутворення. Роль поверхневого натягу при утворенні нової фази	100
3.4. Розмір критичного зародка	106
3.5. Теорія утворення зародків нової фази Гіббса – Фольмера – Френкеля	110
3.5.1. Теорія метастабільних систем Гіббса	110
3.5.2. Рівноважна робота утворення критичного зародка.....	112
3.5.3. Статистична теорія флуктуацій Фольмера.....	115
3.5.4. Вплив швидкості обміну молекулами між фазами на процеси кристалізації в теорії Френкеля	119
3.6. Вплив готових поверхонь поділу на утворення нових фаз	122
3.7. Гетерогенна енуклеація	127
3.8. Практичне значення процесів утворення зародків нової фази при кристалізації й конденсації	128
3.8.1. Дія ядер конденсації в атмосфері за від'ємних температур	128
3.8.2. Поверхневі явища на границях зерен металів. Енергія поверхні поділу між твердими фазами	131

3.8.3. Модифікатори в розплавах і розчинах.....	136
3.8.4. Адсорбційна теорія модифікації	138
<i>Питання для контролю та самоперевірки.....</i>	<i>141</i>

РОЗДІЛ 4

Адсорбція газів на поверхні твердих тіл	143
4.1. Адсорбція та абсорбція. Основні поняття.....	143
4.2. Фізична та хімічна адсорбція	146
4.3. Ізотерма адсорбції. Ізобара адсорбції.....	150
4.4. Неактивована та активована адсорбція.....	153
4.5. Механізм хемосорбції.....	156
4.6. Локалізована, нелокалізована та псевдолокалізована адсорбція	158
4.7. Ізотерми адсорбції та моделі мономолекулярної адсорбції	164
4.7.1. Рівняння Генрі	164
4.7.2. Модель моношару. Використання рівняння ідеального двовимірного газу.....	166
4.7.3. Ізотерми адсорбції Фольмера та Хілла-де-Бура	169
4.7.4. Ізотерма адсорбції Ленгмюра	175
4.7.5. Адсорбція із суміші газів	180
4.7.6. Модель локалізованого моношару. Кінетичний підхід	181
4.7.7. Дисоціативна адсорбція	184
4.7.8. Адсорбція на неоднорідній поверхні	184
4.8. Визначення теплоти адсорбції	191
4.9. Моделі полімолекулярної адсорбції.....	193
4.9.1. Теорія БЕТ. Рівняння ізотерми полімолекулярної адсорбції – рівняння БЕТ	195
4.9.2. Модифікації рівняння БЕТ	201
4.9.3. Теорія Полянї.....	203
4.9.4. Теорія шарів. Рівняння Френкеля – Хелсі – Хілла	205
4.10. Види взаємодії адсорбату з адсорбентом.....	206
4.11. Адсорбенти	209
4.11.1. Класифікація адсорбентів за пористістю	209
4.11.2. Пористі адсорбенти та каталізатори	211
<i>Питання для контролю та самоперевірки.....</i>	<i>221</i>

РОЗДІЛ 5

Пористість твердих тіл	223
5.1. Пористі тверді тіла та їхній опис	223
5.2. Класифікація пористих тіл	225
5.3. Класифікація пор за розмірами.....	226

5.4. Капілярна конденсація.....	229
5.5. Капілярно-кондесанційний гістерезис	233
5.6. Причини гістерезису в окремих порах	238
5.7. Розподілення пор за розмірами.....	243
5.8. Потенціальна теорія адсорбції – основа теорії об'ємного заповнення мікропор.....	244
<i>Питання для контролю та перевірки</i>	<i>248</i>

РОЗДІЛ 6

Фізико-хімічні методи дослідження властивостей

каталізаторів та адсорбентів	249
6.1. Статичні та динамічні методи.....	249
6.1.1. Газова хроматографія.....	252
6.1.2. Хроматографічні детектори.....	255
6.1.3. Детектор за теплопровідністю (катарометр). Принцип дії катарометра	257
6.1.4. Чутливі елементи детектора за теплопровідністю	260
6.2. Загальна характеристика газохроматографічних методів визначення поверхні твердих тіл.....	263
6.2.1. Методи, які засновані на обчисленні ізотерм адсорбції з використанням хроматографічних даних	264
6.2.2. Метод питомих утримуючих об'ємів.....	264
6.2.3. Метод визначення питомої поверхні каталізаторів і адсорбентів за тепловою десорбцією аргону	269
6.3. Метод термопрограмованого відновлення воднем	272
6.4. Визначення кислотності каталізаторів методом термодесорбції аміаку.....	273
6.5. Спеціальні методи дослідження поверхонь каталізаторів та адсорбентів.....	276
6.5.1. Електронографічні дослідження	276
6.5.2. Методи, які засновані на опроміненні фотонами	279
<i>Питання для контролю та самоперевірки.....</i>	<i>281</i>

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	283
---	------------