

Программа курса «Дополнительные главы физической химии: адсорбция» для 411 группы, осень 2004

1. Введение.

Различные типы межфазных границ. Особенности подхода к термодинамическому описанию поверхностных явлений. Адсорбционные системы, включающие твёрдый адсорбат, и методы их изучения. Термодинамика гетерогенных систем. Две возможности учёта поверхностных явлений: метод слоя конечной толщины и метод Гиббса введения избыточных величин.

2. Термодинамика адсорбции.

Применение метода Гиббса к границам раздела флюид–флюид. Однокомпонентная двухфазная система. Двухкомпонентная двухфазная система. Обобщённое правило фаз с учётом поверхностных явлений. Уравнение Лапласа.

Развитие метода Гиббса для границ раздела флюид–твёрдое тело. Термодинамическая модель объёмного метода измерения адсорбции. Калибровка адсорбционной системы. Вывод следствий для модели объёмного метода измерения адсорбции. Интегральные (среднемольные) и дифференциальные избыточные термодинамические величины и связь между ними.

Уравнения состояния адсорбированного вещества (аналоги уравнений Фольмера, Ван-дер-Ваальса, вириального уравнения). Вывод уравнений изотерм адсорбции (уравнение Генри, изотерма Хилле де Бура, изотерма Хилла и др. Двухмерные фазовые переходы. Константа Генри и стандартизация термодинамических величин, характеризующих адсорбцию. Разделение термодинамических функций на конфигурационную и термическую составляющие (на примере энтропии).

Локализованная адсорбция. Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Полимолекулярная адсорбция, уравнение БЭТ и его применение для определения величины удельной поверхности.

Геометрическая и химическая неоднородность адсорбентов. Адсорбция паров в тонких порах. Потенциальная теория Поляни. Уравнение Дубинина-Радушкевича.

Капиллярная конденсация. Уравнение Томсона. Расчёт распределения объёмов пор по размерам из изотерм адсорбции.

Теплоты адсорбции. Равновесные и калориметрические теплоты. Основные типы зависимостей теплот адсорбции от количества адсорбированного вещества. Теплота адсорбции в области капиллярной конденсации.

Адсорбция из жидких растворов.

3. Молекулярно-статистическая теория адсорбции.

Основные соотношения статистической термодинамики (канонический и большой канонический ансамбли). Простейшая молекулярная модель избыточной адсорбции на абсолютно гладкой поверхности без участия взаимодействия адсорбат–адсорбат. Вывод уравнений изотермы адсорбции и изостерической теплоты.

Канонический ансамбль. Вывод общего уравнения изотермы адсорбции и предположения инертности адсорбента. Выражение для константы Генри для адсорбции многоатомных молекул. Решёточные модели адсорбции. Модель Ленгмюра. Адсорбционный вариант модели Изинга (без вывода). Приближённые методы решения для двухмерных решёточных моделей на примере приближения Брэгга-Вальямса.

Большой канонический ансамбль. Вывод уравнения БЭТ и анализ полученного решения.

Межмолекулярные взаимодействия. Расчёт потенциальной энергии взаимодействия молекулы адсорбата с твёрдым адсорбентом. Виды потенциалов парного взаимодействия. Атом-атомное приближение. О численных молекулярно-статистических расчётах констант Генри для адсорбции молекул различной природы на кристаллических адсорбентах (графитированная сажа). Сравнение теории и эксперимента.

Литература:

1. А. А. Лопаткин. Теоретические основы физической адсорбции (1983).
2. А. А. Лопаткин. Методические разработки по теоретическим вопросам физической адсорбции (1978).
3. А. В. Киселёв. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии (1986).
4. Курс физической химии под редакцией Я. И. Герасимова, том 1, гл. 16–19 (1973).
5. Н. Н. Ангуль, А. В. Киселёв, Д. П. Пошкус. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях (1975).
6. С. Грег, К. Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость (1984).
7. Сборник «Современные проблемы физической химии» под ред. Я. М. Колотыркина, статья А. А. Лопаткина (1987).
8. А. П. Карнаухов. Адсорбция; текстура дисперсных и пористых материалов (1999).