

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет
имени М.В. Ломоносова»

Н.А. Макаревич

**МЕЖФАЗНАЯ ГРАНИЦА
«ГАЗ – ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ ТЕЛО»**

Монография

Архангельск
САФУ
2018

УДК 541.183; 661.183.2
ББК 35.762
М64

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова

Рецензенты: **Комаров В.С.**, академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор;
Мухин В.М., доктор технических наук, профессор

Макаревич, Н.А.
М64 Межфазная граница «газ – жидкость – твердое тело»: монография / Н.А. Макаревич; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. – Архангельск: САФУ, 2018. – 411 с.: ил.
ISBN 978-5-261-01286-3

Проведено теоретическое обоснование принципиально нового подхода к изучению термодинамики и кинетики реальных межфазных процессов. Рассмотрены уравнения адсорбции и методы расчета дифференциальных теплот адсорбции в рамках теории полимолекулярной адсорбции в различных модельных представлениях для идеальных и реальных (с обобщенным фактором неидеальности) физико-химических процессов, протекающих на межфазной границе. Изучена кинетика и термодинамика межмолекулярных взаимодействий углеводородных, фторированных природных ПАВ в адсорбционном слое. Разработан адсорбционно-термодинамический метод исследования природы поверхностей и апробирован в приложении к гетерогенному твердофазному катализу и катализу в расплавах, к лигнинсодержащим полиэлектролитным системам. Рассмотрено новое направление в теории и практике флотационного обогащения полезных ископаемых.

Монография рассчитана на широкий круг читателей, включая студентов, аспирантов, инженерно-технических и научных работников в области физической химии поверхностных явлений.

УДК 541.183; 661.183.2
ББК 35.762

ISBN 978-5-261-01286-3

© Макаревич Н.А., 2018
© Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, 2018

Введение

Межфазная граница с протекающими на ней поверхностными процессами является главной ареной практически всех природных и технологических процессов. И как частный случай – прямые процессы сорбции частиц из газовой фазы или растворов на жидких и твердых поверхностях, реакции адсорбированных частиц между собой и с молекулами в газовой фазе или растворе, процессы растворения и проницаемости пленок, экстракции, сушки и т. д. Так, *сорбция* как физико-химический процесс является одной из форм проявления межмолекулярных взаимодействий, непосредственно связана с процессами транспорта, перераспределения, фазовыми переходами и расслоениями, капиллярными явлениями и др. Как поверхностное явление адсорбция может служить важным, очень удобным средством изучения межфазных процессов, которое в конечном итоге сводится к исследованию природы межчастичных (межмолекулярных) взаимодействий, определяющих равновесное поведение неидеальных систем, динамические и статические свойства жидких фаз, структуру кристаллов и аморфных соединений, разнообразные химические взаимодействия и т. д.

Традиционные подходы к анализу межфазных процессов основаны как на простейших, так и на достаточно сложных модельных представлениях, из которых достаточно эффективной стала модель решеточного газа с единой формой представления конденсированной фазы в таких системах, как «газ – твердое тело». Бурно развивающийся классический квантово-химический подход, широко используемый для описания реальных межфазных физико-химических процессов, математически затруднен и вынуждает его последователей прибегать к грубым моделям или эмпирическим потенциалам. Для решения задач самосогласованного расчета корреляционных функций для однородных и неоднородных систем предложен кластерный подход. С его помощью довольно успешно решаются задачи молекулярного уровня по описанию равновесия и кинетики процессов в конденсированных фазах. Школой отечественных физико-химиков (Киселев А.В., Лопаткин А.А., Березин Г.И., Авгуль Н.Н.) хорошо разработаны методы расчета параметров адсорбционных равновесий при предельно малых заполнениях поверхностных слоев (метод констант Генри). Проведены работы по вычислению адсорбционных потенциалов на неоднородных поверхностях (Бакаев В.В.). Развита молекуляр-

ные подходы для определения пористой структуры различных материалов, включая микропоры до 2 нм: метод Монте-Карло, молекулярной динамики (Товбин Ю.К., Толмачев А.М.), общая и нелокальная теория функционала плотности (Устинов Е.А.). Удачно вписано бурно развивающееся новое направление – «супрамолекулярная химия» как химия образования молекулярных ансамблей с определенной надмолекулярной структурной организацией для объектов с характерным размером более 1–2 нм, когда становятся допустимыми понятия «фаза» и «межфазная поверхность», в изучение пористой структуры материалов – адсорбентов и катализаторов (Финелонов В.Б.). Рассмотрены проблемы расчетов равновесных и динамических характеристик процессов адсорбции в пористых телах на молекулярном уровне, обозначены новые направления в статистической термодинамике: микроскопическая гидродинамика и теория расслаивания молекул в сложных микронеоднородных системах (Товбин Ю.К.). Школой Дубинина М.М. теоретически проработана и неоднократно подкреплена прецизионным экспериментом идея о непосредственной связи межмолекулярных сил притяжения и отталкивания, адсорбированных в порах твердых тел молекул, с эффектами сжатия и растяжения пористых сорбентов – сорбострикция (Серпинский В.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л.), которая получила теоретическое обобщение в работах А.И. Русанова, Ф.М. Куни. Сформулирован новый подход к теории уравнивания состояния к трехмерным системам и к теории двумерных систем – адсорбционного монослоя; для вывода уравнения состояния получено производящее уравнение с ориентационной составляющей двумерного давления (Русанов А.И.). Обоснована методология применения методов избытков Гиббса и полного содержания для термодинамического описания различных адсорбционных систем, развита термодинамическая теория стехиометрической адсорбции (Толмачев А.М.). В теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) расширены возможности метода Дубинина – Стекли (Стекли Ф.), теоретически обосновано и экспериментально доказано применение ТОЗМ к адсорбции паров полимерными материалами (Гребенников С.Ф.). Углублены представления о механизме сорбции воды в углеродных адсорбентах и о кинетике и диффузионных процессах, протекающих в нанопористых материалах различной природы (Волощук А.М., Вартапетян З.Ш., Петухова Г.А.). С классических позиций проведено изучение гидрофобных и гидрофильных поверхностей, модифицированных различными органическими веществами слоистых силикатов и кремнезема (Тарасевич Ю.И.). Разработаны научные основы синтеза адсорбентов и катализаторов с регулируемой структурой на основе различных гидрооксидов, монтмориллонитовых глин, сапропелей и других природных материалов (Комаров В.С.). Получены новые классы сорбционных материалов: на тканевой основе с электронной, протонной, гидроксилонной проводимостью с неограниченными возможностями для научных и

практических целей (Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я, Соколова Н.П.); синтетические активные угли на базе полимерных отходов с их предварительным сульфированием олеумом (Картель Н.Т.); активные угли (АУ) термической обработки карбидов (Федоров Н.Ф.); новые косточковые АУ (Лупашку Т.Г.); адсорбенты термохимической обработки отходов растительного сырья с уникальной пористой структурой (Богданович Н.И.); наноструктурированный углерод фуллеренового типа (Самонин В.В.); сорбенты для защиты биосферы (Мухин В.М.) и многие функциональные наноматериалы, нашедшие применение в катализе, в современной технологии для создания нанoeлектро-механических систем, нано- и молекулярной электроники, магнитных носителей информации со сверхвысокой плотностью записи, в бионанотехнологии, наномедицине и т. д.

Несмотря на значительные успехи в современной теории и практике адсорбции, связанные, прежде всего, с компьютерным моделированием и получением наноразмерных материалов, с позиции общей термодинамической теории наиболее разработанной областью теории межфазовых процессов является классическая термодинамика адсорбции, в которой выделяют четыре различных подхода: термодинамика растворов; термодинамика адсорбции (адсорбат как самостоятельная фаза), метод Гиббса, метод Гуггенгейма. С помощью классической термодинамики адсорбции удастся взглянуть с более общих позиций на проблему интерпретации экспериментальных результатов о межфазовых процессах. Термодинамический подход можно распространить на подбор новых носителей, катализаторов, новых эффективных реагентов и других объектов химической технологии, а также на процессы в природных системах, например в биологии, в почвах, в нефтеносных пластах и т. д.

Актуальность и практическую направленность развитию теории межфазных процессов придает проблема методов расчета термодинамических характеристик адсорбции, кинетических параметров реальных межфазных процессов – адсорбции, экстракции, сушки, конденсации, флотации, гетерогенного катализа и др.

В данной работе акцент сделан на рассмотрение *реальных физико-химических процессов*, протекающих на межфазной границе «газ – жидкость – твердое тело», в принципиально новом, развиваемом автором подходе, связанном с включением предложенного им обобщенного фактора неидеальности систем (GNFS) в известные, широко применяемые в естественных науках, классические модели (уравнения), пригодные только для идеальных систем и процессов.

Данная работа рассматривает единый термодинамический подход к описанию природы равновесных и неравновесных процессов. В основу анализа положены процессы физической адсорбции с участием молекул – адсорбатов донорно-акцепторного и дисперсионного типа, при этом проводится разделе-

ние специфических и неспецифических вкладов в энергию межмолекулярных взаимодействий. Развиваемый подход рассматривается как один из возможных путей прогнозирования реальных гетерогенных процессов.

Основное внимание в работе отведено теоретическому обоснованию общего подхода к изучению термодинамики и кинетики реальных межфазных процессов; термодинамическому анализу моделей полислойной адсорбции; методологии расчетов термодинамических характеристик (включая и теплоемкость) из единственной равновесной изотермы адсорбции, полученной классическим адсорбционным, газохроматографическим, химическим методами, методом поверхностного натяжения или любым другим способом; термодинамическому анализу взаимодействий адсорбат – адсорбат в кинетической модели адсорбции; методикам оценки полярности и степени гидрофильности – гидрофобности поверхностей и соединений.

В качестве приложения рассматриваются некоторые физико-химические процессы: гетерогенный катализ, флотационное разделение минералов при обогащении руд, газохроматографическое разделение смесей, процессы комплексообразования с участием поверхностно-активных веществ, кинетика реальной адсорбции, экстракции и сушки компонентов растительного сырья и другие.

Основная цель работы – развитие единого термодинамического подхода к оценке природы адсорбционных процессов, протекающих на межфазных границах.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Краткое введение в теорию межфазных явлений.....	7
1.1. Характеристика состояний веществ	7
1.1.1. Конденсированное состояние вещества	9
1.1.2. Жидкие системы.....	12
1.1.3. Твердые системы	13
1.1.4. Дисперсные жидкие и твердые системы	15
1.2. Элементы моделирования твердых тел	20
1.2.1. Элементы моделирования поверхности твердых тел.....	20
1.2.2. Неидеальность и неоднородность поверхности твердого тела	26
1.2.3. Пористая структура адсорбентов	29
1.3. Уравнения состояния газа, жидкости, твердого вещества и плазмы..	36
1.3.1. Уравнения состояния идеального газа	36
1.3.2. Уравнения состояния реальных газов	38
1.3.3. Уравнения состояния жидкости	39
1.3.4. Уравнения состояния твердого тела	40
1.3.5. Уравнение состояния в космологической модели (плазма) – ультрарелятивистское уравнение состояния.....	43
1.3.6. Уравнения состояния адсорбционного слоя.....	45
1.4. Фактор неидеальности в классических уравнениях для реальных га- зов и конденсированных систем	50
1.4.1. Ассоциативно-ионизационный множитель как фактор неиде- альности газообразного и жидкого состояния веществ (растворов неэлектролитов и электролитов)	50
1.4.2. Обобщенный фактор неидеальности в классических уравне- ниях для реальных газов и конденсированных систем	60
1.5. Модели идеальной и реальной адсорбции на основе уравнений со- стояния адсорбционного слоя.	69
1.6. Термодинамика поверхностных явлений на искривленных грани- цах раздела фаз	74
1.7. Классическая теория капиллярной конденсации в пористых телах...	79
Список литературы.....	84
Глава 2. Адсорбция на жидких и твердых поверхностях	88
2.1. Адсорбция как поверхностное явление	88
2.1.1. Природа адсорбции.....	88
2.1.2. Определения адсорбции	95

2.2. Термодинамика поверхностного слоя	96
2.3. Термодинамика поверхности твердого тела	100
2.4. Адсорбция на границе «газ – твердое тело»	106
2.4.1. Изотермы адсорбции	108
2.4.2. Изотермы полимолекулярной адсорбции	118
2.5. Адсорбция в микропористых адсорбентах. Теория объемного заполнения микропор	128
Список литературы	132

Глава 3. Термодинамика адсорбции на твердых поверхностях

3.1. Теплоты адсорбции на основе двух и более экспериментальных изотерм адсорбции	136
3.2. Термодинамика в теории объемного заполнения микропор	140
3.3. Термодинамика в теории полимолекулярной адсорбции	143
3.4. Приложение термодинамической теории полимолекулярной адсорбции к адсорбции из газовой и жидкой фаз на твердой гладкой и пористой поверхностях	149
3.5. Дифференциальные теплоемкости в моделях полислойной адсорбции	151
3.6. Изотерма адсорбции и дифференциальной теплоты адсорбции в квазихимическом приближении. Уравнение изотермы полимолекулярной адсорбции с учетом латеральных взаимодействий	156
3.7. Расчеты термодинамических характеристик в моделях полислойной адсорбции	162
3.8. Адсорбционная активность в некоторых модельных приближениях адсорбции на непористых и пористых поверхностях	168
Список литературы	178

Глава 4. Адсорбционно-термодинамический метод исследования природы поверхностей

4.1. Общепринятые представления о природе межчастичных взаимодействий	180
4.2. Обоснование адсорбционно-термодинамического метода исследования поверхностей (АТМИП)	185
4.3. Полярность как мера взаимодействия в системе «адсорбент – адсорбат»	186
4.4. Термодинамическая трактовка полярности и специфичности неподвижных фаз и адсорбентов	192
4.5. Анализ универсальной системы оценки полярности и селективности стационарных фаз	195
4.6. Адсорбционно-термодинамический метод исследования полярности адсорбентов, носителей, катализаторов	199

4.7. Выявление корреляционных закономерностей в гетерогенных процессах адсорбционно-термодинамическим методом исследования поверхностей (АТМИП).....	206
4.7.1. Адсорбционно-термодинамическая характеристика поверхности цеолитов	206
4.7.2. Общие корреляционные зависимости при исследовании термодинамики и кинетики гетерогенного катализа	210
4.7.3. Поверхностные, объемные, адсорбционно-термодинамические и каталитические свойства расплава	212
4.7.4. Физико-химические особенности расплава $K_2O-V_2O_5$. Установление корреляционных зависимостей между адсорбционно-термодинамическими и каталитическими свойствами системы $K_2O-V_2O_5$	213
4.7.5. Корреляционные зависимости адсорбционно-термодинамических и кинетических характеристик окислительного дегидрирования изопропанола на простых оксидах <i>d</i> -элементов	239
4.7.6. Полярные и гидрофильно-олеофильные свойства порошкообразных лигносульфонатов в АТМИП	244
Список литературы.....	251

Глава 5. Термодинамика адсорбции поверхностно-активных веществ из растворов в равновесной и кинетической моделях адсорбции.	259
5.1. Общие кинетические закономерности адсорбции ПАВ на границе «жидкость – газ»	261
5.2. Термодинамика адсорбции ПАВ в кинетической адсорбционной модели. Характеристика равновесных изотерм поверхностного натяжения водных растворов фторированных и углеводородных ПАВ	266
5.3. Термодинамика межмолекулярных взаимодействий фторированных и углеводородных ПАВ в адсорбционном слое	274
5.4. Кинетические зависимости поверхностного натяжения и адсорбции водных растворов высших алифатических аминов и фтортензидов	276
5.5. Термодинамические расчеты адсорбции высших аминов в адсорбционной кинетической модели	288
5.6. Термодинамика мицеллообразования в водных растворах ПАВ.....	291
5.7. Гидрофобные взаимодействия при адсорбции и мицеллообразовании ПАВ в водных растворах.....	292
5.8. Адсорбционно-термодинамическая характеристика немицеллярных ПАВ	295
5.8.1. Характеристика ММР, объемных и поверхностных свойств фракционированных диализованных и технических ЛС и электролитных комплексов на их основе	296

5.8.2. Поверхностная активность как важнейшая характеристика лигносульфонатов	313
5.8.3. Влияние природы одновалентного катиона на поверхностно-активные свойства лигносульфонатов	319
5.8.4. Кинетика адсорбции лигносульфонатов на границе «жидкость – газ»	323
5.8.5. Адсорбция фракционированных лигносульфонатов из растворов на твердой поверхности	326
Список литературы	334

Глава 6. Кинетическая модель межфазных процессов с участием компонентов растительного сырья	342
6.1. Кинетическая модель для реальных межфазных процессов	344
6.2. Кинетическая модель в экстрактивном процессе компонентов растительного сырья	350
6.3. Кинетика сушки	362
Список литературы	367

Глава 7. Поверхностная свободная энергия как мера термодинамической оценки некоторых межфазных процессов	369
7.1. Основные движущие термодинамические факторы флотационного процесса	370
7.1.1. Поверхностное натяжение как метод исследования неравновесности межфазных взаимодействий при флотации сильвинитов ..	375
7.1.2. Оценка смачиваемости поверхности минеральных частиц по силам их отрыва от пузырьков.....	379
7.2. Поверхностное натяжение и растворимость как мера термодинамической оценки ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий	386
7.3. Прогнозирование реагента-модификатора минеральных поверхностей (сильвинитов).....	386
7.4. О роли поверхностных явлений в механизме комплексообразования аналитических реагентов	395
Список литературы	400
Заключение	405