

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до практичних занять та самостійної роботи з дисципліни

„ХІМІЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ“

для студентів спеціальності

152 „Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка“
(освітня програма

„Якість, стандартизація та сертифікація“);

153 „Мікро- та наносистемна техніка“
(освітня програма

„Мікро- та нанoeлектронні прилади та пристрої“)
денної й заочної форм навчання

Методичні вказівки до практичних занять та самостійної роботи з дисципліни „Хімія наноструктурованих матеріалів“ для студентів спеціальностей 152 „Метрологія та інформаційно-вимірвальна техніка“ (освітня програма „Якість, стандартизація та сертифікація“); 153 „Мікро- та наносистемна техніка“ (освітня програма „Мікро- та нанoeлектронні прилади та пристрої“) денної й заочної форм навчання / Укл.: А. В. Коротун, Н. А. Смирнова, Я. В. Карандась, Д. В. Дем'яненко. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2020. – 112 с.

Укладачі: А. В. Коротун, доц., канд. фіз.-мат. наук,
Н. А. Смирнова, ст. викладач,
Я. В. Карандась, аспірант,
Д. В. Дем'яненко, магістр

Рецензент: В. В. Погосов, проф., д-р фіз.-мат. наук

Відповідальний за випуск: А. В. Коротун, доц., канд. фіз.-мат. наук

Затверджено
на засіданні кафедри
мікро- та нанoeлектроніки

Протокол №4
від „20“ листопада 2019 р.

Рекомендовано до видання
НМК ФРЕТ
Протокол №5
від „19“ грудня 2019 р.

ЗМІСТ

1 Атомно-молекулярна структура наночастинок і наносистем	4
1.1 Основні формули і визначення	4
1.2 Приклади розв'язування задач	15
1.3 Задачі для самостійного розв'язування	33
2 Процеси на поверхні та у приповерхневих шарах	38
2.1 Основні формули і визначення	38
2.2 Приклади розв'язування задач	44
2.3 Задачі для самостійного розв'язування	48
3 Термодинаміка поверхні	50
3.1. Основні формули та визначення.	50
3.2 Приклади розв'язування задач.	58
3.3 Задачі для самостійного розв'язування.	76
4 Поверхневі явища	80
4.1. Основні формули і визначення.	80
4.2 Приклади розв'язування задач.	88
4.3 Задачі для самостійного розв'язування.	102

1 АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНА СТРУКТУРА НАНОЧАСТИНОК І НАНОСИСТЕМ

1.1. Основні формули і визначення

Метод молекулярних орбіталей. Згідно методу молекулярних орбіталей у наближенні лінійної комбінації атомних орбіталей (МО ЛКАО) хвильову функцію описують рівнянням

$$\psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B, \quad (1.1)$$

де ψ – молекулярна хвильова функція; C_A і C_B – коефіцієнти; ψ_A і ψ_B – атомні хвильові функції атомів А і В. Потенціальна енергія системи з атомів А і В виражається рівнянням

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{Z_A e}{r_A} - \frac{Z_B e}{r_B} \right), \quad (1.2)$$

де Z – заряд ядра атома; e – заряд електрона; r_{AB} – між'ядерна відстань; r_A і r_B – відстані між ядром і електроном.

Рівняння Шредінгера

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (1.3)$$

де $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + U$ – оператор Гамільтона;

U – потенціальна енергія електронів і ядер;

$\Delta \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ – оператор Лапласа.

Для двоатомної молекули А–В

$$(H_{AA} - ES_{AA})C_A + (H_{AB} - ES_{AB})C_B = 0,$$

$$(H_{AB} - ES_{AB})C_A + (H_{BB} - ES_{BB})C_B = 0,$$

де $H_{AB} = H_{BA} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_A \hat{H} \psi_B dV = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_B \hat{H} \psi_A dV$ – обмінний інтег-

рал;

$H_{AA} = H_{BB} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_A \hat{H} \psi_A dV = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_B \hat{H} \psi_B dV$ – кулонівський інтеграл;

$$S_{AB} = S_{BA} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_A \psi_B dV \text{ – інтеграл перекриття;}$$

dV – елемент об'єму.

Для багатоатомних молекул МО ЛКАО дає наступну систему з n рівнянь (n – кількість атомів у молекулі):

$$\sum (H_{ij} - ES_{ij}) C_j = 0, \quad (1.4)$$

де i – номер рівняння; j – номер члена в рівнянні.

Відмінними від нуля корені системи рівнянь (1.4) будуть за умови, коли визначник дорівнює нулю:

$$|H_{ij} - ES_{ij}| = 0. \quad (1.5)$$

Поширення методу МО ЛКАО на гомоядерні двоатомні молекули другого періоду періодичної системи елементів Д.І.Менделєєва дає атомні орбіталі (АО) $2s, 2p_x, 2p_y$ і $2p_z$. Умовимося за вісь x приймати вісь, яка співпадає з віссю молекули. В обох атомів А–А вона направлена назустріч. Атомна орбіталь $2s$ -електрона має сферичну симетрію, перекривання $2s$ - і $2p_x$ -АО симетричне відносно осі молекули. Такі МО називають σ -молекулярними орбіталями. Перекривання $2p_y$ - і $2p_z$ -АО дає π -МО. π -молекулярні орбіталі несиметричні відносно осі молекули. При повороті π -МО навколо осі молекули на 180° знак МО змінюється на протилежний. Розрізняють зв'язуючу σ -МО (ЗМО) і розпушуючу σ^* -МО (РМО), зв'язуючу π -МО і розпушуючу π^* -МО.

Порядок зв'язку

$$u = \frac{n_{зв} - n_p}{2}, \quad (1.6)$$

де $n_{зв}$ – кількість електронів на зв'язуючих МО;

n_p – кількість електронів на розпушуючих МО.

Послідовність енергій молекулярних орбіталей:

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*.$$

МО σ_{2p_x} , π_{2p_y} і π_{2p_z} близькі за енергіями, вони можуть обмінюватися місцями в послідовності зростання енергії. На рис. 1.1 наведено енергетичну діаграму без взаємодії (а) та із взаємодією (б) $2s$ - і $2p$ - АО для гомоядерних двоатомних молекул.

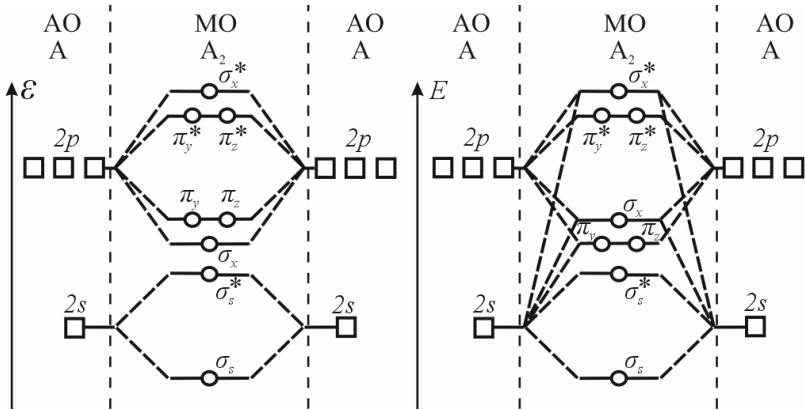


Рисунок 1.1 – Відносне розташування молекулярних орбіталей за енергіями гомоядерних двоатомних молекул без взаємодії σ_s - і π_y, π_z - МО (а) і з взаємодією (б)

Для гетероядерних двоатомних молекул АВ за умови, що атом В більш електронегативний, енергії АО і МО наведено на рис. 1.2. Внесок атома В у зв'язуючі МО більший, ніж атома А, і відповідно внесок у розпушуючі МО менший.

Електронні стани молекул класифікують за значеннями моменту імпульсу і спіну. Різним типам МО відповідають певні значення квантового числа m_l (табл. 1.1).

Терм електронного стану записують так:

$$^{2S+1} |M_L|, \quad (1.7)$$

де S – сумарне спінове квантове число;

M_L – абсолютне значення проекції загального орбітального моменту на вісь симетрії молекули. Символи сумарного моменту імпульсу наведено нижче.

Символ стану	Σ	Π	Δ
M_L	0	± 1	± 2

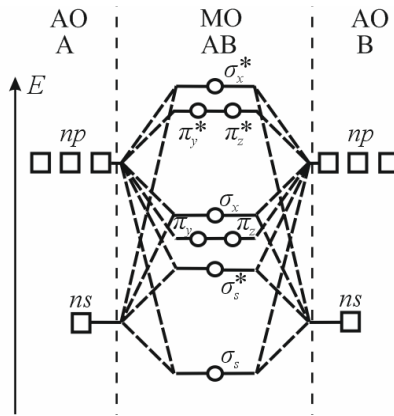


Рисунок 1.2 – Відносне розташування молекулярних орбіталей за енергіями гетероядерних двоатомних молекул

Таблиця 1.1 – Квантові числа, що відповідають певним МО

Атомні орбіталі	Молекулярні орбіталі	m_l
s, p_x, d_x^2	σ	0
p_y, d_{xy}, d_{xz}	π	± 1
$d_{yz}, d_{y^2-z^2}$	δ	± 2

Атомні радіуси і модель твердих куль. У будові та формуванні властивостей твердих тіл велику роль відіграють різні види просторової симетрії у розташуванні атомів / молекул.

Для опису кристалічних ґраток речовин з будь-яким типом зв'язку зручно використовувати модель твердих куль: вважати частинки (атоми або іони) нестисливими кулями певного радіуса, укладені

ними в просторі до зіткнення. У моделі твердих куль для будь-якої структури вводять дві характеристики:

1) координаційне число (число найближчих сусідів) – число атомів, що знаходяться на найближчій відстані від даного, тобто дотичних до нього;

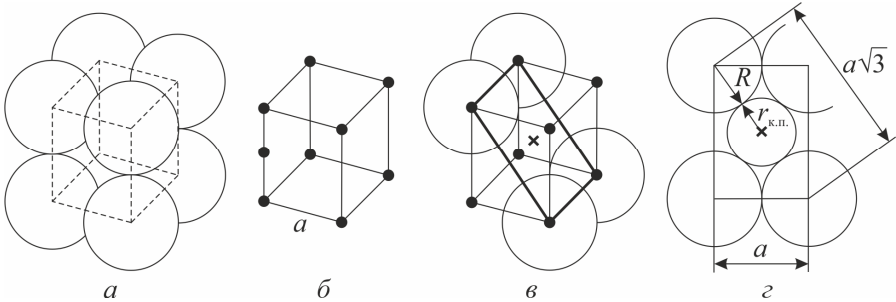
2) коефіцієнт компактності пакування – частка простору, зайнята кулями-атомами. Для знаходження коефіцієнта компактності, потрібно розділити об'єм всіх куль-атомів, що входять в елементарну комірку, на об'єм самої комірки:

$$k = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} . \quad (1.8)$$

Наприклад, для простої кубічної ґратки (ПКГ):

$$k = \frac{n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{1 \cdot \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} = 0,524 \text{ (52,4 \%)} .$$

Решта 47,6 % об'єму зайняті порожнечами – порами (міжвузловинами). У ПКГ є лише один тип пор – кубічні пори. Центр однієї з них розташований у центрі елементарної комірки (рис. 1.3, в).



a – укладання атомів; $\bar{a}$ – елементарна комірка;

$\bar{v}$ – положення кубічної порожнини; $\bar{z}$ – укладання атомів у площині (011)

Рисунок 1.3 – Для простої кубічної ґратки:

Пору оточують 8 атомів, що утворюють куб (тому її і називають *кубічною*). Сусідні пори знаходяться у центрах сусідніх комірок, так що на кожен елементарну комірку припадає по одній порі. Число ку-

бічних пор у ПК-гратці дорівнює кількості атомів. *Радіусом пори* називається радіус найбільшої кулі, яку можна помістити в неї, не викликавши зміщення оточуючих атомів. Якщо таку кулю помістити у центр кубічної пори, то він буде торкатися атомів уздовж діагоналей куба.

Відстань між центром пори і центром атома $\frac{a\sqrt{3}}{2} = R\sqrt{3}$, тому радіус пори ненабагато менше розміру атома:

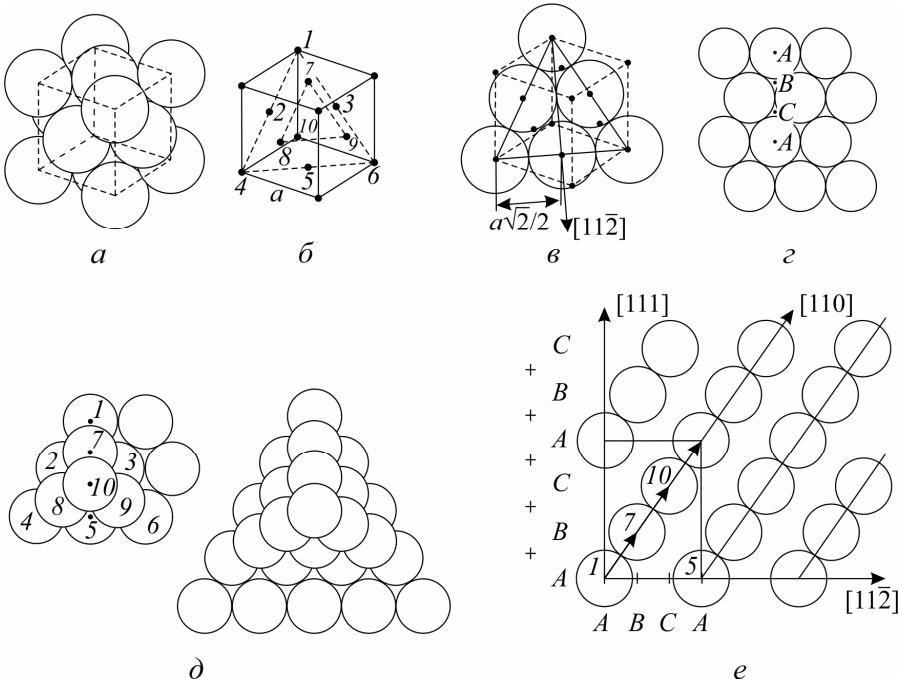
$$r_{\text{п}} = R\sqrt{3} - R = R(\sqrt{3} - 1) = 0,732R. \quad (1.9)$$

Майже 80 % всіх елементів в таблиці Менделєєва є металами. В силу ненасиченості і ненаправленості металевого зв'язку атом прагне оточити себе якомога більшою кількістю сусідів, тому кристалічні ґратки металів мають високу симетрію, велике координаційне число і високу компактність пакування. Більше 80 % всіх металів мають щільноупаковані ґратки (ГЦК – гранецентровані кубічні, ГЦУ – гексагональні щільноупаковані) або ґратки ОЦК – об'ємноцентровані кубічні. Багатьом металам властивий *поліморфізм* – зміна типу кристалічної ґратки з температурою (або тиском).

Найкоротша міжатомна відстань у ГЦК-ґратці – вздовж діагоналей граней куба (110), тому радіус атома $R = \frac{a\sqrt{2}}{4}$. Площина, (111) в ГЦК-структурі є щільноупакованою – атоми в ній укладені у вузлах правильної трикутної сітки (рис. 1.4).

Між атомами в шарі є трикутні лунки двох типів: вістря в низ (тип В) і вгору (тип С); буквою А позначимо центри атомів (рис. 1.4, з, д). Щоб другий щільноупакований шар щільно прилягав до першого, його атоми повинні лежати в лунках першого шару: атом 7 лежить в лунці типу В, утвореної атомами 1, 2 і 3, і так само укладені атоми 8 і 9. Третій шар (атом 10) лежить в саме таких лунках другого шару, що знаходяться над лунками типу С першого шару атомів. Четвертий щільноупакований шар виявиться розташованим точно над першим, тобто буде проектуватися в позиції А. Період укладання складається з трьох площин: АВС АВС АВС Кожний наступний щільноупакова-

ний шар (111) у ГЦК- ґратці зміщений відносно попереднього на один і той же вектор $\frac{1}{2a}[110]$ (або $\frac{1}{6a}[-211]$ в проекції на площину (111).



a – укладання атомів; *б* – елементарна комірка;

в – укладання атомів у площині; *г* – типи трикутних лунок;

д – трикутні лунки; *е* – періоди укладання площин

Рисунок 1.4 – Для ґранецентрованої кубічної ґратки:

Структури, складені з послідовності щільноупакованих атомних шарів, подібних шарам $\{111\}$ ГЦК-ґратки, покладених в лунки один одного, називаються щільноупакованими. Один від одного такі структури відрізняються послідовністю укладання шарів. При укладанні кожного наступного шару на попередній завжди є два варіанти: наприклад, другий шар можна укласти в лунки типу В або типу С. Якщо другий шар укласти в лунки першого шару, а третій – у лунки другого, то третій шар виявиться точно над першим, і послідовність укладання буде двошаровою: АВ АВ АВ Ґратка з такою послідовністю укла-

В об'ємноцентрованій кубічній (ОЦК) структурі атоми розташовані у вершинах і в центрі елементарної комірки, тому найкоротша відстань між ними – уздовж діагоналей куба (111) (рис. 1.6).

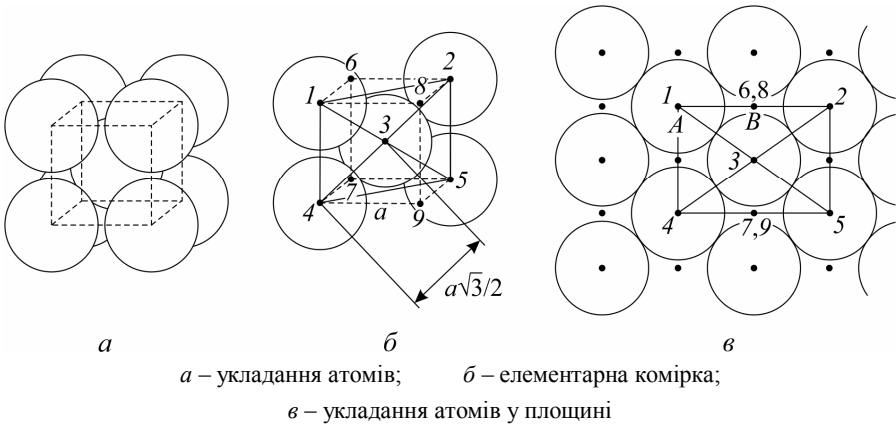


Рисунок 1.6 – Для об'ємноцентрованої кубічної ґратки:

ОЦК-ґратка не є щільноупакованою. Найбільшу щільність упаковки в ОЦК-структурі мають площини (110) з трохи більш «пухким» розташуванням атомів. У кожній такій площині лежить по два (а не по три, як в ГЦК) щільно упакованих атомних рядки (111). Такі площини в ОЦК-ґратці покладені в лунки один одного з періодом укладання в 2 шари: АВ АВ АВ

Характеристики ґраток наведені у табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Характеристика кубічних ґраток

Показник	Тип ґратки			
	Проста кубічна	ОЦК	ГЦК	ГЦУ
Кути між осями	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Об'єм елементарної комірки	a^3	a^3	a^3	a^3
Число точок ґратки на одну комірку	1	2	4	6

Показник	Тип ґратки			
	Проста кубічна	ОЦК	ГЦК	ГЦУ
Об'єм примітивної комірки	a^3	$\frac{a^3}{2}$	$\frac{a^3}{4}$	
Число точок ґратки на одиницю об'єму	$\frac{1}{a^3}$	$\frac{2}{a^3}$	$\frac{4}{a^3}$	
Координаційне число	6	8	12	12
Відстань між найближчими сусідами	a	$\frac{\sqrt{3}}{2}a = 0,866a$	$\frac{a}{\sqrt{2}} = 0,707a$	
Число сусідів, наступних за найближчими	12	6	6	
Відстань до сусідів, наступних за найближчими	$a\sqrt{2}$	a	a	
Період ґратки	$a = b = c$	$a = b = c$	$a = b = c$	$\frac{a = b}{c/a} = 1,633$
Коефіцієнт компактності, %	52	68	74	74

Квантові особливості нанооб'єктів зниженої розмірності.

Починаючи з деяких мінімальних значень (зазвичай нанометрового або навіть мікрометрового масштабу), порівнянних із довжинами, характерними для того чи іншого фізичного явища (наприклад, з довжиною хвилі де Бройля для електронних явищ), виникають так звані *розмірні ефекти*.

Розмірні ефекти проявляються в тому, що для зразків, які містять ще досить велике число складових їх частинок (аж до $10^3 - 10^6 - 10^9$), раніше плавно змінні криві набувають стрибкоподібний або навіть дискретний характер. Як відомо, останнє характерне для частинок мікросвіту (електронів, атомів, молекул).

Якісне обґрунтування розмірних ефектів у формі дискретного (або стрибкоподібного) характеру фізичних властивостей нанокластерів найбільш просто і зрозуміло можна дати, виходячи з двох проти-

лежних позицій (вони, як правило, лежать в основі більшості спостережуваних властивостей нанооб'єктів):

1) з розгляду розмірних ефектів *електронної природи* шляхом аналізу густини електронних станів у структурах різної розмірності ($3D$, $2D$, $1D$, $0D$);

2) з розгляду розмірних ефектів *атомної природи* шляхом структурно-геометричного аналізу ролі поверхні у нанокластерах сферичної та сфероїдальної форми.

Зі зменшенням розмірів частинок і переходу у нанорозмірний діапазон відбувається різка зміна їх фізичних та фізико-хімічних властивостей. Ці зміни пов'язані з розмірними ефектами як квантової електронної природи (КРЕ), так і структурно-атомної природи, які називатимемо *структурними розмірними ефектами* (СРЕ). Причина появи СРЕ пов'язана зі зростаючим внеском поверхневих атомів у енергію частинки зі зменшенням її геометричних розмірів з переходом у нанодіапазон.

Зрозуміло, що властивості атомів, які лежать на поверхні або знаходяться поблизу неї, відрізняються від властивостей таких же атомів, розташованих в об'ємі матеріалу. Наявність ненасичених обірваних зв'язків, поверхневих напружень, адсорбція чужорідних атомів та інші чинники приводять до зміни багатьох властивостей поверхні та її структурної організації. Чим більша частка атомів, що знаходяться на поверхні, тим сильніші такі відмінності. Тому поверхню можна розглядати як особливий стан речовини. Отже, навіть хімічно однорідні частинки можна уподібнити двофазним матеріалам, що складаються з об'ємного ядра та оболонки з іншої речовини.

Чим більше атомів, що знаходяться на поверхні, тим більша надлишкова енергія, накопичена у поверхневому шарі, яка в загальному випадку пропорційна площі поверхні. Звідси прагнення скоротити площу поверхні A при постійному об'ємі ($V = \text{const}$) шляхом зміни форми частинки.

Величина поверхні за умови постійності об'єму зменшується при наближенні до сфери. Тому ізольовані частинки прагнуть набути по можливості більш симетричну форму з максимальною щільністю пакування атомів, що сприяє зниженню їх питомої поверхні, тобто зменшенню параметра A/V . Такою формою є ікосаедр. У наносвіті домінує принцип *максимального координаційного числа*, а не умова

мінімуму вільної енергії. Тому наночастинки зазвичай мають кристалграфічну структуру, що відрізняється від структури, характерної макроскопічній фазі тієї ж речовини.

1.2. Приклади розв'язування задач

Приклад 1.2.1. Визначте енергію МО іона H_2^+ на основі методу МО у наближенні ЛКАО.

Розв'язок

З рівняння (1.3) знайдемо енергію МО:

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \psi \hat{H} \psi dV}{\int_{-\infty}^{\infty} \psi^2 dV}.$$

Підставимо в це рівняння ψ з (1.1):

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (C_A \psi_A + C_B \psi_B) \hat{H} (C_A \psi_A + C_B \psi_B) dV}{\int_{-\infty}^{\infty} (C_A \psi_A + C_B \psi_B)^2 dV}.$$

Після перетворень під інтегралами в чисельнику і знаменнику, й заміни символами обмінного, кулонівського й інтеграла перекриття, маємо

$$E = \frac{C_A^2 H_{AA} + 2C_A C_B H_{AB} + C_B^2 H_{BB}}{C_A^2 S_{AA} + 2C_A C_B S_{AB} + C_B^2 S_{BB}}.$$

Оскільки при утворенні хімічного зв'язку енергія має бути мінімальною, то згідно з варіаційним методом візьмемо похідну $\frac{\partial E}{\partial C_A}$ і прирівняємо її нулю. Аналогічно візьмемо похідну $\frac{\partial E}{\partial C_B}$ і також прирівняємо її нулю:

$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 2C_A H_{AA} + 2C_B H_{AB} - E(2C_A S_{AA} + 2C_B S_{AB}) = 0,$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_B} = 2C_B H_{AB} + 2C_B H_{BB} - E(2C_A S_{AB} + 2C_B S_{BB}) = 0,$$

або отримаємо два рівняння:

$$(H_{AA} - ES_{AA})C_A + (H_{AB} - ES_{AB})C_B = 0,$$

$$(H_{AB} + ES_{AB})C_A + (H_{BB} - ES_{BB})C_B = 0.$$

Для визначення коефіцієнтів C_A і C_B у рівнянні (1.1) розв'яжемо систему рівнянь. Розв'язки, корені якого не дорівнюють нулю, отримаємо за умови, якщо визначник не дорівнює нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES \\ H_{AB} - ES & H_{BB} - ES \end{vmatrix} = 0.$$

Розв'язок цього визначника буде

$$(H_{AA} - E)^2 - (H_{AB} - ES)^2 = 0,$$

$$E^2 - 2H_{AA}E + H_{AA}^2 - H_{AB}^2 + 2H_{AB}ES - E^2S^2 = 0.$$

Тут враховано, що $S_{AA} = S_{BB} = 1$, оскільки хвильова функція нормована.

Запишемо отримане рівняння у вигляді

$$E^2(1 - S^2) - 2(H_{AA} - H_{AB}S)E + H_{AA}^2 - H_{AB}^2 = 0.$$

Квадратне рівняння має два корені:

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \frac{(H_{AA} + H_{AB}S) \pm \sqrt{(H_{AA} + H_{AB}S)^2 - (1 - S^2)(H_{AA}^2 - H_{AB}^2)}}{(1 - S^2)} = \\ &= \frac{(H_{AA} + H_{AB}S) \pm (H_{AB} - H_{AA}S)}{(1 - S^2)}, \end{aligned}$$

$$E_1 = \frac{H_{AA}(1 - S) + H_{AB}(1 - S)}{1 - S^2} = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S},$$

$$E_2 = \frac{H_{AA}(1-S) - H_{AB}(1-S)}{1-S^2} = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S}.$$

Відповідь: $E_1 = \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S}$; $E_2 = \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S}$.

Приклад 1.2.2. Розгляньте з позицій методу молекулярних орбіталей молекулу HF.

Розв'язок

При побудові енергетичних діаграм гетероатомних молекул необхідно враховувати, що енергетичні рівні атомних орбіталей (АО) атому, що має більше значення електронегативності, розташовані нижче відповідних енергетичних рівнів партнера. Абсолютні електронегативності атомів, що утворюють молекулу HF: $\chi_H = 7,18$ eV, $\chi_F = 10,41$ eV. Електронні конфігурації атомів:

$$H: [1s^2]; \quad F: [1s^2 2s^2 2p^5].$$

Утворення молекулярних орбіталей (МО) HF можна спрощено представити як лінійну комбінацію $1s$ -АО атому Гідрогену і $2p_z$ -АО атому Флуору, які мають близькі значення енергії та однакові властивості симетрії відносно осі молекули. В результаті утворюються σ_{1s-2p_z} -ЗМО і $\sigma_{1s-2p_z}^*$ -РМО. Решта МО (σ_{1s}° ; σ_{2s}° ; $\pi_{2p_x}^\circ$ і $\pi_{2p_y}^\circ$) є незв'язуючими. На рис. 1.7 наведено енергетичну діаграму МО молекули HF.

Електронна конфігурація молекули HF може бути записана у вигляді:

$$\left[(\sigma_{1s}^\circ)^2 (\sigma_{2s}^\circ)^2 (\sigma_{1s-2p_z})^2 (\pi_{2p_x}^\circ = \pi_{2p_y}^\circ)^4 \right].$$

Отже, основний внесок у хімічний зв'язок в молекулі HF вносить електронна пара на σ_{1s-2p_z} -ЗМО. Порядок зв'язку

$$u = \frac{n_{зв} - n_p}{2} = 1,$$

молекула діамагнітна.

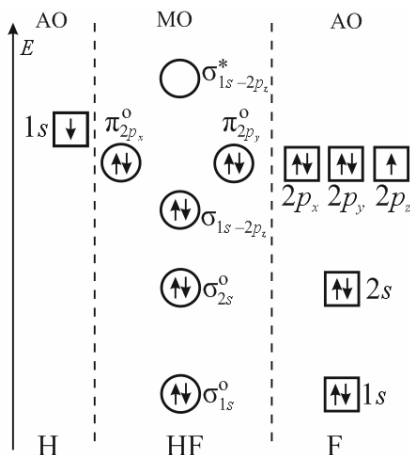


Рисунок 1.7 – Енергетична діаграма МО молекули HF

Відповідь: електронна конфігурація молекули HF :

$\left[\left(\sigma_{1s}^{\circ} \right)^2 \left(\sigma_{2s}^{\circ} \right)^2 \left(\sigma_{1s-2p_z}^{\circ} \right)^2 \left(\pi_{2p_x}^{\circ} = \pi_{2p_y}^{\circ} \right)^4 \right]; u = 1$; молекула діамагнітна.

Приклад 1.2.3. Визначте коефіцієнти C_A і C_B у рівнянні (1.1) для іона H_2^+ .

Розв'язок

З рівняння (1.4) з урахуванням того, що $S_{AA} = S_{BB} = 1$, оскільки хвильова функція нормована, знаходимо

$$(H_{AA} - ES_{AA})C_A + (H_{AB} - ES_{AB})C_B = 0, \quad (1)$$

$$(H_{AB} + ES_{AB})C_A + (H_{BB} - ES_{BB})C_B = 0. \quad (2)$$

Підставимо значення E_1 , отримане в задачі 1.2.1, у рівняння (1):

$$\left(H_{AA} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} \right) C_A + \left(H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1 + S} S \right) C_B = 0.$$

Різниця в перших дужках дорівнює

$$H_{AA} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} = -\frac{H_{AB} - H_{AA}S}{1+S}.$$

Різниця у других дужках дорівнює

$$H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} S = \frac{H_{AB} - H_{AA}S}{1+S}.$$

Звідси коефіцієнти перед C_A і C_B рівні між собою, але обернені за знаком. Отже, $C_A = +C_B$.

Підставимо E_1 у рівняння (2):

$$\left(H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} S \right) C_A + \left(H_{BB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} \right) C_B = 0.$$

Різниця в перших дужках дорівнює

$$H_{AB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} S = \frac{H_{AB} - H_{AA}S}{1+S}.$$

Різниця в других дужках дорівнює

$$H_{BB} - \frac{H_{AA} + H_{AB}}{1+S} = -\frac{H_{AB} - H_{BB}S}{1+S}.$$

Звідси випливає, що $C_A = +C_B$. Підставимо в рівняння (1) енергію E_2 , отриману у попередній задачі. Різниця в перших дужках дорівнює

$$H_{AA} - \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S} = \frac{H_{AB} - H_{AA}S}{1-S}.$$

Різниця у других дужках дорівнює

$$H_{AB} - \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S} S = \frac{H_{AB} - H_{AA}S}{1-S}.$$

Величини у дужках рівні між собою, отже $C_A = -C_B$.

Підставимо енергію E_2 у рівняння (2). Різниця у перших дужках дорівнює

$$H_{\text{AB}} - \frac{H_{\text{AA}} - H_{\text{AB}}}{1-S} S = \frac{H_{\text{AB}} - H_{\text{AA}} S}{1-S}.$$

Різниця у других дужках дорівнює

$$H_{\text{BB}} - \frac{H_{\text{AA}} - H_{\text{AB}}}{1-S} = \frac{H_{\text{AB}} - H_{\text{BB}} S}{1-S}.$$

Звідси випливає $C_{\text{A}} = -C_{\text{B}}$. Отже маємо дві хвильових функції:

$$\psi_1 = C_{\text{A}} \psi_{\text{A}} - C_{\text{A}} \psi_{\text{B}} \quad \text{і} \quad \psi_2 = C_{\text{A}} \psi_{\text{A}} + C_{\text{A}} \psi_{\text{B}}.$$

Хвильова функція має бути нормованою, тобто $\int_0^{\infty} |\psi|^2 dV = 1$,

оскільки у всьому просторі в йона H_2^+ має бути лише один електрон. Підставивши отримані рівняння хвильових функцій під інтеграл, одержимо

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} |\psi|^2 dV &= \int_0^{\infty} (C_{\text{A}} \psi_{\text{A}} - C_{\text{A}} \psi_{\text{B}})^2 dV = \int_0^{\infty} C_{\text{A}}^2 \psi_{\text{A}}^2 dV - 2 \int_0^{\infty} C_{\text{A}}^2 \psi_{\text{A}} \psi_{\text{B}} dV + \\ &+ \int_0^{\infty} C_{\text{A}}^2 \psi_{\text{B}}^2 dV = 1. \end{aligned}$$

Але коефіцієнт C_{A}^2 не дорівнює нулю:

$$\int_0^{\infty} \psi_{\text{A}}^2 dV = \int_0^{\infty} \psi_{\text{B}}^2 dV = 1; \quad 2 \int_0^{\infty} \psi_{\text{A}} \psi_{\text{B}} dV = 0,$$

звідки

$$\int_0^{\infty} |\psi|^2 dV = 1 - 0 + 1 = 2.$$

Отже маємо, що молекулярна хвильова функція не нормована. Щоб молекулярна хвильова функція була нормованою, її слід розділити на $\sqrt{2}$. Отже, отримуємо дві нормовані хвильові функції:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_A - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_B, \quad \text{і} \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_A + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_B.$$

$$\text{Відповідь: } C_A = -C_B = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad C_A = C_B = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Приклад 1.2.4. Покажіть, що c/a для ідеальної гексагональної структури з щільним пакуванням дорівнює $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1,633$.

Розв'язок

Гратка з гексагональним щільним пакуванням виникає при розташуванні атомів у шарах за схемою АВА. У цій гратці три атоми першого шару й один атом другого шару утворюють чотиригранну піраміду, висота якої дорівнює $\frac{c}{2}$ (рис. 1.8).

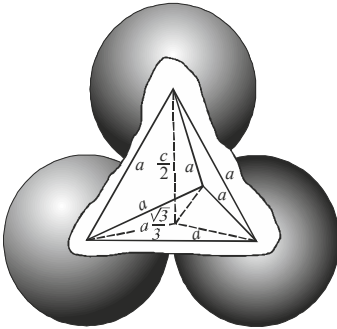


Рисунок 1.8

Оскільки

$$\frac{c}{2} = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a\sqrt{3}}{3}\right)^2} = a\sqrt{\frac{2}{3}},$$

а період гратки $a = 2r$, то

$$c = 4r\sqrt{\frac{2}{3}}.$$

Тоді

$$\frac{c}{a} = \frac{4r}{2r}\sqrt{\frac{2}{3}} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1,633.$$

Відповідь: $c/a = 1,633$.

Приклад 1.2.5. Визначте об'єми елементарної комірки через радіуси рівновеликих куль, які утворюють щільні пакування для

- 1) об'ємноцентрованої;
- 2) гранецентрованої;
- 3) гексагональної ґраток.

Розв'язок

- 1) Параметр елементарної комірки через радіус кулі виражається так (рис. 1.9):

$$3a^2 = (4r)^2 \quad \text{або} \quad a = \frac{4r}{\sqrt{3}}.$$

Тоді

$$V = a^3 = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}.$$

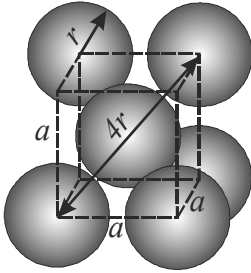


Рисунок 1.9

- 2) Параметр елементарної комірки можна виразити через радіуси куль, які утворюють найщільніше пакування (рис. 1.10):

$$2a^2 = (4r)^2 \quad \text{або} \quad a = 2\sqrt{2}r.$$

Тоді

$$V = a^3 = 8\sqrt{8}r^3 = 16\sqrt{2}r^3.$$

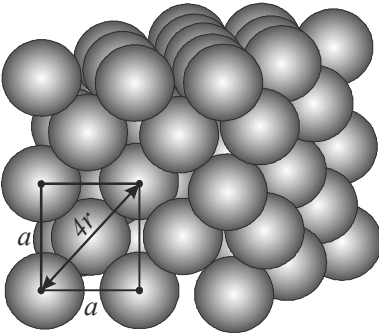


Рисунок 1.10

- 3) Величина параметру ґратки $a = 2r$. Тоді площа основи елементарної комірки (рис. 1.11)

$$S = 6 \frac{a^2}{4} \sqrt{3} = 6r^2 \sqrt{3}.$$

Оскільки $\frac{c}{a} = 2\sqrt{\frac{2}{3}}$, то

$$c = 4r\sqrt{\frac{2}{3}}.$$

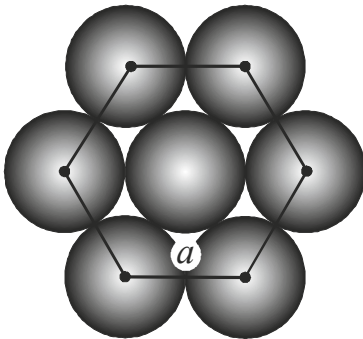


Рисунок 1.11

Об'єм елементарної комірки

$$V = 6r^2 \sqrt{3} 4r \sqrt{\frac{2}{3}} = 24\sqrt{2}r^3.$$

Відповідь: $V = \frac{64r^3}{3\sqrt{3}}$; $V = 16\sqrt{2}r^3$; $V = 24\sqrt{2}r^3$.

Приклад 1.2.6. Розрахуйте ефективні радіуси атомів Al, Cr і Zn.

Розв'язок

Оскільки металевий зв'язок не проявляє характерних для ковалентного зв'язку властивостей, метали кристалізуються у відповідності із принципом щільного пакування, і для них характерні об'ємноцентрована кубічна (ОЦК), гранецентрована кубічна (ГЦК) і гексагональна щільноупакована (ГЦУ) кристалічні ґратки.

Для розрахунку ефективного радіуса металу r_{ef} потрібно визначити найкоротшу відстань l між частинками в елементарній комірці кристалічної ґратки, тому що $r_{\text{ef}} = 0,5l$. Найкоротша відстань між атомами в простій кубічній (ПК) комірці дорівнює величині ребра куба: $l = a$; в комірці ОЦК – половині діагоналі куба: $l = a\sqrt{3}/2$; у комірці ГЦК – половині діагоналі грані куба: $l = a\sqrt{2}/2$; у комірці ГЦУ – стороні правильного шестикутника основи призми: $l = a$.

Для визначення величини a потрібно визначити об'єм елементарної комірки v . У випадку комірок ПК, ОЦК і ГЦК $v = a^3$, а для комірки ГЦУ $v = 4,24a^3$, оскільки при щільному пакуванні куль висота призми $h = 1,63a$. У той же час $v = m_0 / \rho$, де m_0 – маса елементарної комірки; ρ – густина металу.

Масу елементарної комірки можна розрахувати за формулою $m_0 = \kappa M / N_A$, де κ – кількість частинок, необхідних для побудови елементарної комірки; M – молярна маса.

Для комірок ПК, ОЦК і ГЦК
$$a = \sqrt[3]{\frac{\kappa M}{\rho N_A}},$$

для комірки ГЦУ
$$a = \sqrt[3]{\frac{\kappa M}{4,24 \rho N_A}}.$$

Кількість частинок, необхідна для побудови елементарної комі-

рки ПК, $\kappa = \frac{1}{8} \cdot 8 = 1$, оскільки кожна частинка у вершині куба належить одночасно восьми кубам, які сходяться в цій точці. Для побудови елементарної комірки ОЦК необхідно $\kappa = \frac{1}{8} \cdot 8 + 1 = 2$ частинки, оскільки одна частинка знаходиться всередині елементарної комірки; а для комірки ГЦК $\kappa = \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 4$ частинки, оскільки на шести гранях куба розташовано по одній частинці, які належать одночасно двом кубам. Для комірки ГЦУ $\kappa = \frac{1}{6} \cdot 12 + \frac{1}{2} \cdot 2 + 3 = 6$ частинок, оскільки на кожній з дванадцяти вершин призми розташована частинка, яка одночасно належить шести ґраткам, що сходяться в цій точці; в центрі верхньої та нижньої основи призми лежать частинки, які наполовину належать цій комірниці і всередині призми знаходяться ще три частинки.

Ефективний радіус атома Алюмінію, який кристалізується в ГЦК ґратці:

$$r_{\text{еф Al}} = \frac{\sqrt{2}}{4} \sqrt[3]{\frac{4M}{\rho N_A}} = 0,354 \cdot \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 26,98 \cdot 10^{-3}}{2698 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 1,43 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Ефективний радіус атомів Хрому, який кристалізується в ОЦК ґратці:

$$r_{\text{еф Cr}} = \frac{\sqrt{3}}{4} \sqrt[3]{\frac{2M}{\rho N_A}} = 0,433 \cdot \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 51,996 \cdot 10^{-3}}{7190 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 1,25 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Ефективний радіус атомів Цинку, який кристалізується у ГЦУ ґратці:

$$r_{\text{еф Zn}} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{6M}{4,24 \rho N_A}} = 0,5 \cdot \sqrt[3]{\frac{6 \cdot 65,39 \cdot 10^{-3}}{4,24 \cdot 7133 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 1,39 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Відповідь: $r_{\text{еф Al}} = 0,143 \text{ нм}$; $r_{\text{еф Cr}} = 0,125 \text{ нм}$; $r_{\text{еф Zn}} = 0,139 \text{ нм}$.

Приклад 1.2.7. Визначте радіуси атомів, які можуть бути розташовані в октаедричних (рис. 1.12, а) і тетраедричних

(рис. 1.12, б) порожнечах при щільних пакуваннях рівновеликих куль.

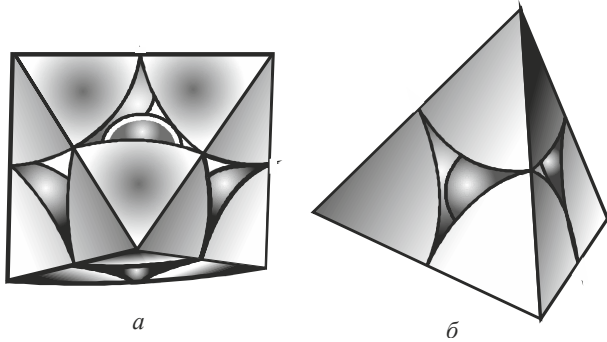


Рисунок 1.12 – Зображення октаедричних (а) і тетраедричних порожнеч (б) при щільному пакуванні рівновеликих куль

Розв'язок

Вміщений у октаедричну порожнечу атом оточений шістьма атомами основної ґратки. Проведемо переріз октаедра площиною через центри чотирьох атомів і атом, вміщений у октаедричну порожнечу (рис. 1.13).

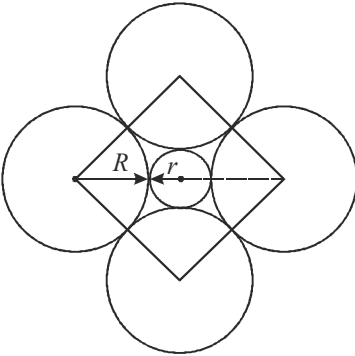


Рисунок 1.13

З рисунка видно, що

$$4R^2 + 4r^2 = (2R + 2r)^2, \quad (1)$$

де R – радіус атому основної ґратки; r – радіус атому, вміщеного в октаедричну порожнечу. Розв'язуючи рівняння (1) відносно r , знаходимо

$$r = R(\sqrt{2} - 1) = 0,41R, \quad (2)$$

тобто радіус найбільшого атому, який може розташуватися в октаедричній порожнечі, складає 0,41 радіусу атому ґратки.

Атом, вміщений у тетраедричну порожнечу, має стикатися з усіма основними атомами, які оточують дану порожнечу. Центр цього

атому буде однаково віддалений від центрів усіх сусідніх основних атомів, тобто центр тетраедричної порожнечі розташований у центрі тетраедра, утвореного при сполученні прямими лініями центрів основних куль, оточуючих порожнечу. Умова дотику має вигляд

$$R + r = d, \quad (3)$$

де R – радіус великої кулі; r – радіус найбільшої кулі, вміщеної в тетраедричну порожнечу; d – відстань від центру тетраедра до його вершини. Оскільки

$$OA = \frac{2\sqrt{3}}{3}R \quad \text{і} \quad OB = \sqrt{4R^2 - \frac{4}{9}3R^2} = 2R\sqrt{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

(рис. 1.14), то звідси випливає:

$$(OB - d)^2 + OA^2 = d^2$$

або

$$\left[2R\sqrt{\frac{2}{3}} - (R + r) \right]^2 + \frac{4}{3}R^2 = (R + r)^2. \quad (5)$$

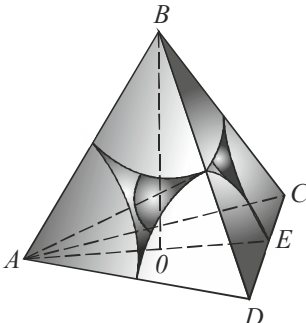


Рисунок 1.14

Розв'язком рівняння (5) відносно r буде

$$r = \frac{4R^2 \left(1 - \sqrt{\frac{2}{3}} \right)}{4R\sqrt{\frac{2}{3}}} = R \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1 \right) = 0,22R.$$

Відповідь: $r = 0,41R$; $r = 0,22R$.

Приклад 1.2.8. Кожний зв'язок С–С в алмазі має енергію $E_{\text{зв}} = 3,7$ еВ. Скільки енергії потрібно витратити на випаровування 0,1 г алмазу?

Розв'язок

Кількість атомів в об'ємі речовини масою m дорівнює:

$$N = \frac{mN_A}{\mu}.$$

Для алмазу

$$N = \frac{0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{12 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{21}.$$

Кожний атом вуглецю в структурі алмазу має чотири ковалентні зв'язки, тому кількість зв'язків удвічі перевищує кількість атомів. Отже, енергія, необхідна для випаровування 0,1 г алмазу

$$E = 2NE_{зв} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{21} \cdot 3,7 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 5920 \text{ Дж}.$$

Відповідь: $E = 5920 \text{ Дж}.$

Приклад 1.2.9. Розрахуйте масу графенового квадрату розміром $20 \times 20 \text{ мм}$. Довжина зв'язку С–С у графіті складає $d_{\text{гр}} = 0,142 \text{ нм}$.

Розв'язок

Розрахуємо площу одного шестикутника:

$$S_{\text{шест.}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} d_{\text{гр}}^2 = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot (0,142 \cdot 10^{-9})^2 = 5,24 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Число шестикутників (при нехтуванні крайовими ефектами) дорівнюватиме площі графену, поділеній на площу шестикутника:

$$N_{\text{шест.}} = \frac{S_{\text{кв.}}}{S_{\text{шест.}}} = \frac{(20 \cdot 10^{-3})^2}{5,24 \cdot 10^{-20}} = 7,63 \cdot 10^{15}.$$

Кожний атом вуглецю належить трьом шестикутникам, відповідно на один шестикутник припадає $6/3 = 2$ атоми вуглецю, отже, загальна кількість атомів вуглецю у графеновому квадраті дорівнює

$$N_{\text{С}} = 2N_{\text{шест.}} = 2 \cdot 7,63 \cdot 10^{15} = 1,53 \cdot 10^{16}.$$

Тоді маса графену дорівнюватиме

$$m_c = \frac{N_c}{N_A} M = \frac{1,53 \cdot 10^{16}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 12 = 3,04 \cdot 10^{-7} \text{ г}.$$

Відповідь: $m_c = 3,04 \cdot 10^{-7} \text{ г}$.

Приклад 1.2.10. Просвічуюча електронна мікроскопія показує, що ізольовані нанокластери Pd_n являють сферичні частинки із середнім діаметром 2,05 нм. Розрахуйте число атомів паладію N у кластері. Густина паладію $\rho = 12,02 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок

На один атом паладію припадає об'єм

$$v_0 = \frac{V_\mu}{N_A} = \frac{M}{\rho N_A} = \frac{106,4}{12,02 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,47 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3.$$

У кластері діаметром 2,05 нм міститься

$$N = \frac{V}{v_0} = \frac{\pi d^3}{6 v_0} = \frac{\pi \cdot (2,05 \cdot 10^{-9})^3}{6 \cdot 1,47 \cdot 10^{-23}} = 307 \text{ атомів}.$$

Це число близьке до «магічного» числа 309 при $n = 4$. Можна вважати, що дані кластери мають практично замкнену оболонку.

Відповідь: $N = 307$.

Приклад 1.2.11. Розрахуйте зовнішній діаметр одностінної нанотрубки із атомів срібла, якщо її перпендикулярний переріз являє собою замкнений ланцюг із 15 атомів срібла, що стикаються. Для срібла в об'ємних зразках характерна кубічна гранецентрована гратка. Густина срібла $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$; молярна маса срібла $M = 108 \text{ г/моль}$.

Розв'язок

Знайдемо діаметр атома металу. Для цього виразимо об'єм кубічної гранецентрованої комірки через діаметр атома металу d :

$$v = 2\sqrt{2}d^3 .$$

Оскільки на одну елементарну комірку ГЦК-гратки припадає $n_0 = 4$ атоми металу, то для густину металу можна записати:

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{n_0 M}{N_A 2\sqrt{2}d^3} ,$$

звідки діаметр

$$d = \sqrt[3]{\frac{n_0 M}{2\sqrt{2}\rho N_A}} = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot 108}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot 10,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 0,289 \text{ нм} .$$

Знайдемо діаметр металевої нанотрубки через довжину розгортки:

$$D = d + \frac{xd}{\pi} ,$$

($+d$, оскільки коло довжиною xd проходить через центри атомів металу, а потрібно знайти зовнішній діаметр).

$$D = 0,289 + \frac{15 \cdot 0,289}{3,14} = 1,67 \text{ нм} .$$

Відповідь: $D = 1,67 \text{ нм}$.

Приклад 1.2.12. У загальному випадку в задачі про хімічний зв'язок у молекулах і твердих тілах потрібно розв'язувати рівняння Шредінгера для системи з N атомних ядер і n електронів, між якими діють кулонівські сили. Нехтуючи релятивістськими ефектами, внаслідок яких можуть виникати залежні від спінів члени, записати це рівняння, використовуючи позначення, наведені в табл. 1.3.

Таблиця 1.3 – Вихідні дані до задачі 1.1.12

	Координати	Маса	Заряд
Ядро	$\mathbf{R}_\alpha (X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$ $\alpha = \overline{1, N}$	M_α	$Z_\alpha e$
Електрон	$\mathbf{r}_k (x_k, y_k, z_k)$ $k = \overline{1, n}$	m_e	$-e$

Розв'язок

Шукане рівняння матиме вигляд

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta_\alpha}{M_\alpha} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{k=1}^n \Delta_k + V \right) \Psi = E \Psi, \quad (1)$$

де Δ_α і Δ_k – оператори Лапласа, що діють відповідно на ядерні $\mathbf{R}_\alpha$ і електронні $\mathbf{r}_k$ координати, а потенціал V має вигляд

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < k} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, \alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\beta - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad (2)$$

де доданки відповідають за кулонівську взаємодію між: електронами, електронами та ядрами, ядрами.

Приклад 1.2.13. Дисперсність частинок колоїдного золота дорівнює 10^8 м^{-1} . Вважаючи, що частинки золота мають форму кубика, визначте, яку поверхню S вони можуть вкрити, якщо їх щільно укласти в один шар. Маса колоїдних частинок золота 1 г. Якої довжини буде нитка, якщо 1 г кубиків розташувати один за одним? Густина золота дорівнює $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язок

Оскільки $S_{\text{шт}} = \frac{S}{V}$, то загальна поверхня частинок колоїдного золота дорівнює:

$$S = S_{\text{пит}} V .$$

Питома поверхня для частинок кубічної форми може бути знайдена

$$S_{\text{пит}} = 6D .$$

Об'єм золю золота пов'язаний із масою золя співвідношенням:

$$V = \frac{m}{\rho} .$$

Тоді

$$S = \frac{6mD}{\rho} = \frac{6 \cdot 10^8 \cdot 10^{-3}}{19,3 \cdot 10^3} = 30,61 \text{ м}^2 .$$

Довжина нитки дорівнює добутку кількості кубиків золота n на довжину ребра одного кубика l :

$$L = nl .$$

Довжина ребра кубика обернено пропорційна дисперсності:

$$l = \frac{1}{D} .$$

Кількість частинок золю дорівнює загальному об'єму золю V , поділеному на об'єм одного кубика $V_0 = l^3$:

$$n = \frac{V}{V_0} = \frac{V}{l^3} .$$

Отже, довжина нитки золота буде дорівнювати:

$$L = \frac{V}{l^3} l = \frac{m}{\rho l^2} = \frac{m}{\rho} D^2 = \frac{10^{-3}}{19,6 \cdot 10^3} \cdot (10^8)^2 = 5,1 \cdot 10^8 \text{ м} = 5,1 \cdot 10^5 \text{ км} .$$

Відповідь: $S = 30,61 \text{ м}^2$, $L = 5,1 \cdot 10^5 \text{ км}$.

Приклад 1.2.14. Наночастинки срібла мають сферичну форму з діаметром 10 нм . Якої довжини буде ланцюг, якщо 1 г сферичних наночастинок срібла розмістити один за одним? Густина срібла складає $10,5 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок

Довжина ланцюга срібла рівна добутку кількості сферичних наночастинок ($n_{\text{част.}}$) на діаметр однієї сферичної наночастинки (d) :

$$L = n_{\text{част.}} \cdot d .$$

Число наночастинок золю дорівнює загальному об'єму золю ($V_{\text{заг.}}$) поділеному на об'єм однієї сферичної наночастинки срібла ($V_{\text{кулі}}$) :

$$n_{\text{част.}} = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{кулі}}} .$$

Знайдемо загальний об'єм золю:

$$V_{\text{заг.}} = \frac{m}{\rho} = \frac{1 \text{ г}}{10,5 \text{ г/см}^3} = 95,24 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 .$$

Об'єм однієї сферичної наночастинки срібла дорівнює:

$$V_{\text{кулі}} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (10 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 = 4,2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3 .$$

Число частинок золю дорівнює:

$$n_{\text{част.}} = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{куб.}}} = \frac{95,24 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3}{4,2 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3} = 2,3 \cdot 10^{16} \text{ частинок} .$$

Тоді довжина ланцюга срібла буде дорівнювати:

$$L = n_{\text{част.}} \cdot d = 2,3 \cdot 10^{16} \cdot 10 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,3 \cdot 10^8 \text{ м} = 2,3 \cdot 10^5 \text{ км} .$$

Відповідь: $2,3 \cdot 10^5 \text{ км} .$

Приклад 1.2.15. Оцініть, скільки атомів металу входить до наночастинки срібла сферичної форми радіусом 5 нм. Густина срібла дорівнює $10,5 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок

Об'єм наночастинки радіусом 5 нм складає

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-7})^3 = 5,23 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3,$$

а її маса

$$m = \rho V = 10,5 \cdot 5,23 \cdot 10^{-19} = 5,5 \cdot 10^{-18} \text{ г}.$$

Кількість срібла, що міститься в одній наночастинці:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{5,5 \cdot 10^{-18}}{107,9} = 5,1 \cdot 10^{-20} \text{ моль}.$$

Тоді кількість атомів, що міститься в одній наночастинці:

$$N = \nu N_A = 5,1 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 30\,658 \text{ атомів}.$$

Відповідь: $N = 30\,658$ атомів.

1.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 1.3.1. Ковалентний радіус атома броду $1,14 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Розрахуйте приблизні ядерні відстані в молекулах броду і бродоводню, якщо ковалентний радіус атома водню дорівнює $0,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.
- 1.3.2. Ковалентний радіус атома водню дорівнює $0,3 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Обчисліть ковалентні радіуси атомів фтору, хлору та йоду, якщо між'ядерні відстані дорівнюють $d_{\text{H-F}} = 0,92 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $d_{\text{H-Cl}} = 1,28 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ і $d_{\text{H-I}} = 1,99 \cdot 10^{-10} \text{ м}$.
- 1.3.3. Запишіть молекулярні орбіталі молекули O_2 та йонів O_2^+ , O_2^- . Обчисліть порядок зв'язку у кожній частинці. Розташуйте енергії зв'язків у зростаючій послідовності.

- 1.3.4. Нарисуйте енергетичну діаграму для молекули Li_2 . Розташуйте електрони за енергетичними рівнями. Визначте порядок зв'язку. Встановіть, чи має молекула Li_2 магнітні властивості.
- 1.3.5. Чим можна пояснити, що у молекули H_2 рівноважна між'ядерна відстань $0,741 \cdot 10^{-8}$ см, а у молекули Li_2 – $2,672 \cdot 10^{-8}$ см? Нарисуйте енергетичну діаграму для молекули O_2 . Визначте порядок зв'язку. Чи має молекула O_2 магнітні властивості?
- 1.3.6. Запишіть МО молекули Be_2 . Визначте порядок зв'язку. Зробіть висновок про між'ядерну відстань та енергії хімічного зв'язку.
- 1.3.7. Нарисуйте енергетичну діаграму молекули BN . Визначте порядок зв'язку у молекулі. Молекула BN має магнітні властивості. Електронегативність атому N більша за електронегативність атому B.
- 1.3.8. Запишіть МО сполуки, визначте терм основного електронного стану. Визначте порядок зв'язку. Встановіть, чи має сполука магнітні властивості.

№ варіанту	Сполука	№ варіанту	Сполука	№ варіанту	Сполука
1	BH	10	HBr	19	ICl
2	BF	11	HBr+	20	IF
3	BCl	12	CO	21	NH
4	BBr	13	ClF	22	NO
5	BeH	14	HCl	23	NO+
6	BeF	15	HCL+	24	OH
7	BeCl	16	HF	25	OH+
8	BrCl	17	HI		
9	BrF	18	IBr		

- 1.3.9. Запишіть МО йону CO^+ і молекул BO і CN . Визначте порядок зв'язку у кожній частинці. Визначте терм основного стану всіх частинок.

- 1.3.10. Виходячи з електронних структур молекул BN, BO і CO, розташуйте їх за зростанням енергії хімічного зв'язку.
- 1.3.11. Скільки наночастинок платини радіусом 60 нм може утворитися з 3 г платини? Густина платини складає $21,45 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.12. Розрахуйте кількість наночастинок заліза радіусом 25 нм, яку можна отримати з 2,5 мг заліза. Густина заліза дорівнює $7,87 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.13. Скільки наночастинок міді радіусом $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ можна отримати з 10 мг міді. Густина міді дорівнює $8,96 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
- 1.3.14. Скільки наночастинок паладію діаметром 50 нм можна отримати з 1 г паладію. Густина паладію рівна $12,02 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.15. Знайдіть кількість наночастинок кремнію N , якщо їх маса $m = 2 \text{ мг}$, радіус $r = 50 \text{ нм}$, густина $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.16. Скільки наночастинок ртуті радіусом 15 нм можна отримати із 30 см^3 ртуті?
- 1.3.17. Вважаючи частинки срібла у гідрозолі сферичними з середнім діаметром 25 нм, обчисліть кількість частинок, які утворяться з одного моля срібла. Густина срібла дорівнює $10,5 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.18. Якої довжини буде нитка золота, якщо 50 г кубиків золота розмістити один за одним? Довжина ребра кубика золота складає 4 нм. Густина золота – $19,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.19. Якої довжини буде нитка срібла, якщо 48 г сферичних наночастинок срібла розмістити один за одним? Радіус наночастинок срібла складає 6 нм. Густина срібла – $10,5 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.20. Якої довжини буде нанонитка із молібдену, якщо 55 г сферичних наночастинок молібдену розмістити один за одним? Радіус наночастинок молібдену складає 6 нм. Густина молібдену – $10,22 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.21. Якої довжини буде нанонитка міді, якщо 18 г кубиків міді розмістити один за одним? Довжина ребра кубика міді складає 10^{-6} см . Густина міді – $8,96 \text{ г/см}^3$.

- 1.3.22. Наночастинки золота мають кубічну форму з довжиною ребра 20 нм . Якої довжини буде ланцюг, якщо 15 г кубиків золота розмістити один за одним? Густина золота складає $19,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.23. Оцініть число атомів металу, що входить до складу сферичної наночастинки міді радіусом 8,5 нм . Густина міді складає $8,96 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.24. Скільки атомів металу міститься у кубічній наночастинці кобальту з довжиною ребра 5 нм ? Густина кобальту складає 8900 кг/м^3 .
- 1.3.25. Оцініть, скільки атомів металу входить до складу нанострижня ZnO діаметром 20 нм і довжиною 1 мм , якщо густина оксиду цинку дорівнює $5,75 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.26. Оцініть, скільки атомів металу входить до складу нанострижня кобальту діаметром 10 нм і довжиною 2 мкм , якщо густина кобальту дорівнює $8,9 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.27. Обчисліть діаметр наночастинки нікелю, що містить $1,02 \cdot 10^4$ атомів? Густина нікелю дорівнює $8,91 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.28. Обчисліть довжину ребра кубічної наночастинки міді, що містить $1,5 \cdot 10^4$ атомів? Густина міді дорівнює $8,96 \text{ г/см}^3$.
- 1.3.29. Скільки наночастинок Au_{55} теоретично можна отримати з 1,0 нг AuCl_3 ?
- 1.3.30. Скільки наночастинок Pt_{100} теоретично можна отримати з 1,0 нг хлориду платини PtCl_4 ?
- 1.3.31. Скільки наночастинок $(\text{TiO}_2)_{300}$ теоретично можна отримати з 1,0 нг титану?
- 1.3.32. Наночастинка, що містить 55 атомів золота, має діаметр 1,4 нм . Оцініть радіус атома золота, вважаючи, що атоми в наночастинці займають 70% її об'єму.
- 1.3.33. Методом потокової ультрамікроскопії в об'ємі $W = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ підраховано 53 частинки аерозолі масляного туману. Вважаючи форму частинок сферичною, визначте їх

середній радіус. Концентрація золю $c = 21 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, густина $\rho = 0,92 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

- 1.3.34. За допомогою методу потокової ультрамікроскопії в об'ємі $W = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ підраховано 80 частинок аерозолі (диму мартенівських печей). Концентрація аерозолі $c = 10 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, густина $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Визначте середню довжину ребра частинки l , вважаючи її форму кубічною.
- 1.3.35. При дослідженні гідрозолі золота методом точної ультрамікроскопії в об'ємі $W = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ підраховано 70 частинок. Визначте середній радіус частинок золю, прийнявши їх форму сферичною. Вагова концентрація золю $c = 7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$; густина $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
- 1.3.36. Розрахуйте середній радіус частинок гідрозолі латексу полістиролу, користуючись даними, отриманими за допомогою нефелометра: висота освітленої частини стандартного золю $h_1 = 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, середній радіус частинок $88 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, висота освітленої частині золю латексу $h_2 = 18 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Концентрації стандартного і досліджуваного золів рівні.
- 1.3.37. При ультрамікроскопічному дослідженні гідрозолі срібла в кюветі площею $5,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ і довжиною $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ підраховано 2 частинки. Розрахуйте середню довжину ребра частинок, приймаючи їх форму кубічною. Концентрація золю $20 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$, густина срібла $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

2 ПРОЦЕСИ НА ПОВЕРХНІ ТА У ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ

2.1. Основні формули і визначення

Атомарні процеси на поверхні. Розглянемо взаємодію чужорідних атомів / молекул із поверхнею та їх взаємний вплив один на одного. Ці процеси неминучі у будь-яких умовах і можуть привести до радикальної зміни властивостей як тих, так і інших.

Навіть у надвисокому вакуумі поверхня не може залишатися ювенальною (абсолютно чистою) нескінченно довго, якщо в момент її отримання (наприклад, тендітним сколом) вона і була такою. Молекули залишкового газу, вдаряючись з нею, із певною ймовірністю «прилипають» до неї і впродовж декількох хвилин (у кращому випадку – десятків хвилин) утворюють острівцеве або суцільне покриття товщиною в одну або декілька молекул. У менш стерильних умовах це відбувається ще швидше. Такий процес називають *адсорбцією*¹.

У більш широкому сенсі адсорбцією називають поглинання приповерхневими шарами твердих тіл або рідин атомів / молекул із контактуючих з ними газів або рідин. Речовина, що поглинається, називають *адсорбатом*, а поглинач – *сорбентом* (або *адсорбентом*). Зворотний процес називається *десорбцією*. В умовах термодинамічної рівноваги швидкість адсорбції (як і десорбції) не змінюється в часі. У випадку порушення динамічної рівноваги концентрація адсорбату на поверхні може змінюватися за тим чи іншим законом.

Поглинання атомів / молекул із навколишнього середовища всім об'ємом, а не поверхнею, називають *абсорбцією* (гази у нанопористих структурах, водень у металах).

І до вільних, і до внутрішніх поверхонь поділу в результаті об'ємної дифузії можуть мігрувати і накопичуватися різні атоми (зокрема, чужорідні). Це явище називають *сегрегацією*.

Найчастіше для модифікації поверхні і надання їй заданих функціональних властивостей різними методами фізичного або хімічного осадження на неї спеціально наносять один або декілька шарів чужо-

¹ У буквальному перекладі з латинської означає поглинання (*sorbeo*) на (*ad*) чимось.

рідних атомів / молекул. Можливо осадження як з рідкої, так і газоподібної фази.

Нарешті, випадкові блукання адатомів по поверхні, полегшені меншим числом їх зв'язків із підкладкою, ніж в об'ємі, приводять до прискореної поверхневої дифузії і формування тих чи інших специфічних приповерхневих структур.

Рушійною силою перерахованих вище процесів є зниження вільної енергії в системі, хоча і після їх протікання з будь-якою поверхнею пов'язана деяка додаткова поверхнева енергія.

Поверхнева дифузія. Завдяки термічній активації адатоми (молекули) можуть хаотично переміщуватися уздовж поверхні, що приводить до переносу маси. Таке перенесення називають *поверхневою дифузією*. Дифундувати по поверхні можуть як атоми підкладки (тоді це називається *самодифузією*), так і чужорідні адсорбовані атоми (тоді це – *гетеродифузія*).

У великих статистичних ансамблях наявність градієнта термодинамічного потенціалу (він може бути зумовлений різними причинами: неоднорідним розподілом концентрації дифузанта, температури, механічних напружень або електричного поля) приводить до міграції – спрямованого дрейфу частинок у бік, протилежний цьому градієнту. При цьому у малих ансамблях, що складаються з ліченої кількості частинок, можуть спостерігатися сильні відхилення від цього макроскопічного правила.

У першому наближенні стаціонарне масоперенесення відбувається відповідно до першого закону Фіка:

$$\mathbf{j}_m = -D\nabla c, \quad (2.1)$$

де $\mathbf{j}_m$ – інтенсивність масоперенесення (виражена у $\text{кг} / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$); D – коефіцієнт дифузії.

Нестаціонарні дифузійні процеси, що супроводжуються зміною концентрації c у часі t , підкоряються другому закону Фіка:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (2.2)$$

Він є наслідком першого закону, вираженого формулою (2.1), за

умови, що повна маса дифундуючої речовини залишається незмінною (тобто відсутні процеси припливу / відтоку атомів у системі).

В іншому випадку у формулу (2.2) необхідно додати член, що враховує потужність джерел (стоків) маси¹.

Розв'язки диференціального рівняння другого порядку (2.2) у вигляді залежності $c(x, y, z, t)$ відомі для великої кількості окремих випадків (так званих *крайових задач*), що задаються *початковими* $c(x, y, z, 0)$ і *граничними* (наприклад $c(0, 0, 0, t)$) умовами. Але які б не були ці розв'язки, аргументи x, y, z, t входять у них у вигляді безрозмірних величин виду (на прикладі координати x)

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}. \quad (2.3)$$

Знаменник цього виразу

$$\ell = 2\sqrt{Dt} \quad (2.4)$$

називають *характерною дифузійною довжиною*. Корисно також ввести характерний час τ просування дифузійного фронту на відстань R :

$$\tau = \frac{R^2}{4D}. \quad (2.5)$$

Величина ξ за рівнянням (2.3) визначає відстань між джерелом тепла (при $x=0$) і заданою точкою в одиницях характерної дифузійної довжини, а співвідношення (2.2) і (2.5) – просторово-часові масштаби задачі. З їх допомогою легко оцінити порядки величин R і τ при відомому значенні D . У багатьох випадках цього досить, щоб зрозуміти роль дифузії у даному процесі. Наприклад, якщо час спостереження $t \ll \tau$, вплив дифузії дуже малий для області з характерним розміром R . У випадку $t \gg \tau$ встановлюється практично стаціонарний

¹ Рівняння типу (2.2) і (2.3) з успіхом описують й інші дифузійні процеси, наприклад, дифузію тепла у твердому тілі – теплопровідність. В такому випадку роль коефіцієнта дифузії відіграє коефіцієнт теплопровідності $\chi = \lambda / c\rho$, де λ – коефіцієнт теплопровідності; c – теплоємність; ρ – густина середовища.

стан, при якому розподіл концентрації c в об'ємі перестає залежати від часу і підпорядковується набагато простішій залежності від координат, ніж у нестационарному випадку. І лише у відносно рідкісних випадках, коли $t \approx \tau$, потрібний точний розв'язок диференціального рівняння (2.2).

З рівняння (2.5) також випливає, що зі зменшенням R величина τ спадає як R^2 , тобто набагато швидше, ніж пропорційно розмірам системи. З цього випливає, що швидкість зміни концентрації dc/dt зростає зі зменшенням розмірів наноструктури (за інших рівних умов), тобто дифузія у них має більше значення, ніж у макросистемах.

Перейдемо тепер від макроскопічного опису дифузії до розгляду хаотичного руху окремих атомів на поверхні. Квадрат їх середньоквадратичного зсуву $\langle r^2 \rangle$ з початкового положення за час t визначається виразом

$$\langle r^2 \rangle = a^{2\nu t}, \quad (2.6)$$

де a – середня довжина окремого стрибка, зазвичай приймається рівною міжатомній відстані; ν – частота стрибків.

За відсутності будь-якого опромінення стрибки атомів можуть виникати лише під дією термічних флуктуацій, так що їх частоту можна розрахувати за Больцманом:

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E_d}{k_B T}},$$

де ν_0 – передекспоненціальний множник; E_d – енергія активації дифузії.

Оскільки число сусідів у атома на поверхні набагато менше, ніж в об'ємі, енергія активації поверхневої дифузії істотно менша об'ємної (рис. 2.1), а коефіцієнт дифузії відповідно більше.

Якщо уздовж поверхні не існує ніяких градієнтів потенціалів, стрибки вліво і вправо рівноймовірні, оскільки їх енергії активації однакові і рівні E_d (рис. 2.2, *а*). В іншому випадку, вони не рівні, тобто $E_d \neq E'_d$ (рис. 2.2, *б*). Відповідно стрибки через бар'єри з меншими E_d більш ймовірні, і виникає направлений потік атомів в один бік.

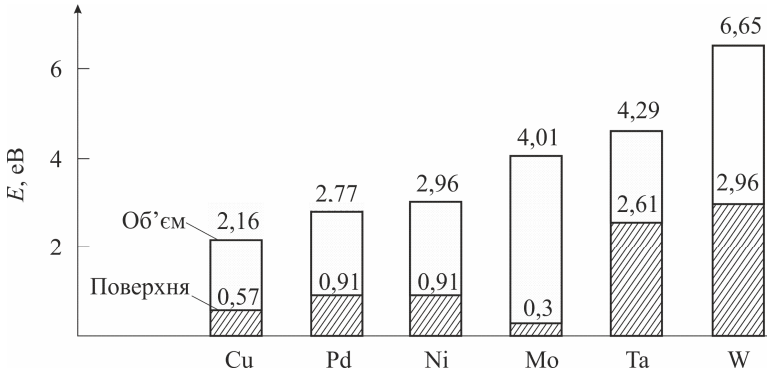


Рисунок 2.1 – Співвідношення енергії активації дифузії в об'ємі і на поверхні для деяких металів

Макроскопічний коефіцієнт дифузії D можна виразити через середньоквадратичне зміщення атомів з допомогою формули Ейнштейна

$$\langle r^2 \rangle = 2Dt . \quad (2.7)$$

Не можна не відзначити подібності формул (2.4), (2.6) і (2.7). Вона зумовлена єдиною природою дифузії і випадкового блукання атомів у броунівському русі.

Крім стрибкового механізму дифузії, схематично зображеного на рис. 2.2, розглядають й інші елементарні процеси, які можуть полегшити масоперенесення: обмін сусідніх атомів місцями; тунелювання; дифузія за вакансіями, що флуктуаційно з'являтимуться у сусідніх вузлах; рух малоатомних кластерів, а також їх різні різновиди і комбінації. Практично всі вони спостерігалися експериментально на поверхнях тих чи інших матеріалів. Основними експериментальними методами для таких спостережень є скануюча тунельна і польова йонна мікроскопія.

Час очікування стрибка $\tau_w = v^{-1}$ (або осідлого життя) визначається переважно величиною E_d . Для орієнтування дамо оцінку τ_w для двох випадків: фізично адсорбовані атоми при $E_d = 0,2$ еВ і $T = 300$ К – $\tau_w \approx 10^{-9}$ с; хімічно адсорбовані атоми при $E_d = 1$ еВ і $T = 300$ К – $\tau_w \approx 100$ год.

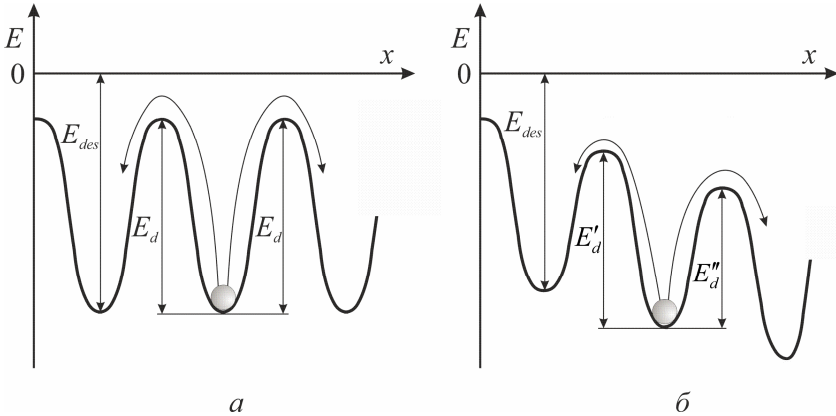


Рисунок 2.2 – Одновимірний потенціальний профіль для дифундуючого по поверхні атома: *а* – за відсутності градієнтів термодинамічного потенціалу вздовж поверхні і *б* – за його наявності. E_d – енергія активації поверхневої дифузії; E_{des} – енергія десорбції; E'_d та E''_d – енергії активації дифузії зліва і праворуч від дифундуючого атома за наявності градієнта потенціалу, спрямованого уздовж поверхні

Додаткове збільшення величини D на поверхні виникає через те, що коефіцієнт пропорційності в рівнянні (2.7) залежить від розмірності задачі. У $3D$ -ґратці число сусідніх положень, куди може перестрибнути атом, найбільше (воно залежить від типу кристалічної ґратки), у $2D$ – менше, а в $1D$ (так звана трубчаста дифузія уздовж ліній дислокації) – найменша, всього 2. Відповідно в останньому випадку середньоквадратичне зміщення атома виходить найбільшим з усіх перерахованих ситуацій (за інших рівних умов).

На реальній поверхні (див. рис. 2.2, *б*) для дифундуючих атомів є декілька нееквівалентних позицій із різними енергіями активації. Вони можуть відігравати роль як джерел нових адатомів, так і їх stokів. Для врахування цієї обставини необхідно розрахувати статистичні ваги кожного елементарного процесу і потім обчислити ефективне значення енергії активації дифузії.

Різні грані кристала (поверхні з різними індексами Міллера), а також напрямки вздовж цих поверхонь також нееквівалентні, тому поверхнева дифузія анізотропна, а коефіцієнт дифузії вздовж різних напрямків може відрізнятися на порядок величини.

Тут також слід зауважити, що наявність внутрішніх меж (міжзе-

ренних, міжфазних) також сильно прискорює дифузію. В результаті компактування наноматеріали відрізняються на порядки більшими коефіцієнтами дифузії від своїх крупнокристалічних аналогів.

2.2 Приклади розв'язування задач

Приклад 2.1.1. Знайдіть питому поверхню 10 г сферичних наночастинок паладію діаметром 50 нм. Густина паладію рівна 12,02 г / см³.

Розв'язок

Знайдемо число частинок в 10 г нанофазі:

$$n = \frac{m_{\text{заг.}}}{m_{\text{кулі}}} = \frac{m_{\text{заг.}}}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3 \rho} = \frac{2,3 \cdot 10^{16}}{\left(\frac{4}{3}\right) \cdot 3,14 \cdot (25 \cdot 10^7 \text{ см})^3 \cdot 12,02 \text{ г/см}^3} = 1,27 \cdot 10^{16}.$$

Знайдемо сумарну площу поверхні:

$$S_{\text{заг.}} = n \cdot S_{\text{кулі}} = n \cdot 4\pi r^2 = 1,27 \cdot 10^{16} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot (25 \cdot 10^7 \text{ см})^2 = 9,97 \cdot 10^5 \text{ см}^2.$$

Знайдемо питому площу поверхні:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{S_{\text{заг.}}}{m_{\text{заг.}}} = \frac{9,97 \cdot 10^5 \text{ см}^2}{10 \text{ г}} = 9,97 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Відповідь: 9,97 · 10⁴ см²/г.

Приклад 2.2.2. Оцініть, яка частка (в %) атомів золота знаходиться на поверхні сферичної наночастинки золота діаметром 3 нм. Радіус атома Au складає 0,144 нм.

Розв'язок

Вважатимемо, що поверхня наночастинок проходить по зовнішнім точкам атомів-куль (рис. 2.3). Для оцінки частки атомів у поверхневому шарі потрібно знайти об'єм поверхневого шару $V_{\text{пов}}$ і поділити його на об'єм наночастинки $V_{\text{нч}}$.

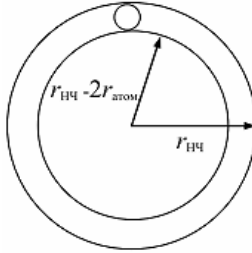


Рисунок 2.3 – Переріз сферичної наночастинки

Об'єм наночастинки золота діаметром 3 нм дорівнює

$$V_{\text{нч}} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{нч}}^3 = \frac{1}{6}\pi d_{\text{нч}}^3 = \frac{1}{6} \cdot 3,14 \cdot 3^3 = 14,13 \text{ нм}^3.$$

Об'єм поверхневого шару дорівнює різниці об'єму наночастинки і внутрішнього об'єму – кулі радіусом $r_{\text{нч}} - 2r_{\text{атом}}$:

$$V_{\text{пов}} = V_{\text{нч}} - \frac{4}{3}\pi (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{атом}})^3 = 14,13 - \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (1,5 - 2 \cdot 0,144)^3 = 6,68 \text{ нм}^3.$$

Частка атомів золота, які знаходяться на поверхні частинки

$$\frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{нч}}} = \frac{6,68}{14,13} = 0,47 \quad \text{або} \quad 47 \%.$$

Відповідь: $V_{\text{пов}} / V_{\text{нч}} = 47 \%$.

Приклад 2.2.3. Наночастинки золота мають кубічну форму з довжиною ребра 20 нм. Знайдіть сумарну площу поверхні наночастинок масою 1 г. Густина золота складає $19,3 \text{ г/см}^3$.

Розв'язок

Знайдемо об'єм 1 г наночастинок золота. Оскільки $m = \rho V$, то:

$$V_{\text{заг.}} = \frac{m}{\rho} = \frac{1 \text{ г}}{19,3 \text{ г/см}^3} = 51,81 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3.$$

Розрахуємо об'єм 1 частинки, виходячи з того, що вона має форму куба:

$$V_{\text{куб.}} = l^3 = (20 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 = 8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3.$$

Обчислимо кількість частинок в системі:

$$n_{\text{част.}} = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{куб.}}} = \frac{51,81 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3}{8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3} = 6,48 \cdot 10^{15} \text{ частинок}.$$

Знайдемо площу однієї частинки:

$$S_{\text{куб.}} = 6 \cdot l^2 = 6 \cdot (20 \cdot 10^{-9} \text{ см})^2 = 2,4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2.$$

Розрахуємо сумарну площу поверхні наночастинок:

$$S = n_{\text{част.}} \cdot S_{\text{куб.}} = 6,48 \cdot 10^{15} \cdot 2,4 \cdot 10^{-15} = 15,6 \text{ м}^2.$$

Відповідь: 15,6 м².

Приклад 2.2.4. Є два наноматеріали одного і того ж хімічного складу, що складаються з частинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 200 нм, а другого – 40 нм. Який із двох матеріалів має більшу питому поверхню і у скільки разів?

Розв'язок

Рівні маси обох матеріалів мають рівні об'єми. Відношення поверхні до об'єму для сферичних частинок обернено пропорційно радіусу:

$$S_{\text{пит}} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}.$$

Радіус частинок другого матеріалу у 5 разів менше, тому питома поверхня другого матеріалу у 5 разів більше, ніж першого.

Відповідь: $S_{\text{пит}}^{\text{II}} / S_{\text{пит}}^{\text{I}} = 5$.

Приклад 2.2.5. Як і на скільки (%) зміниться стала ґратки металічної платини при переході її у нанорозмірний стан, якщо радіус її частинок складає 3,1 нм. Кут падіння рентгенівського променя з довжиною хвилі 0,07093 нм, при якому спостерігається поява максимуму (220), складає $15,06^\circ$. Стала ґратки металічної платини становить $a_{3D} = 0,3923$ нм.

Розв'язок

Виходячи з формули Вульфа – Бреґґа розрахуємо міжплощинні відстані d_{hkl} від площини (220):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0,07093}{2 \cdot \sin 15,06^\circ} = 0,1365 \text{ нм}.$$

Тоді стала ґратки a дорівнює

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0,1365 \cdot \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = 0,3861 \text{ нм}.$$

Розрахуємо на скільки (у %) стала ґратки металічної платини зменшилась при переході її у нанорозмірний стан:

$$\varepsilon_a = \frac{a_{3D} - a}{a_{3D}} = \frac{0,3923 - 0,3861}{0,3923} = 0,016 \text{ або } 1,6 \%.$$

Відповідь: зменшиться на 1,6 %.

Приклад 2.2.6. Як і на скільки (%) зміниться стала ґратки металічної платини при переході її у нанорозмірний стан, якщо радіус її частинок складає 3,1 нм. Кут падіння рентгенівського променя з довжиною хвилі 0,07093 нм, при якому спостерігається поява максимуму (220), складає $15,06^\circ$. Стала ґратки металічної платини становить $a_{3D} = 0,3923$ нм.

Розв'язок

Виходячи з формули Вульфа – Бреґґа розрахуємо міжплощинні

відстані d_{hkl} від площини (220) :

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0,07093}{2 \cdot \sin 15,06^\circ} = 0,1365 \text{ нм}.$$

Тоді стала ґратки a дорівнює

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0,1365 \cdot \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = 0,3861 \text{ нм}.$$

Розрахуємо на скільки (у %) стала ґратки металічної платини зменшилась при переході її у нанорозмірний стан:

$$\varepsilon_a = \frac{a_{3D} - a}{a_{3D}} = \frac{0,3923 - 0,3861}{0,3923} = 0,016 \text{ або } 1,6 \%.$$

Відповідь: зменшиться на 1,6 %.

2.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 2.3.1. Розрахуйте сумарну площу поверхні 2 г платини, подрібненої на правильні кубики з довжиною ребра 10 нм . Густина платини дорівнює 21,4 г/см³.
- 2.3.2. Золь ртуті складається із кульок діаметром 60 нм . Чому дорівнює сумарна поверхня наночастинок, які утворюються з 0,5 см³ ртуті?
- 2.3.3. Вважаючи, що у колоїдному розчині золота кожна частинка являє собою куб з довжиною ребра 18 нм , розрахуйте:
 - а) число частинок в 1 г золю золота;
 - б) загальну площу поверхні наночастинок золота. Густина золота складає 19,3 г/см³.
- 2.3.4. Дисперсність золю ртуті складає 16 нм⁻¹ . Розрахуйте:
 - а) сумарну поверхню 1 г наночастинок ртуті;
 - б) загальне число частинок у розчині при дробленні 0,1 г ртуті.

Прийміть, що частинки ртуті мають сферичну форму. Густина ртуті дорівнює $13,56 \text{ г/см}^3$.

- 2.3.5. Знайдіть сумарну площу поверхні наночастинок нікелю, які містяться в 50 г нікель-карбонowego нанокompозиту, вміст нікелю в якому складає 40 %. Наночастинки вважайте сферичними з середнім діаметром 56 нм. Густина нікелю складає $8,9 \text{ г/см}^3$.
- 2.3.6. Знайдіть сумарну площу поверхні наночастинок срібла, які містяться в 150 г аргентум-карбонowego нанокompозиту, в якому вміст срібла складає 83 %. Наночастинки вважати сферичними з радіусом 12 нм. Густина срібла дорівнює $10,5 \text{ г/см}^3$.
- 2.3.7. Розрахуйте питому площу поверхні наночастинок гідрозолу As_2S_3 , якщо середній діаметр частинок дорівнює 12 нм, а густина – $3,43 \text{ г/см}^3$. Відповідь дати в м^{-1} і в $\text{м}^2/\text{кг}$.
- 2.3.8. Розрахуйте питому площу поверхні 5 см^3 сферичних наночастинок золота з діаметром 7 нм. Густина золота складає $19,3 \text{ г/см}^3$. Відповідь дайте в м^{-1} і в $\text{м}^2/\text{кг}$.
- 2.3.9. Знайдіть питому площу поверхні 5 г сферичних наночастинок кадмію з діаметром 6 нм. Густина кадмію складає 8650 кг/м^3 .
- 2.3.10. Знайдіть питому поверхню сферичних наночастинок паладію в гідрозолі, якщо 15% маси припадає на частинки з радіусом 2 нм, а маса інших – на частинки радіусом 8 нм. Густина паладію складає $12,02 \text{ г/см}^3$.
- 2.3.11. Розрахуйте середній діаметр наночастинок платини, якщо їх питома поверхня рівна $8,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а густина платини – $21,45 \text{ г/см}^3$.
- 2.3.12. Розрахуйте середній радіус наночастинок силікагелю, якщо їх питома поверхня дорівнює $8,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а густина $\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$.

- 2.3.13. Питома площа поверхні наночастинок цинку складає $8,05 \cdot 10^3 \text{ м}^2 / \text{кг}$. Розрахуйте середній діаметр наночастинок цинку, якщо їх густина рівна $7,13 \text{ г} / \text{см}^3$.
- 2.3.14. Обчисліть середню довжину ребра наночастинок кобальту кубічної форми, якщо їх питома поверхня рівна $3,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2 / \text{кг}$, а густина кобальту – $8\,900 \text{ кг} / \text{м}^3$.
- 2.3.15. Обчисліть середню довжину ребра наночастинок молібдену кубічної форми, якщо їх питома поверхня рівна $10,5 \cdot 10^3 \text{ м}^2 / \text{кг}$, а густина молібдену – $10,22 \text{ г} / \text{см}^3$.
- 2.3.16. Два наноматеріали одного і того ж хімічного складу складаються із частинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 20 нм , а другого – 100 нм . Який із двох матеріалів має більшу питому поверхню і у скільки разів?
- 2.3.17. Два наноматеріали одного і того ж хімічного складу складаються із частинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 200 нм , а другого – 40 нм . Який із двох матеріалів має більшу питому поверхню і у скільки разів?

3 ТЕРМОДИНАМІКА ПОВЕРХНІ

3.1. Основні формули і визначення

Термодинамічні потенціали. Співвідношення Максвелла. Термодинамічними потенціалами, або характеристичними функціями, називають термодинамічні функції, які містять в собі всю термодинамічну інформацію про систему. Найбільше значення мають чотири основних термодинамічних потенціали:

- 1) внутрішня енергія $U(S, V)$;
- 2) ентальпія $H(S, p) = U + pV$;
- 3) енергія Гельмгольца $F(T, V) = U - TS$;
- 4) енергія Гіббса $G(T, p) = H - TS = F + pV$.

У дужках вказані термодинамічні параметри, які отримали назву природних змінних для термодинамічних потенціалів. Всі ці потенціали мають розмірність енергії і всі вони не мають абсолютного значення, оскільки визначені з точністю до постійної, яка дорівнює внутрішній енергії при абсолютному нулі.

Залежність термодинамічних потенціалів від їх природних змінних описується *основним рівнянням термодинаміки*, яке поєднує перший і другий початки. Це рівняння можна записати в чотирьох еквівалентних формах:

$$dU = TdS - pdV ; \quad (3.1)$$

$$dH = TdS + Vdp ; \quad (3.2)$$

$$dF = -pdV - SdT ; \quad (3.3)$$

$$dG = Vdp - SdT . \quad (3.4)$$

Ці рівняння записані в спрощеному вигляді – тільки для закритих систем, в яких відбувається тільки механічна робота.

Знаючи будь-який з чотирьох потенціалів як функцію природних змінних, можна за допомогою основного рівняння термодинаміки знайти всі інші термодинамічні функції і параметри системи.

Інший важливий сенс термодинамічних потенціалів полягає в тому, що вони дозволяють прогнозувати напрямок термодинамічних процесів. Так, наприклад, якщо процес відбувається при постійній температурі і тиску, то нерівність, що виражає другий закон термодинаміки:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

еквівалентна нерівності $dG_{p,T} \leq 0$ (враховуючи, що при постійному тиску $\delta Q_p = dH$), де знак рівності відноситься до оборотних процесів, а нерівності – до незворотних. Отже, при необоротних процесах, що протікають при постійній температурі і тиску, енергія Гіббса завжди зменшується. Мінімум енергії Гіббса досягається при рівновазі.

Аналогічно, будь-який термодинамічний потенціал в необоротних процесах *при сталості природних змінних* зменшується і досягає мінімуму при рівновазі:

Потенціал	Природні змінні	Умова самочинності	Умови рівноваги
U	$S = \text{const}, V = \text{const}$	$dU < 0$	$dU = 0, d^2U > 0$
H	$S = \text{const}, p = \text{const}$	$dH < 0$	$dH = 0, d^2H > 0$
F	$T = \text{const}, V = \text{const}$	$dF < 0$	$dF = 0, d^2F > 0$
G	$T = \text{const}, p = \text{const}$	$dG < 0$	$dG = 0, d^2G > 0$

Найбільше значення в конкретних термодинамічних розрахунках мають два останні потенціалу – енергія Гельмгольца F і енергія Гіббса G , тому що їх природні змінні найзручніші для хімії. Інша (застаріла) назва цих функцій – *ізохорно-ізотермічний* і *ізобарно-ізотермічний* потенціали. Вони мають додатковий фізико-хімічний сенс. Зменшення енергії Гельмгольца у будь-якому процесі при $T = \text{const}$, $V = \text{const}$ дорівнює максимальній механічній роботі, яку може зробити система в цьому процесі:

$$F_1 - F_2 = A_{\text{max}} (= A_{\text{обор}}).$$

Отже, енергія F дорівнює тій частині внутрішньої енергії ($U = F + TS$), яка може перетворитися на роботу.

Аналогічно, зменшення енергії Гіббса в будь-якому процесі при $T = \text{const}$, $p = \text{const}$ дорівнює максимально корисній (тобто, немеханічній) роботі, яку може зробити система в цьому процесі:

$$G_1 - G_2 = A_{\text{кор}}.$$

Залежність енергії Гельмгольца (Гіббса) від об'єму (тиску) впливає з основного рівняння термодинаміки (3.3), (3.4):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V. \quad (3.5)$$

Залежність цих функцій від температури можна описати за допомогою основного рівняння термодинаміки:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (3.6)$$

або за допомогою рівняння Гіббса – Гельмгольца:

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}. \quad (3.7)$$

Розрахунок зміни функцій F і G в хімічних реакціях можна проводити різними способами. Розглянемо два з них на прикладі енергії Гіббса.

1) За визначенням, $G = H - TS$. Якщо продукти реакції і вихідні речовини знаходяться при однаковій температурі, то стандартна зміна енергії Гіббса в хімічній реакції дорівнює:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum G(\text{продукти}) - \sum G(\text{реагенти}) = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0, \quad (3.8)$$

де тепловий ефект можна розрахувати за допомогою стандартних ентальпій утворення, а стандартну зміну ентропії – за абсолютними ентропіями учасників реакції.

2) Аналогічно тепловому ефекту реакції, зміну енергії Гіббса можна розрахувати, використовуючи енергії Гіббса утворення речовин:

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_T^0(\text{продукти}) - \sum \Delta_f G_T^0(\text{реагенти}). \quad (3.10)$$

У термодинамічних таблицях зазвичай приводять абсолютні ентропії і значення термодинамічних функцій утворення сполук з простих речовин при температурі 298 К і тиску 1 бар (стандартний стан). Для розрахунку $\Delta_r G$ і $\Delta_r F$ при інших умовах використовують співвідношення (3.5) – (3.7).

Всі термодинамічні потенціали є функціями стану. Ця властивість дозволяє знайти деякі корисні співвідношення між частковими похідними, які називають співвідношеннями Максвелла.

Розглянемо вираз (3.1) для внутрішньої енергії. Оскільки dU – повний диференціал, часткові похідні внутрішньої енергії за природними змінними рівні:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p.$$

Якщо продиференціювати першу тотожність за об'ємом, а другу – за ентропією, то вийдуть перехресні другі часткові похідні внутрішньої енергії, які дорівнюють одна одній:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (3.10)$$

Три інші співвідношення виходять при перехресному диференціюванні рівнянь (3.2) – (3.4).

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad (3.11)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (3.12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \quad (3.13)$$

Загальна характеристика поверхні. Під *поверхнею* розуміють межу конденсованої фази (рідкою або твердої) з парогазовим середовищем, при цьому атомарно-чиста поверхня досяжна лише при надвисокому вакуумі з тиском залишкових газів меншим 10^{-9} мм рт. ст. Межу поділу двох конденсованих фаз (кристал – кристал, кристал – рідина, рідина – рідина) прийнято називати *міжфазною межею*.

У поверхневому (міжфазному) шарі виникає додаткове поле *міжмолекулярних* (міжатомних або міжіонних) сил, що змінює термодинамічні властивості цього шару по відношенню до об'ємних властивостей суміжних фаз. Тому приповерхневі шари і міжфазні межі є особливими областями, де атомні і молекулярні конфігурації, електронна структура та локальні фізичні характеристики інші, ніж в об'ємі

речовини. Виникаючи при цьому зміни термодинамічно проявляються двома чином:

- по-перше, у додатковому силовому полі запасастся надлишкова поверхнева (або міжфазна) енергія, яка характеризується *поверхневим натягом* σ ;
- по-друге, це поле змінює концентрацію частинок у поверхневому шарі, що характеризується так званою *гіббсівською адсорбцією* Γ_k для частинок k -го сорту.

Ці обставини зумовлюють унікальні властивості систем зниженої розмірності, в яких структурні одиниці мають настільки малі розміри, що кількість частинок, розташованих на поверхні, можна порівняти або перевищує їх загальне число.

Елементи термодинаміки плоскої поверхні. Утворення міжфазного шару відбувається в умовах постійності об'єму. Тому термодинамічною функцією, найбільш підходящою для опису поверхневих явищ, є ізохорний потенціал F .

Під *поверхневим натягом* σ розуміють надлишкову вільну енергію ΔF , що припадає на одиницю площі поверхні ΔA

$$\sigma = \frac{\Delta F}{\Delta A} \text{ (Дж/м}^2 \text{ або Н/м)}, \quad (3.14)$$

тобто питому поверхневу енергію.

Отже, термодинамічний сенс поверхневого натягу полягає у тому, що він виражає роботу, яку потрібно витратити для збільшення межі поділу фаз на одиницю площі, з одного боку.

З іншого боку, поверхневий натяг має і механічну інтерпретацію. Дійсно, енергетична розмірність σ (Дж/м²) може бути записана у силових одиницях як Н/м. Тоді поверхневий натяг виражає силу, яку потрібно прикласти до одиниці довжини лінії, що обмежує поверхню поділу фаз, для збільшення площі цієї поверхні на одиницю.

Таким чином, поверхневий натяг є *термодинамічною* і *механічною* характеристикою поверхні, і визначає енергію переходу частинок з об'єму у поверхневий шар. Вона виступає однією з причин процесів релаксації та реконструкції поверхні твердих тіл.

Іноді зручно записати σ як часткові похідні термодинамічних потенціалів за площею поверхні при належному виборі в якості постійних відповідних фізичних величин:

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,n_k} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,P,n_k} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n_k} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n_k}. \quad (3.15)$$

Аналогічно, *гіббсівська адсорбція* Γ_k вводиться як питомий надлишок k -го компонента у поверхневому шарі Δn_k :

$$\Gamma_k = \frac{\Delta n_k}{\Delta A} \left(\frac{\text{моль}}{\text{м}^2} \right). \quad (3.16)$$

Підкреслимо, що силове поле, яке виникає у перехідному шарі, завжди запасає надлишкову енергію. Це означає, що σ завжди більше нуля. У той же час це поле (залежно від природи частинок) може або втягувати їх в об'єм шару, або виштовхувати з нього, забезпечуючи алгебраїчні надлишки Δn_k різних знаків, чому відповідає $\Gamma_k > 0$ або $\Gamma_k < 0$ збільшення або зменшення числа частинок k -го сорту у поверхневому шарі порівняно з об'ємними фазами.

Поверхнева *ентропія* може бути також визначена як питома надлишкова ентропія поверхневого шару:

$$S_s = \frac{\Delta S}{\Delta A} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}} \right). \quad (3.17)$$

Гіббсівська адсорбція Γ_k і поверхневий натяг σ повинні бути пов'язані між собою, оскільки їх утворення викликано загальною причиною, а саме полем поверхневих молекулярних сил.

Шуканий зв'язок має вигляд диференціального співвідношення

$$\Gamma_k = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_k} \right)_{T=\text{const}, \mu_i \neq \mu_k}. \quad (3.18)$$

Капілярний тиск (формула Лапласа). Розглянемо механічну рівновагу в системі, що складається з двох об'ємних фаз I і II, розділених перехідним шаром (рис. 3.1).

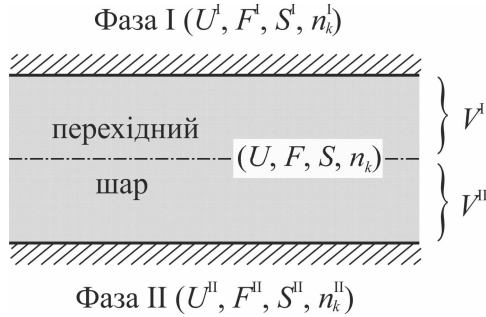


Рисунок 3.1 – Система, що складається з двох об'ємних фаз I і II, розділених перехідним шаром. Штрих-пунктирна лінія відповідає гіпотетичній різкій межі між суміжними фазами за відсутності перехідного шару

Беручи гіпотезу Гіббса про нульову товщину перехідного шару ($V = 0$), $dV^I = -dV^{II}$ (тобто збільшення об'єму однієї фази відбувається за рахунок зменшення об'єму іншої). На цій підставі запишемо

$$P^I - P^{II} = \sigma \frac{dA}{dV^I}. \quad (3.19)$$

Відношення dA/dV^I слід розуміти як локальну величину в точці поверхні, в околі якої визначені елемент площі поверхні dA та елемент об'єму dV^I . З диференціальної геометрії відомо, що така величина визначає локальну кривизну поверхні у довільній точці як

$$H \equiv \frac{1}{2} \frac{dA}{dV^I} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.20)$$

де r_1 або r_2 – *головні радіуси кривизни поверхні*¹.

¹ Для знаходження головних радіусів кривизни r_1 і r_2 у деякій точці довільної викривленої поверхні слід перетнути її площиною, що містить нормаль до поверхні у цій точці. Поворотом площини навколо нормалі знаходимо криву перетину з поверхнею, що має мінімальний радіус кривизни r_1 . Тоді друга нормальна площина, перпендикулярна першій, дає другу криву перетину з головним радіусом кривизни r_2 .

Позначаючи перепад тисків $\Delta P_L \equiv P^I - P^{II}$, приводимо вираз (3.19) з урахуванням кривизни поверхні (3.20) до форми

$$\Delta P_L = 2\sigma H \equiv \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.21)$$

відомої як формула *Лапласа* (або *формула Юнга – Лапласа*).

Із загальної формули (3.21) випливають три окремих випадки:

➤ для *плоскої* поверхні ($r_1 = \infty, r_2 = \infty$)

$$\Delta P_L = 0; \quad (3.22)$$

➤ для *циліндричної* поверхні радіуса r ($r_1 = r, r_2 = \infty$)

$$\Delta P_L = \frac{\sigma}{r}; \quad (3.23)$$

➤ для *сферичної* поверхні радіуса r ($r_1 = r_2 = r$)

$$\Delta P_L = \frac{2\sigma}{r}. \quad (3.24)$$

Перепад тисків $\Delta P_L \equiv P^I - P^{II}$ між суміжними фазами, розділеними викривленою межею називають *капілярним тиском*, або *поверхневим тиском Лапласа*.

3.2 Приклади розв'язування задач

Приклад 3.2.1. Внутрішня енергія деякої системи відома як функція ентропії і об'єму, $U(S, V)$. Знайдіть температуру і теплоємність цієї системи.

Розв'язок

З основного рівняння термодинаміки (3.1) випливає, що температура – це часткова похідна внутрішньої енергії за ентропією:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V.$$

Ізохорна теплоємність визначає швидкість зміни ентропії з температурою:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Скориставшись властивостями часткових похідних, можна виразити похідну ентропії за температурою через другу похідну внутрішньої енергії:

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V}.$$

Приклад 3.2.2. Використовуючи основне рівняння термодинаміки, знайдіть залежність ентальпії від тиску при постійній температурі: а) для довільної системи; б) для ідеального газу.

Розв'язок

а) Якщо основне рівняння в формі (3.2) поділити на dp при постійній температурі, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V.$$

Похідну ентропії за тиском можна виразити за допомогою співвідношення Максвелла для енергії Гіббса (3.13):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V.$$

б) Для ідеального газу $V(T) = \frac{nRT}{p}$. Підставляючи цю функцію

в останню тотожність, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{nR}{p}\right) + \frac{nRT}{p} = 0.$$

Висновок: ентальпія ідеального газу не залежить від тиску.

Приклад 3.2.3. Виразіть похідні $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$ і $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$ через інші термодинамічні параметри.

Розв'язок

Основне рівняння термодинаміки (3.1) можна переписати у вигляді:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV,$$

представивши ентропію як функцію внутрішньої енергії і об'єму. Коefіцієнти при dU і dV дорівнюють відповідним частковим похідним:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}.$$

Приклад 3.2.4. Два моля гелію (ідеальний газ, мольна теплоємність $C_p = \frac{5}{2}R$) нагрівають від 100°C до 200°C при $p = 1$ атм. Обчисліть зміну енергії Гіббса у цьому процесі, якщо відомо значення ентропії гелію, $S_{373}^0 = 131,7$ Дж/(моль·К). Чи можна вважати цей процес самочинним?

Розв'язок

Зміну енергії Гіббса при нагріванні від 373 до 473 К можна знайти, проінтегрувавши часткову похідну за температурою (3.6):

$$\Delta G = G_{473} - G_{373} = - \int_{373}^{473} S(T) dT .$$

Залежність ентропії від температури при постійному тиску визначається ізobarною теплоємністю:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} .$$

Інтегрування цього виразу від 373 К до T дає:

$$S(T) = n \left(S_{373}^0 + \int_{373}^T \frac{C_p}{T} dT \right) = n \left(S_{373}^0 + C_p \ln T - C_p \ln 373 \right) .$$

Підставляючи цей вираз в інтеграл від ентропії, знаходимо:

$$\begin{aligned} \Delta G &= - \int_{373}^{473} S(T) dT = n \left[\left(S_{373}^0 + C_p \ln 373 \right) T - C_p T \ln T - C_p T \right]_{373}^{473} = \\ &= -26\,850 \text{ Дж} . \end{aligned}$$

Процес нагрівання не зобов'язаний бути самочинним, тому що зменшення енергії Гіббса служить критерієм самочинного протікання процесу лише при $T = \text{const}$ і $p = \text{const}$.

Відповідь: $\Delta G = -26\,850 \text{ Дж}$.

Приклад 3.2.5. Розрахуйте зміну енергії Гіббса в реакції



при температурі 500 К і парціальних тисках 3 бар .
Чи буде ця реакція самочинною за даних умов? Гази вважати ідеальними. Необхідні дані візьміть з довідника.

Розв'язок

Термодинамічні дані при температурі 298 К і стандартному тиску 1 бар зведемо в таблицю:

Речовина	Ентальпія утворення $\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	Ентропія S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	Теплоєм- ність C_p , Дж/(моль · К)
CO	-110,5	197,6	29,14
O ₂	0	205,0	29,40
CO ₂	-393,5	213,7	34,57
Реакція	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_r S_{298}^0$, Дж/(моль · К)	C_p , Дж/(моль · К)
CO + SO ₂ = = CO ₂	-283,0	-86,4	-9,27

Прийемо, що $\Delta C_p = \text{const}$. Зміни термодинамічних функцій в результаті реакції розраховані як різниця функцій реагентів і продуктів:

$$\Delta f = f(\text{CO}_2) - f(\text{CO}) - f(\text{SO}_2).$$

Стандартний тепловий ефект реакції при 500 К можна розрахувати за рівнянням Кірхгофа в інтегральній формі:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{500}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = -283\,000 + (-9,27)(500 - 298) = \\ &= -284,9 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Стандартну зміну ентропії в реакції при 500 К можна розрахувати за формулою:

$$\begin{aligned} \Delta S_{500}^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = -86,4 + (-9,27) \ln \left(\frac{500}{298} \right) = \\ &= -89,4 \text{ Дж/(моль · К).} \end{aligned}$$

Стандартна зміна енергії Гіббса при 500 К :

$$\Delta_r G_{500}^0 = \Delta_r H_{500}^0 + 500 \Delta S_{500}^0 = -284900 - 500 \cdot (-89,4) = -240,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Для розрахунку зміни енергії Гіббса при парціальних тисках 3 бар необхідно проінтегрувати формулу (3.5) і використовувати умову ідеальності газів ($\Delta V = \frac{\Delta n RT}{p}$, Δn – зміна числа молей газів в реакції):

$$\begin{aligned} \Delta_r G(p) &= \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta n RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \\ &= -240200 + (-0,5) \cdot 8,31 \cdot 500 \cdot \ln(3) = -242,5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ця реакція може протікати самочинно при даних умовах.

Відповідь: $\Delta G = -242,5 \text{ кДж/моль}$.

Приклад 3.2.6. Визначте енергію Гіббса G_s поверхні крапель водяного туману масою $m = 4 \text{ г}$ при 293 К , якщо густина води $\rho = 0,998 \text{ г/см}^3$, поверхневий натяг води $\sigma = 72,75 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$, дисперсність частинок $D = 50 \text{ мкм}^{-1}$.

Розв'язок

Енергія Гіббса поверхні визначається за рівнянням:

$$G_s = \sigma S.$$

Повна поверхня крапель туману дорівнює добутку питомої поверхні на загальний об'єм крапель:

$$S = S_{\text{пит}} \cdot V.$$

Для сферичних частинок: $S_{\text{пит}} = 6D$.

З іншого боку: $V = \frac{m}{\rho}$.

Тоді: $S = S_{\text{пит}} \cdot V = 6D \frac{m}{\rho}$.

Отже, енергія Гіббса поверхні дорівнює:

$$G_s = \sigma S = \sigma \cdot 6D \frac{m}{\rho} = 72,75 \cdot 10^{-3} \cdot 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \cdot \frac{4 \cdot 10^{-3}}{0,988 \cdot 10^3} = 88,36 \text{ Дж}.$$

Відповідь: $G_s = 87,47 \text{ Дж}$.

Приклад 3.2.7. Обчисліть поверхневий натяг на межі поділу бензол–вода після збовтування бензолу з водою і поділу фаз. Поверхневі натяги бензолу і води на межі з повітрям відповідно рівні $0,0288 \text{ Дж/м}^2$ і $0,0727 \text{ Дж/м}^2$.

Розв'язок

Обчислимо поверхневий натяг на межі поділу двох рідин за *правилом Антонова*: якщо рідини обмежено розчиняються одна в одній, то поверхневий натяг на межі P_1/P_2 дорівнює різниці між поверхневими натягами взаємно насичених рідин на межі їх з повітрям або з їх власним паром:

$$\sigma_{P_1/P_2} = \sigma_{P_1/\Gamma} - \sigma_{P_2/\Gamma} = 0,0727 - 0,0288 = 0,0439 \text{ Дж/м}^2.$$

Відповідь: $\sigma_{P_1/P_2} = 0,0439 \text{ Дж/м}^2$.

Приклад 3.2.8. Розрахуйте коефіцієнт розтікання і визначте, чи буде гексан розтікатися по поверхні води, якщо робота когезії для гексана дорівнює $0,0328 \text{ Дж/м}^2$, а робота адгезії гексана до води дорівнює $0,0401 \text{ Дж/м}^2$?

Розв'язок

Обчислимо коефіцієнт розтікання за *правилом Гаркінса*: розтікання однієї рідини по поверхні іншої відбувається, якщо прилипання між двома рідинами більше, ніж зчеплення рідини, яка розтікається,

тобто при $W_A - W_K > 0$ відбувається розтікання, при $W_A - W_K < 0$ розтікання не відбувається. Отже

$$\varphi = W_A - W_K = 0,0401 - 0,0328 = 0,0073 \text{ Дж/м}^2 > 0.$$

Відповідь: гексан буде розтікатися по поверхні води.

Приклад 3.2.9. Розрахуйте коефіцієнт розтікання для октану при 20°C . Поверхневий натяг води, октану і міжфазний натяг відповідно рівні: 0,0728, 0,0218 і 0,0486 Дж/м². Чи буде октан розтікатися по поверхні води?

Розв'язок

Обчислимо коефіцієнт розтікання по правилу Гаркінса:

$$\begin{aligned}\varphi &= \sigma_{P_1\Gamma} - \sigma_{P_2\Gamma} - \sigma_{P_1P_2} = \\ &= 0,0728 - 0,0218 - 0,0486 = 0,0024 \text{ Дж/м}^2 > 0.\end{aligned}$$

Відповідь: октан розтікатиметься по поверхні води.

Приклад 3.2.10. Теплота змочування твердої поверхні водою складає 85,415 кДж/кг, а бензолом дорівнює 30,948 кДж/кг. Чи є дана поверхня гідрофільною?

Розв'язок

Для порівняльної оцінки ліофільних властивостей твердої фази використовують *коефіцієнт фільності* (β), який дорівнює відношенню питомих теплот змочування водою $Q_{\text{змочування}}^{\text{H}_2\text{O}}$ і неполярною органічною рідиною $Q_{\text{змочування}}^{\text{орг}}$:

$$\beta = \frac{Q_{\text{змочування}}^{\text{H}_2\text{O}}}{Q_{\text{змочування}}^{\text{орг}}} = \frac{85,42}{30,95} = 2,76 > 1.$$

Відповідь: оскільки $\beta = 2,76 > 1$, дана поверхня є гідрофільною.

Приклад 3.2.11. Обчисліть поверхневий натяг аніліну при 292 К, якщо шляхом максимального тиску бульбашки газу отримані наступні дані: тиск бульбашки при проскакуванні його в воду становить $11,82 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$, а в анілін – $7,12 \cdot 10^2 \text{ Н/м}^2$. Поверхневий натяг води $72,55 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Розв'язок

Поверхневий натяг досліджуваної рідини (σ_X) визначають відносним способом: знаходять найбільший тиск бульбашки газу в чистій воді (p_0) і в досліджуваній рідині (p_X). Розрахунок поверхневого натягу проводять, вимірюючи різниці висот манометричної рідини при проскакуванні газової бульбашки в воду (h_0) і в досліджуваній рідині (h_X):

$$\frac{\sigma_X}{\sigma_0} = \frac{p_X}{p_0} = \frac{h_X}{h_0} \text{ або } \sigma_X = \sigma_0 \frac{p_X}{p_0} = \sigma_0 \frac{h_X}{h_0},$$

де σ_0 – поверхневий натяг води, який за даної температури знаходять за довідником.

Отже, для даної задачі

$$\sigma_X = \sigma_0 \frac{p_X}{p_0} = 72,55 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{7,12 \cdot 10^2}{11,82 \cdot 10^2} = 43,7 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}.$$

Відповідь: $\sigma_X = 43,7 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Приклад 3.2.12. Обчисліть поверхневий натяг води при 17 °С методом підрахунку крапель, якщо діаметр капіляра 5,03 мм, а 8 крапель води мають об'єм 0,941 мл. Густина води дорівнює 0,999 г/мл. Отриману величину порівняйте з табличною ($73,1 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$).

Розв'язок

Обчислимо поверхневий натяг методом підрахунку крапель за рівнянням:

$$\sigma = \frac{V \cdot g}{2\pi \cdot R} \left(\frac{\rho}{n} \right) = \frac{9,41 \cdot 10^{-7} \cdot 9,81 \cdot 0,999 \cdot 10^3}{3,14 \cdot 5,03 \cdot 10^{-3} \cdot 8} =$$

$$= 0,0729 \text{ кг/см}^2 = 0,0729 \text{ Н/м} = 72,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Відповідь: $\sigma = 72,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$. Отримане значення поверхневого натягу води досить добре збігається з табличною величиною.

Приклад 3.2.13. Обчисліть поверхневий натяг води за методом підняття рідини в капілярі, якщо при опусканні капіляра в воду вона піднялася на 22,5 мм. Радіус капіляра був попередньо визначений за довжиною і вагою стовпчика ртуті, зтягнутою в капіляр на висоту 7,3 см. Маса ртуті становить 1,395 г, густина ртуті дорівнює $13,56 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язок

Знайдемо радіус капіляра. Об'єм капіляра (циліндра) дорівнює:

$$V = \pi R^2 h.$$

З іншого боку $V = \frac{m}{\rho}$. Тоді отримуємо $\pi R^2 h = \frac{m}{\rho}$.

Звідси знаходимо радіус капіляра:

$$R = \sqrt{\frac{m}{\rho \pi h}} = \sqrt{\frac{1,395 \cdot 10^{-3}}{13,56 \cdot 10^3 \cdot 3,14 \cdot 7,3 \cdot 10^{-2}}} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}.$$

Висоту капілярного підняття (опускання) рідини в капілярі розраховують за рівнянням Жюрена:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{\rho g R},$$

де θ – крайовий кут змочування. На практиці крайовий кут змочування часто не відомий. У цьому випадку приймають, що рідина повніс-

тю змочує стінки капіляра (повне змочування), отже, $\theta = 0^\circ$, $\cos \theta = 1$, тоді рівняння Жюрена набуває вигляду:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g R}.$$

Звідси

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{h\rho g R}{2} = \frac{22,5 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 10^3 \cdot 9,81 \cdot 6,7 \cdot 10^{-4}}{2} = \\ &= 0,0739 \text{ кг/с}^2 = 0,0739 \text{ Н/м} = 73,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.\end{aligned}$$

Відповідь: $\sigma = 73,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$.

Приклад 3.2.14. У двох капілярних трубках різного діаметра, опущених у воду, встановилася різниця рівнів $\Delta h_1 = 2,6 \text{ см}$. При опусканні цих же трубок в спирт різниця рівнів виявилася $\Delta h_2 = 1 \text{ см}$. Знаючи коефіцієнт поверхневого натягу води $\sigma_1 = 73 \text{ мН/м}$, знайдіть коефіцієнт поверхневого натягу спирту σ_2 , якщо густина води $\rho_1 = 10^3 \text{ кг/м}^3$, а спирту $\rho_2 = 0,79 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язок

Висота підйому рідини в капілярі визначається за формулою

$$h = \frac{2\sigma \cos \alpha}{r g \rho},$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу, r – радіус капіляра, α – крайовий кут, ρ – густина рідини. Вважаючи змочування повним ($\alpha = 0$), знаходимо для двох капілярів у випадку води

$$h_1 = \frac{2\sigma_1}{r_1 g \rho_1}, \quad h_2 = \frac{2\sigma_2}{r_2 g \rho_2},$$

отже, різниця рівнів

$$\Delta h_1 = \frac{2\sigma_1(r_2 - r_1)}{r_1 r_2 g \rho_1}.$$

Аналогічні розрахунки у випадку спирту дають

$$\Delta h_2 = \frac{2\sigma_1(r_2 - r_1)}{r_1 r_2 g \rho_2}.$$

Тоді

$$\frac{\Delta h_1}{\Delta h_2} = \frac{\sigma_1 \rho_2}{\sigma_2 \rho_1}.$$

Звідси коефіцієнт поверхневого натягу ртуті

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1 \rho_2 \Delta h_2}{\rho_1 \Delta h_1} = \frac{73 \cdot 10^{-3} \cdot 0,79 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2}}{10^3 \cdot 2,6 \cdot 10^{-2}} = 22,2 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м} = 22,2 \text{ мН/м}.$$

Відповідь: $\sigma_2 = 22,2 \text{ мН/м}$.

Приклад 3.2.15. Крапля ртуті масою $m = 2 \text{ г}$ введена між паралельними скляними пластинами. Яку силу слід прикласти, щоб розплющити краплю до товщини $d = 0,1 \text{ мм}$. Вважати, що ртуть не змочує скло.

Розв'язок

Якщо рідина не змочує тверде тіло, то тиск під поверхнею рідини виявляється більше зовнішнього тиску на величину, яка визначається за формулою Лапласа

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

де R_1 і R_2 — радіуси кривизни двох взаємно перпендикулярних перетинів поверхні рідини.

Перетин краплі площиною, яка перпендикулярна пластинам і проходить через центр краплі, представляє собою фігуру, дві сторони якої прямолінійні і паралельні, а дві інші — кола радіусом $R_1 = d/2$.

Перетин краплі площиною, яка паралельна пластинам, дає коло радіусом R_2 , знайти який можна, обчислюючи наближено (нехтуючи криволінійністю вільної поверхні) об'єм краплі.

Отримуємо

$$V = \frac{m}{\rho} = \pi R_2^2 d,$$

звідки слідує

$$R_2 = \sqrt{\frac{m}{\pi \rho d}}.$$

Тоді

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \sqrt{\frac{\pi \rho d}{m}} \right).$$

Отже, сила тиску на пластини дорівнює

$$F = S \Delta p = \pi R_2^2 \Delta p = \frac{m \sigma}{\rho d} \left(\frac{2}{d} + \sqrt{\frac{\pi \rho d}{m}} \right).$$

Підставляючи значення, отримуємо

$$F = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0,49}{1,36 \cdot 10^4 \cdot 10^{-4}} \left(\frac{2}{10^{-4}} + \sqrt{\frac{3,14 \cdot 1,36 \cdot 10^4 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{-3}}} \right) = 14,4 \text{ Н}.$$

Відповідь: $F = 14,4 \text{ Н}$.

Приклад 3.2.16. У місті площею 400 км^2 за 10 хв під час зливого дощу випало 20 мм води. Підрахуйте енергію і потужність виділення тепла від злиття крапель під час дощу, якщо краплі, які досягли поверхні Землі, мали діаметр 3 мм , а утворилися з дрібних крапель діаметром $3 \cdot 10^{-3} \text{ мм}$.

Розв'язок

Виділення тепла відбувається внаслідок зменшення поверхневої енергії рідини при злитті малих крапель в більші. Енергія, яка виділяється при утворенні однієї великої краплі з n маленьких, дорівнює

$$\Delta E = \sigma(S_1 - S_2),$$

де $S_1 = 4\pi \frac{d^2}{4} n = \pi d^2 n$ – поверхня n малих крапель, $S_2 = \pi D^2$ – поверхню однієї великої краплі, σ – коефіцієнт поверхневого натягу води. Отже, прирівняємо об'єми великої краплі та n малих:

$$\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 = n \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3,$$

звідки знаходимо $n = \frac{D^3}{d^3}$. Тоді

$$\Delta E = \sigma\left(\pi d^2 \frac{D^3}{d^3} - \pi D^2\right) = \sigma\pi\left(\frac{D^3}{d} - \pi D^2\right) = \sigma\pi D^2\left(\frac{D}{d} - 1\right).$$

Кількість великих крапель можна знайти, знаючи загальний об'єм води, що випала.

$$N = \frac{F \cdot h}{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3} = \frac{6Fh}{\pi D^3},$$

де F – площа території міста, h – висота шару води, що випала під час дощу. Тоді повна енергія, що виділилася

$$E = N\Delta E = \frac{6Fh\sigma}{D}\left(\frac{D}{d} - 1\right).$$

Підставляючи числові значення, для E отримуємо:

$$E = 1,168 \cdot 10^{12} \text{ Дж}.$$

Потужність тепловиділення за час дощу дорівнює

$$P = \frac{E}{\tau},$$

де τ – тривалість дощу.

$$P = 1,95 \cdot 10^9 \text{ Дж/с} = 1,95 \cdot 10^6 \text{ кВт}.$$

Відповідь: за час дощу в місті виділилося $1,168 \cdot 10^{12}$ Дж енергії, при цьому потужність тепловиділення дорівнює $1,95 \cdot 10^6$ кВт.

Приклад 3.2.17. Змочуваний водою кубик маси $m = 20$ г плаває на поверхні води. Ребро кубика має довжину $a = 3$ см. На якій відстані від поверхні води буде знаходитися нижня грань кубика?

Розв'язок

На плаваючий на поверхні води кубик діє сила поверхневого натягу, спрямована вниз: $F_{\text{нн}} = 4a\sigma$.

Крім цього на кубик діє сила тяжіння, спрямована вертикально вниз $F_{\text{тяж}} = mg$.

Крім уже зазначених сил на кубик діє спрямована вгору сила Архімеда. Нехай нижня грань кубика знаходиться від поверхні рідини на відстані x . Тоді, відповідно до закону Архімеда, що діє на кубик, виштовхуюча сила дорівнює $F_A = a^2 x \rho_B g$.

Кубик буде перебувати в рівновазі, якщо сума всіх діючих на нього сил дорівнює нулю. З урахуванням напрямку розглянутих сил можна записати:

$$mg + 4a\sigma = a^2 x \rho_B g.$$

Вирішуючи це рівняння відносно x та підставляючи числові значення, знаходимо:

$$x = \frac{mg + 4a\sigma}{a^2 \rho_B g} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 9,8 + 4 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 73 \cdot 10^{-3}}{9 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 9,8} \cong 0,023 \text{ м}.$$

Відповідь: нижня грань кубика занурена в воду на відстань 2,3 см.

Приклад 3.2.18. Крапля води поступово падає в повітрі. Знайдіть різницю між радіусом кривизни поверхні краплі в її верхній точці і радіусом кривизни в нижній точці, відстань між якими $h = 2,3$ мм.

Розв'язок

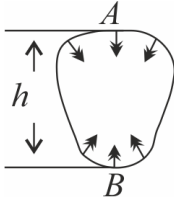


Рисунок 3.2

Різниця тисків у точках A і B обумовлена, по-перше, різною кривизною поверхні краплі в цих точках і, по-друге, гідростатичним тиском стовпа рідини, в зв'язку з чим тиск у точці B на величину, рівну ρgh , більше, ніж тиск в точці A (рис. 3.2).

Крапля падатиме рівномірно за умови, що сила тяжіння, що діє на краплю, буде врівноважуватися виштовхуючою силою, а різниця лапласівських тисків в точках A і B буде врівноважена гідростатичним тиском, яке створюється краплею в точці B .

Знайдемо різницю тисків Лапласа в точках A і B . Цю різницю можна знайти, знаючи залежність цього тиску від радіуса кривизни поверхні. Тиск Лапласа дорівнює

$$p_L = \frac{2\sigma}{R}.$$

Звідси

$$\Delta p_{AB} = \frac{2\sigma}{R^2} \Delta R.$$

До такого ж результату можна прийти і безпосередньо визначаючи різницю тисків Лапласа, якщо припускати, що радіуси кривизни краплі в точках A і B відрізняються незначно, так що $R_A \approx R_B = R$.

Справді, $p_A = \frac{2\sigma}{R_A}$, а $p_B = \frac{2\sigma}{R_B}$, отже,

$$\Delta p_{AB} = \frac{2\sigma}{R^2} \left(\frac{1}{R_B} - \frac{1}{R_A} \right) = \frac{2\sigma}{R_A R_B} (R_A - R_B) \approx \frac{2\sigma \Delta R}{R^2}.$$

За умови рівномірного падіння краплі повинна виконуватися рівність:

$$\rho gh = \frac{2\sigma\Delta R}{R^2}.$$

Тоді:

$$\Delta R = \frac{\rho gh R^2}{2\sigma}.$$

З огляду на невелике розходження R_A і R_B , можна наближено вважати, що $h \approx 2R$. Отже,

$$\Delta R = \frac{\rho gh}{2\sigma} \left(\frac{h}{2} \right)^2 = \frac{1}{8} \frac{\rho gh^3}{\sigma} \approx 0,20 \text{ мм}.$$

Відповідь: $\Delta R = 0,20 \text{ мм}$.

Приклад 3.2.19. Між двома горизонтальними скляними пластинками знаходиться крапля ртуті в формі коржа радіусом R і товщиною h . Вважаючи, що $h \ll R$, знайдіть масу m вантажу, який треба покласти на верхню пластинку, щоб відстань між пластинками зменшилася в n разів, якщо крайовий кут $\theta = 135^\circ$, $R = 2 \text{ см}$, $h = 0,38 \text{ мм}$, $n = 2$.

Розв'язок

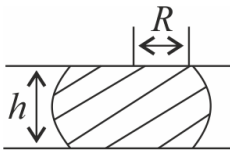


Рисунок 3.3

Крапля утворює в просторі між пластинками диск з опуклою бічною поверхнею, оскільки ртуть скло не змочує (рис. 3.3). Внаслідок кривизни виниклої поверхні в просторі між пластинками виникає тиск Лапласа, яке має врівноважуватися тиском, зумовленим силою тяжіння, що діє на верхню пластину.

Надлишковий тиск Лапласа під викривленою поверхнею рідини дорівнює

$$p_L = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (1)$$

де r_1 і r_2 – радіуси кривизни двох взаємно перпендикулярних перетинів меніска. Радіус кривизни одного з перерізів (паралельно пластинам) набагато більший за інший ($r_2 \rightarrow \infty$), тому членом $\frac{1}{r_2}$ можна знехтувати, радіус кривизни перетину, перпендикулярного пластин (рис. 3.4), дорівнює

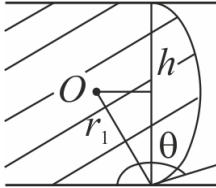


Рисунок 3.4

$$r_1 = \frac{h}{2|\cos \theta|}. \quad (2)$$

Отже,

$$p_L = \frac{2\sigma|\cos \theta|}{h}. \quad (3)$$

У першому випадку (без вантажу на верхній пластині) умова рівноваги крапельки ртуті між пластинами має вигляд:

$$\frac{gM}{\pi R_1^2} = \frac{2\sigma|\cos \theta|}{h_1}. \quad (4)$$

де M – маса верхньої пластини.

Після того, як на верхню пластинку поклали додаткову масу m , відстань між пластинками змінилося і умова набуває вигляду:

$$\frac{gM + gm}{\pi R_1^2} = \frac{2\sigma|\cos \theta|}{h_1}. \quad (5)$$

де R_1 і h_1 – нові розміри ртутного диска, які можна знайти з умови сталості об'єму

$$V_1 = V, \quad \text{де} \quad V = \pi R^2 h, \quad V_1 = \pi R_1^2 h_1. \quad (6)$$

Згідно з умовою $h_1 = \frac{h}{n}$, з урахуванням цього з (6) знаходимо

$$R_1 = \sqrt{n}R. \quad (7)$$

Підставляючи в (5) R_1 і h_1 , отримуємо:

$$\frac{gM + gm}{\pi R^2 n} = \frac{2\sigma |\cos \theta| n}{h}. \quad (8)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (4) і (8) відносно m , знаходимо:

$$\begin{cases} gM = \frac{2\sigma |\cos \theta|}{h} \pi R^2, \\ g(M + m) = \frac{2\sigma |\cos \theta|}{h} n^2 \pi R^2. \end{cases}$$

Звідки отримуємо:

$$m = \frac{2\pi \sigma R^2 |\cos \theta|}{hg} (n^2 - 1).$$

Обчислення приводять до значення $m = 0,7$ кг.

Відповідь: $m = 0,7$ кг.

3.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 3.3.1. Визначте енергію Гіббса G_s поверхні 5 г туману води, якщо поверхневий натяг води $\sigma = 71,96 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², густина води $\rho = 0,998$ г/см³, дисперсність частинок туману $D = 60$ мкм⁻¹.
- 3.3.2. Визначте вільну поверхневу енергію G_s 1 г туману, якщо поверхневий натяг дорівнює $\sigma = 73 \cdot 10^{-3}$ Дж/м², а дисперсність частинок становить $4 \cdot 10^7$ м⁻¹. Густина води дорівнює $1 \cdot 10^3$ кг/м³.
- 3.3.3. Чому дорівнює надлишкова поверхнева енергія краплі ртуті діаметром 1,2 мм, якщо поверхневий натяг на межі ртуть – повітря дорівнює $73 \cdot 10^{-3}$ Дж/м².
- 3.3.4. Аерозоль ртуті сконденсувався у вигляді великої краплі, об'ємом $3,5$ см³. Визначте вільну поверхневу енергію аерозо-

лю, якщо дисперсність становила 10 мкм^{-1} . Поверхневий натяг ртуті дорівнює $0,475 \text{ Дж/м}^2$.

- 3.3.5. У скільки разів збільшиться вільна поверхнева енергія системи при пептизації гелю $\text{Fe}(\text{OH})_3$, якщо при цьому радіус частинок гелю зменшиться від $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ до $1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.
- 3.3.6. У скільки разів зменшиться вільна поверхнева енергія водяного туману, якщо при цьому радіус його крапель збільшиться від 10^{-6} м до $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.
- 3.3.7. Вода збовтана з бензольним розчином амілового спирту. Знайдіть поверхневий натяг на межі поділу фаз, якщо поверхневий натяг бензольного розчину спирту і води на межі з повітрям відповідно рівний $0,0414$ і $0,0727 \text{ Дж/м}^2$.
- 3.3.8. За коефіцієнтом розтікання визначте, чи розтікатиметься сірковуглець CS_2 по воді, якщо робота когезії для сірковуглецю дорівнює $0,0628 \text{ Дж/м}^2$, а робота адгезії сірковуглецю до води дорівнює $0,0558 \text{ Дж/м}^2$.
- 3.3.9. Теплота змочування вугілля водою дорівнює $24,685 \text{ кДж/кг}$, а бензолом $66,946 \text{ кДж/кг}$. Чи є дана поверхня гідрофільною?
- 3.3.10. Теплота змочування вугілля водою дорівнює $24,685 \text{ кДж/кг}$, а гексаном становить $67,000 \text{ кДж/кг}$. Чи є дана поверхня гідрофільною?
- 3.3.11. Теплота змочування силікагелю водою дорівнює $38,074 \text{ кДж/кг}$, а гексаном дорівнює $18,420 \text{ кДж/кг}$. Чи є дана поверхня гідрофобною?
- 3.3.12. Теплота змочування графіту водою дорівнює $6,285 \text{ кДж/кг}$, а бензолом складає $6,704 \text{ кДж/кг}$. Чи є дана поверхня гідрофільною?
- 3.3.13. Розрахуйте коефіцієнт розтікання для хлороформу при 20°C . Поверхневий натяг води, хлороформу і міжфазний натяг відповідно рівні: $0,0728$, $0,0273$ і $0,0277 \text{ Дж/м}^2$. Чи розтікатиметься хлороформ по поверхні води?

- 3.3.14. Визначте поверхневий натяг водного розчину NaCl , якщо після збовтування його з бензолом міжфазний натяг становить $0,0454 \text{ Дж/м}^2$. Поверхневий натяг бензолу на межі з повітрям складає $0,0288 \text{ Дж/м}^2$.
- 3.3.15. Розрахуйте коефіцієнт розтікання по воді для бензолу і аніліну, якщо робота когезії для бензолу дорівнює $0,0577 \text{ Дж/м}^2$, для аніліну дорівнює $0,0832 \text{ Дж/м}^2$, а роботи адгезії відповідно рівні $0,0666$ і $0,1096 \text{ Дж/м}^2$. Поясніть відмінність у коефіцієнтах розтікання.
- 3.3.16. Теплота змочування силікагелю водою складає $38,074 \text{ кДж/кг}$, а бензолом дорівнює $18,410 \text{ кДж/кг}$. Чи є дана поверхня гідрофільною?
- 3.3.17. Розрахуйте коефіцієнт розтікання олеїнової кислоти по поверхні води при 20°C . Поверхневий натяг води, кислоти і міжфазний натяг відповідно дорівнюють: $0,0728$, $0,0323$ і $0,0160 \text{ Дж/м}^2$. Чи розтікатиметься кислота по поверхні води?
- 3.3.18. Визначте поверхневий натяг водного розчину сахарози, якщо після збовтування його з бензолом міжфазний натяг складає $0,0439 \text{ Дж/м}^2$. Поверхневий натяг бензолу на межі з повітрям дорівнює $0,0288 \text{ Дж/м}^2$.
- 3.3.19. Взяті речовини: гептан і гептилова кислота. Яка з них краще розтікатиметься по поверхні води, якщо роботи когезії відповідно дорівнюють: $0,0402$ і $0,0556 \text{ Дж/м}^2$, а роботи адгезії дорівнюють: $0,0419$ і $0,0948 \text{ Дж/м}^2$. Поясніть відмінність у коефіцієнтах розтікання.
- 3.3.20. Коефіцієнт фільності дисперсної фази $\beta = 3,5$, а теплота змочування її водою дорівнює $100,498 \text{ кДж/кг}$. Визначте теплоту змочування даної речовини бензолом. Чи є дана поверхня гідрофільною?
- 3.3.21. Чи розтікатиметься йодбензол по поверхні води при $16,8^\circ\text{C}$, якщо поверхневий натяг води, йодбензола і міжфазний натяг відповідно дорівнюють: $0,0733$, $0,0403$ і $0,0457 \text{ Дж/м}^2$.

- 3.3.22. Знайдіть поверхневий натяг на межі поділу гексан – вода після збовтування гексану з водою і розділення фаз. Поверхневий натяг гексану і води на межі з повітрям відповідно дорівнюють $0,0184$ і $0,0727$ Дж/м².
- 3.3.23. Взяті речовини: йодистий етил та гептилова кислота. Яка з них краще розтікатиметься по поверхні воді, якщо роботи когезії відповідно дорівнюють: $0,0498$ і $0,0556$ Дж/м², а роботи адгезії рівні: $0,0637$ і $0,0948$ Дж/м². Поясніть відмінність у коефіцієнтах розтікання.
- 3.3.24. Чи розтікатиметься бензол по поверхні води при 20°C , якщо поверхневий натяг води, бензолу і міжфазний натяг відповідно дорівнюють: $0,0728$, $0,0288$ і $0,0351$ Дж/м²?
- 3.3.25. Визначте поверхневий натяг водного розчину бутанолу, якщо після збовтування його з бензолом міжфазний натяг складає $0,0355$ Дж/м². Поверхневий натяг бензолу на межі з повітрям дорівнює $0,0288$ Дж/м². Як введення в водний розчин бутанолу впливає на поверхневий натяг води?
- 3.3.26. Взяті речовини: йодистий етил та анілін. Яка з них краще розтікатиметься по поверхні воді, якщо роботи когезії відповідно дорівнюють: $0,0498$ і $0,0832$ Дж/м², а роботи адгезії дорівнюють: $0,0637$ і $0,1096$ Дж/м²?
- 3.3.27. Чи розтікатиметься гексан по поверхні води при 20°C , якщо поверхневий натяг води, гексану і міжфазний натяг відповідно рівні: $0,0728$, $0,0184$ і $0,0471$ Дж/м².
- 3.3.28. Знайдіть поверхневий натяг на межі поділу хлороформ – вода після збовтування хлороформу з водою і розділення фаз. Поверхневий натяг хлороформу і води на межі з повітрям відповідно дорівнюють $0,0271$ і $0,0727$ Дж/м².
- 3.3.29. Взяті речовини: бензол і гептилова кислота. Яка з них краще розтікатиметься по поверхні воді, якщо роботи когезії відповідно дорівнюють: $0,0577$ і $0,0556$ Дж/м², а роботи адгезії до-

рівнюють: $0,0666$ і $0,0948 \text{ Дж/м}^2$. Поясніть відмінність у коефіцієнтах розтікання.

- 3.3.30. Чи розтікатиметься сірковуглець по поверхні води при 20°C , якщо поверхневий натяг води, сірковуглецю та міжфазний натяг відповідно дорівнюють: $0,0728$, $0,0323$ і $0,0475 \text{ Дж/м}^2$?
- 3.3.31. Гексан збовтали з водним розчином ізопропілового спирту. Знайдіть міжфазний натяг на межі поділу фаз, якщо поверхневий натяг водного розчину спирту і гексану на межі з повітрям відповідно дорівнюють $0,0695$ і $0,0184 \text{ Дж/м}^2$.
- 3.3.32. Взяті речовини: сірковуглець і гептилова кислота. Яка з них розтікатиметься по поверхні води, якщо роботи когезії відповідно дорівнюють: $0,0628$ і $0,0556 \text{ Дж/м}^2$, а роботи адгезії рівні: $0,0558$ і $0,0948 \text{ Дж/м}^2$. Поясніть відмінність у коефіцієнтах розтікання.
- 3.3.33. Чому дорівнює коефіцієнт поверхневого натягу води, якщо за допомогою піпетки, що має кінчик діаметром $0,4 \text{ мм}$, можна дозувати воду з точністю до $0,01 \text{ г}$?
- 3.3.34. У посудині з повітрям при тиску p_0 знаходиться мильна бульбашка діаметром d . Тиск повітря ізотермічні зменшили в n раз, в результаті чого діаметр бульбашки збільшився в η разів. Знайдіть поверхневий натяг мильної води.

4 ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА

4.1. Основні формули і визначення

Адсорбція / десорбція. Залежно від величини енергії зв'язку W_a адсорбованого атома / молекули з поверхнею розрізняють фізичну і хімічну адсорбцію. Межа між ними досить умовна і лежить в області $W_a \approx 0,4 \dots 0,5 \text{ еВ}$. При фізичній адсорбції захоплення і утримання атомів поверхнею відбувається за рахунок дії слабких ван-дер-ваальсівських сил, а при хімічній – завдяки більш потужним кова-

лентним або іонним зв'язкам.

При фізичній адсорбції атоми / молекули адсорбату, як і сорбуючої поверхні, не відчувають сильного збурення і тому майже не змінюють своєї енергетичної структури і властивостей. При хімічній адсорбції ситуація набагато складніша. Під дією значних сил зв'язку їх електронна структура може сильно змінитися, а атомарна структура поверхні піддатися реконструкції. В результаті як на поверхні сорбенту, так і у плівці адсорбату можуть утворитися структури з симетрією, що не має місця в цих матеріалах, коли вони не контактують один із одним. Вони називаються *двовимірним впорядкованим шаром* або *поверхневою псевдофазою*.

Адсорбент – речовина, на поверхні якої відбувається процес адсорбції, *адсорбат* – речовина, що сорбується. Кількість адсорбата, що припадає на одиницю поверхні або на 1 г адсорбенту, можна виразити через об'ємну концентрацію поверхневого шару c_a , об'єм V_a , питому поверхню s , товщину шару h і ступінь заповнення θ :

$$\alpha = \frac{a}{s} = c_a h = \theta \alpha_{a,m},$$

$$a = c_a V_a = c_a s h = \theta a_m,$$

де індекс m вказує, що відповідні величини характеризують щільне заповнення поверхні мономолекулярним шаром адсорбату.

Непрямим критерієм визначення типу адсорбції є величина теплоти адсорбції. *Теплота адсорбції* Q – це теплота, що виділяється в процесі адсорбції, віднесена до одного молю адсорбату. Якщо

$Q < 30 \div 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, то говорять про фізичну адсорбцію, при

$Q > 40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ – про хемосорбцію. Концентрування речовини в приповерхневому шарі відбувається спонтанно, процес сорбції характеризується від'ємним значенням $\Delta G_{\text{адс}}$, при цьому змінення ентропії при

фізичній адсорбції завжди від'ємне, а при хемосорбції, в принципі, може бути і додатним. Тому *ентальнія* фізичної адсорбції завжди від'ємна, а при хемосорбції, у деяких випадках, буває й додатною величиною. За сталої адсорбції (a , $\theta = \text{const}$):

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a = -\frac{\Delta_{\text{адс}} H}{RT^2}, \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{адс}} H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

де $\Delta_{\text{адс}} H$ – так звана, *ізостерична* ($a, \theta = \text{const}$) *ентальпія адсорбції*. Теплота хемосорбції близька до теплоти хімічних реакцій $\sim 40 \div 400 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, але у деяких випадках спостерігаються й малі величини Q . Для більш чіткого розмеження типів адсорбції необхідно порівняти низку інших фізико-хімічних характеристик цих процесів, наприклад, енергії активації й швидкості сорбції й десорбції.

За кількісну міру густини адатомів на поверхні часто приймають величину θ , виражену в одиницях моношарів і називану *покриттям адсорбату*. При одному і тому ж покритті (концентрації адатомів на поверхні, вираженій у цілих або дробових одиницях моношару) вони можуть розподілятися однорідно або неоднорідно, утворюючи в останньому випадку острівці або горбки навіть на атомно-гладкій поверхні.

Зв'язок між рівноважним покриттям адсорбата θ і парціальним тиском газу p_a адсорбованих частинок за сталої температури $\theta(p_a)_{T=\text{const}} = f(p_a)$ називається *ізотермою адсорбції*.

По суті, вона відображає співвідношення констант швидкості адсорбції і десорбції за фіксованої температури T . Якщо взаємодією атомів / молекул адсорбату при конденсації їх на поверхні підкладки можна знехтувати і вважати всі адсорбційні місця еквівалентними, ізотерма адсорбції набуває вигляду

$$\theta(p_a)_{T=\text{const}} = A p_a, \quad (4.1)$$

де A – коефіцієнт, пропорційний відношенню констант швидкостей адсорбції і десорбції.

Така проста залежність (4.1) називається *законом Генрі*. За не дуже високих тисків і покриттів вона справедлива для великої кількості систем. У більш складних випадках використовують інші вирази для ізотерми адсорбції (Ленгмюра, Хілла – Дегура, Брунауера – Еммета – Тейлора та ін.). Остання придатна для опису багат шарової адсорбції і часто використовується в приладах для визначення різних ха-

рактистик процесу адсорбції. У цьому випадку методику вилучення даних називають скорочено БЕТ за першими літерами прізвищ авторів моделі.

До сих пір обговорювалися результати адсорбції, а не самі процеси. Їх відображенням є та чи інша кінетика адсорбції – десорбції, з аналізу якої можна отримати багато корисної інформації. Зокрема, можна визначити енергію зв'язку адсорбату з підкладкою, питому поверхню матеріалу, оцінити розмір нанопор або наночастинок тощо. Існують десятки моделей, що описують динаміку і кінетику процесів адсорбції / десорбції, серед яких завжди можна вибрати ту, яка краще узгоджується з усім набором експериментальних даних, і після цього визначити параметри системи, що цікавлять.

Крім термічної десорбції, що підкоряється больцманівській залежності від температури, іноді використовують різні види опромінення поверхні: оптичне (фотоадсорбція), електронне (електронно-стимульована десорбція), іонне (іонно-стимульована десорбція) та інші прийоми.

У сукупності з високорозрізнявальною скануючою зондовою мікроскопією це дає можливість встановити атомарні механізми безлічі складних приповерхневих процесів.

Рівняння ізотерми Генрі та ізотерми Ленгмюра. Спочатку представимо процес адсорбції у формі квазіхімічної реакції заповнення адсорбційних центрів $A_{\text{ц}}$ газовими молекулами $M(\text{г})$, що мають парціальний тиск $p = ck_B T$:



Тут $A_{\text{ц}}^*$ означає будь-який із заповнених адсорбційних центрів з рівноважною концентрацією N_a^0 , при цьому концентрація вільних центрів $A_{\text{ц}}$ дорівнює $N_{\text{віль}} = N_{\text{ц}} - N_a^0$.

Закон діючих мас для реакції (4.2) має вигляд:

$$K_c(T) = \frac{N_a}{cN_{\text{віль}}} = \frac{N_a}{c(N_{\text{ц}} - N_a)} = \frac{\theta}{c(1-\theta)} \quad (4.3)$$

Тут $N_a \equiv N_a^0$ і $\theta \equiv \theta_0$ – рівноважні величини, при цьому верхній і ни-

жній нульові індекси опущені.

В окремому випадку малого заповнення адсорбційних центрів (при $\theta \ll 1$) з (4.3) впливає *рівняння ізотерми Генрі*

$$\theta(T, p) = K(T) p. \quad (4.4)$$

Відповідно до рівняння (4.4) ступінь заповнення адсорбційних центрів прямо пропорційна тиску газу, що аналогічно закону Генрі для молекулярної розчинності газів в об'ємі матеріалу. Отже, у рамках моделі Генрі будь-яка молекула, що стикається з поверхнею, адсорбується на ній, незалежно від наявності інших молекул на поверхні.

У загальному випадку із закону діючих мас (4.3) у рамках моделі Ленгмюра отримуємо стаціонарний (за температур T) ступінь заповнення адсорбційних центрів у формі

$$\theta(T, p) = \frac{b(T) p}{1 + b(T) p}, \quad (4.5)$$

відомої як *рівняння ізотерми Ленгмюра*, де введено позначення $b(T) = K_c(T) / k_B T$ та $\theta \equiv \theta_0$ – рівноважне покриття.

З наведеного виведення випливає, що розглянута ситуація відповідає випадку кінетики першого порядку з недисоціативною адсорбією і неасоціативною десорбією.

Для опису моношарової локалізованої адсорбції на однорідній поверхні $a = f(p)$ використовують *ізотерму Ленгмюра* у вигляді:

$$a = a_m \frac{K_L p}{1 + K_L p} = \theta a_m, \quad a = a_m \frac{K_L^* c}{1 + K_L^* c}, \quad (4.6)$$

$$\text{при } c \ll 1 \quad a = a_m K_L^* c = K_\Gamma c = \frac{K_\Gamma}{RT} p,$$

$$\text{при } c \gg 1 \quad a = a_m, \quad \theta = 1,$$

де a_m – гранична адсорбція; K_L – константа адсорбційної рівноваги у першому шарі; K_Γ – константа Генрі. При одночасній адсорбції декількох газів ступені заповнення розраховують за формулами:

$$\theta_A = \frac{K_{L,A} p_A}{1 + K_{L,A} p_A + K_{L,B} p_B + \dots};$$

$$\theta_B = \frac{K_{L,B} p_B}{1 + K_{L,A} p_A + K_{L,B} p_B + \dots}.$$

Якщо поверхня енергетично неоднорідна, використовують емпіричне рівняння Фрейндліха:

$$a = \frac{x}{m} = kc^n, \quad \theta = k_1 p^{\frac{1}{k_2}}, \quad (4.7)$$

де x – кількість адсорбованої речовини; m – маса адсорбенту; k_1 , k_2 , k_3 , n – апроксимаційні параметри. При багатошаровій адсорбції ізотерма описується рівнянням Брунауера – Еммета – Теллера (БЕТ):

$$a = a_m \frac{K_L p}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (K_L p_s - 1) \frac{p}{p_s}\right)};$$

$$C \frac{p}{p_s}$$

$$a = a_m \frac{C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}\right)}, \quad (4.8)$$

або рівнянням Арановича:

$$C \frac{p}{p_s}$$

$$a = a_m \frac{C \frac{p}{p_s}}{\sqrt{1 - \frac{p}{p_s}} \left(1 + C \frac{p}{p_s}\right)}, \quad (4.9)$$

де p_s – тиск насиченої пари адсорбату (рис. 4.1).

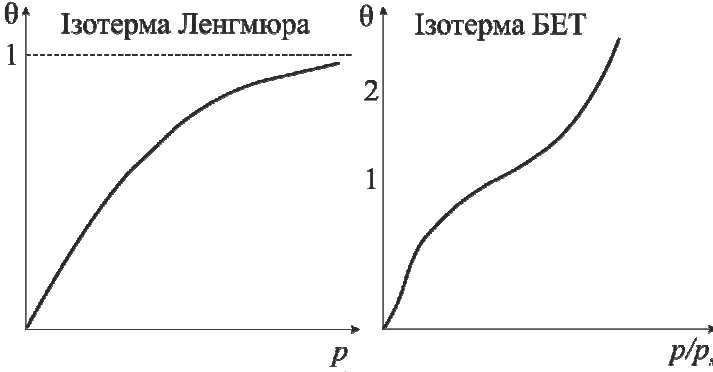


Рисунок 4.1 – Ізотерми Ленгмюра і БЕТ

Для визначення величин граничної адсорбції і константи адсорбційної рівноваги проводять ліанеризацію рівнянь (4.6) – (4.9). Графічно ця процедура наведена на рис. 4.2.

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{K_L a_m} + \frac{1}{a_m} p;$$

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{K_L^* a_m} + \frac{1}{a_m} c;$$

$$\lg a = \lg k + n \lg c;$$

$$\lg \theta = \lg k_1 + \frac{1}{k_2} \lg p;$$

$$\frac{p}{a \left(1 - \frac{p}{p_s} \right)} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{K_L p_s - 1}{a_m K_L} \frac{p}{p_s};$$

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s} \right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \frac{p}{p_s};$$

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \sqrt{1 - \frac{p}{p_s}}} = \frac{1}{a_m C} + \frac{1}{a_m} \frac{p}{p_s}.$$

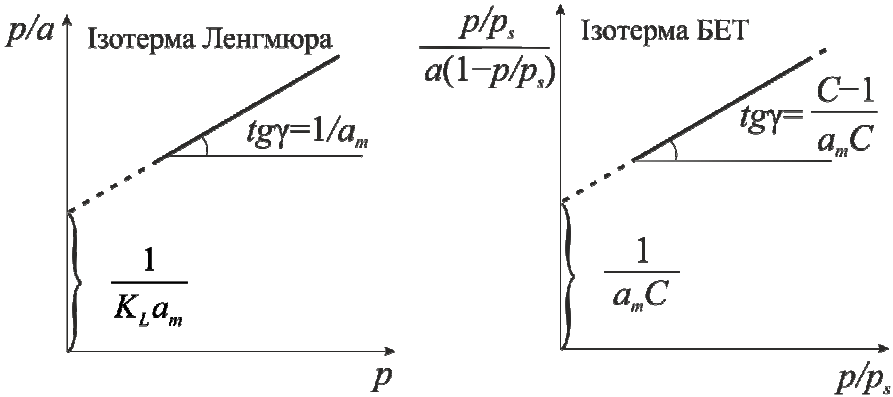


Рисунок 4.2 – Ліанеризація рівнянь Ленгмюра і БЕТ

За розрахованим значенням a_m (c_m , V_m) можна знайти площу поверхні адсорбенту, якщо відома площа, яку займає одна молекула адсорбованої речовини на поверхні сорбенту:

$$s = S_0 N = S_0 N_A \frac{V_m}{V_0}, \quad (4.10)$$

де s – площа поверхні адсорбенту; S_0 – площа молекули, N – кількість молекул; V_m – об'єм, який займає моношар; V_0 – об'єм, який займає 1 моль газу при заданих умовах.

Теорія БЕТ широко використовується на практиці для знаходження адсорбованої кількості речовини, а також для знаходження питомої поверхні адсорбенту $S_{\text{пит}}$:

$$S_{\text{пит}} = a_m N_A S_0, \quad (4.11)$$

де a_m – смність першого адсорбційного моношару.

4.2 Приклади розв'язування задач

Приклад 4.2.1. За температури $T=195\text{ К}$ і парціальному тиску $p(\text{Ar})=24\text{ Торр}$ на 1 г коксового вугілля адсорбується деяка кількість аргону. Зі збільшенням тиску в 9 разів кількість газу, що сорбується, зростає у 5 разів. Знайдіть ступінь заповнення поверхні за $T=195\text{ К}$ і тиску аргону 100 Торр.

Розв'язок

Для визначення ступеню заповнення необхідно знати константу адсорбційної рівноваги K_L . Для її знаходження скористаємось відношенням

$$a_1 = a_m \frac{K_L p_1}{1 + K_L p_1} \quad \text{і} \quad a_2 = a_m \frac{K_L p_2}{1 + K_L p_2},$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{p_1 (1 + K_L p_2)}{p_2 (1 + K_L p_1)},$$

звідки

$$K_L = \frac{a_1 p_2 - a_2 p_1}{p_1 p_2 (a_2 - a_1)} = \frac{9a_1 p_1 - 5a_1 p_1}{9p_1^2 4a_1} = \frac{1}{9p_1} = \frac{1}{9 \cdot 24} = 0,0046.$$

При $p=100\text{ Торр}$ ступінь заповнення

$$\theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p} = \frac{0,0046 \cdot 100}{1 + 0,0046 \cdot 100} = 0,315.$$

Відповідь: $\theta = 0,315$.

Приклад 4.2.2. За температури $T=312\text{ К}$ і тиску 1,21 Торр на поверхні мікропористого глинистого адсорбенту сорбується $1,37 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$ парів метилового спирту. Така ж адсорбція досягається при підвищенні температури до 320 К і збільшенні тиску до 3,16 Торр. Обчисліть ен-

тальпію адсорбції метилового спирту при даному ступіні заповнення поверхні.

Розв'язок

Ентальпія адсорбції

$$\Delta_{\text{адс}} H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{8,314 \cdot 312 \cdot 320}{320 - 312} \cdot \ln \frac{3,16}{1,21} = 99603 \text{ Дж}.$$

Відповідь: $\Delta_{\text{адс}} H = 99603 \text{ Дж}.$

Приклад 4.2.3. Стеаринова кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ масою 10^{-4} г на поверхні води утворює мономолекулярний шар площею 470 см^2 . Густина стеаринової кислоти $\rho = 0,85 \text{ г/см}^3$. Визначте площу, яку займає одна молекула, та довжину молекули.

Розв'язок

Знаходимо величину граничної адсорбції за формулою:

$$\alpha_m = \frac{m}{MS} = \frac{10^{-7}}{284 \cdot 10^{-3} \cdot 470 \cdot 10^{-4}} = 7,49 \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}.$$

Площу, яку займає одна молекула, знаходимо за формулою:

$$S_0 = \frac{1}{\alpha_m N_A} = \frac{1}{7,49 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 0,022 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2 = 0,22 \text{ нм}^2.$$

Маса мономолекулярного шару кислоти площею S_m і товщиною h , дорівнює

$$m = \rho V_m = \rho S_m h.$$

Довжина молекули дорівнює товщині мономолекулярного шару, тобто

$$l_0 = h = \frac{m}{\rho S_m} = \frac{10^{-7}}{470 \cdot 10^{-4} \cdot 0,85 \cdot 10^3} = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,5 \text{ нм}.$$

Відповідь: $S_0 = 0,22 \text{ нм}^2$; $l_0 = 2,5 \text{ нм}.$

Приклад 4.2.4. Знайдіть константи рівняння БЕТ за такими експериментальними даними адсорбції азоту на рутилі (TiO_2) при 75 К:

$p, 10^2 \text{ Па}$	60,94	116,41	169,94	218,65
$a, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	0,367	0,417	0,467	0,512

Розрахуйте питому поверхню адсорбенту. Тиск насиченої пари азоту за температури 75 К $p_s = 78,3 \cdot 10^3 \text{ Па}$; площа, яку займає одна молекула азоту, $S_0 = 0,16 \text{ нм}^2$.

Розв'язок

У лінійній формі рівняння БЕТ має вигляд:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s} \right)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C-1}{a_m C} \frac{p}{p_s}. \quad (1)$$

Розраховуємо значення $\frac{p}{p_s}$ і $\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s} \right)}$ і заносимо його в таб-

лицю:

$\frac{p}{p_s}$	0,078	0,149	0,217	0,279
$\frac{\frac{p}{p_s}}{a \left(1 - \frac{p}{p_s} \right)}, \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$	0,230	0,420	0,593	0,756

За цими даними будуюмо пряму (на осі абсцис – $\frac{p}{p_s}$; на осі ординат – ліва частина рівняння (1)).

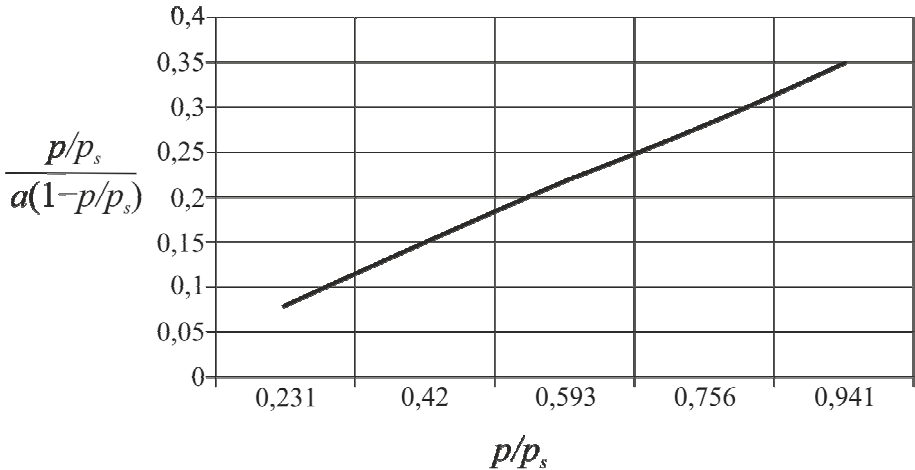


Рисунок 4.3 – Рівняння БЕТ у спрямляючих координатах

З графіка (рис. 4.3) знаходимо відрізок, який відтинається прямою і кутовий коефіцієнт прямої:

$$\begin{cases} \frac{1}{a_m C} = 0,027; \\ \frac{C-1}{a_m C} = 2,61. \end{cases}$$

З цих двох виразів знаходимо a_m : $a_m = 37,9 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$.

Питому поверхню розраховуємо за формулою (4.11):

$$S_{\text{пит}} = a_m N_A S_0 = 37,9 \cdot 10^{-2} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16 \cdot 10^{-20} = 36,51 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}.$$

Відповідь: $a_m = 37,9 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$; $S_{\text{пит}} = 36,51 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$.

Приклад 4.2.5. Об'єм газоподібного азоту v при 273°C , необхідний для покривання зразку силікагелю мономолекулярним шаром складає $129 \frac{\text{мл}}{\text{г}}$. Обчисліть площу поверхні 1 г силікагелю, якщо молекула азоту займає площу $S_0 = 2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.

Розв'язок

Для розв'язку даної задачі необхідно визначити кількість молекул азоту, які знаходяться у вказаному об'ємі. Для цього скористаємось співвідношеннями, що використовуються в хімії:

$$N = \frac{v}{v_\mu} N_A, \quad (1)$$

де $v_\mu = 22,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}}$ – молярний об'єм азоту.

Використовуючи вираз (1), отримаємо:

$$S = NS_0 = \frac{v N_A S_0}{v_\mu} = \frac{0,129 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,62 \cdot 10^{-19}}{22,4} = 560 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}.$$

Відповідь: $S = 560 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$.

Приклад 4.2.6. За експериментальними даними адсорбції парів води при $T = 293 \text{ К}$ побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор за радіусами, якщо $V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$; $\sigma = 0,0725 \text{ Дж/м}^2$.

p/p_s	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	0,5	3,75	5,3	6,2	8,75	10,4	12,5	13,4
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	0,5	3,75	7,0	7,9	10,0	11,5	13,0	13,4

Розв'язок

Зв'язок між тиском пари і кривизною поверхні встановлюється за допомогою рівняння Томсона – Кельвіна:

$$p = p_s e^{\frac{\sigma V_m (K_1 + K_2)}{RT}}$$

де p – тиск насиченої пари адсорбата над увігнутою поверхнею; p_s – тиск насиченої пари адсорбата над плоскою поверхнею; σ – поверхневий натяг конденсату; V_m – молярний об'єм конденсату; K_1 і K_2 – головні кривизни поверхні; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

Для увігнутого циліндричного меніска з радіусом $r_{\text{ш}}$ і $K_1 = K_2 = 1/r_{\text{ш}}$ це рівняння набуває вигляду:

$$p = p_s e^{\frac{2\sigma V_m}{RT r_{\text{ш}}}}$$

Вибираємо точки на десорбційній залежності і обчислюємо для кожної з них об'єм пор, заповнених конденсатом, і максимальний радіус пор на підставі цих рівнянь.

Приклади розрахунку:

$$V = aV_m = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p_s}{p}} = \frac{2 \cdot 0,0725 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{1}{0,05}} = 3,58 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Розрахункові дані заносимо в таблицю:

$V \cdot 10^9$, м ³ /кг	9	67,5	126	142,2	180	207	234	241,2
$r \cdot 10^{10}$, м	3,58	4,65	6,65	11,68	20,94	47,98	101,9	535

За даними таблиці будуюмо інтегральну функцію розподілу пор за радіусами (рис. 4.4).

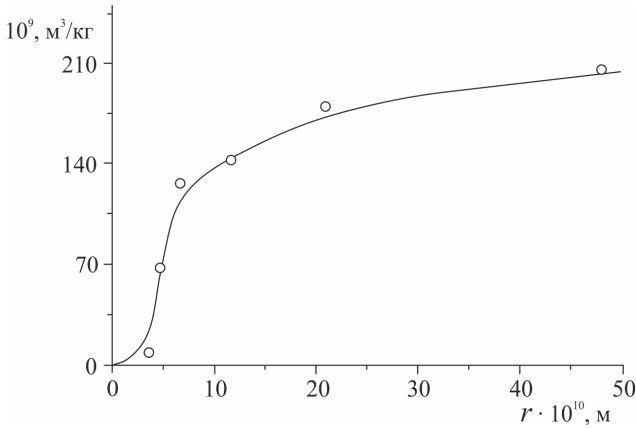


Рисунок 4.4 – Інтегральна функція розподілу пор за радіусами

Для отримання диференціальної функції розподілу розбиваємо вісь абсцис на рівні відрізки довжиною $\Delta r = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ в масштабі осі і знаходимо для кожного відрізка функцію $F = (\Delta V / \Delta r)$, де $\Delta V = (V_k - V_n)$ – різниця ординат, відповідних кінцю і початку відрізка. Диференціальну функцію розподілу пор за радіусами будуємо, відносячи отримані значення функції F до середин відрізків осі абсцис (рис. 4.5).

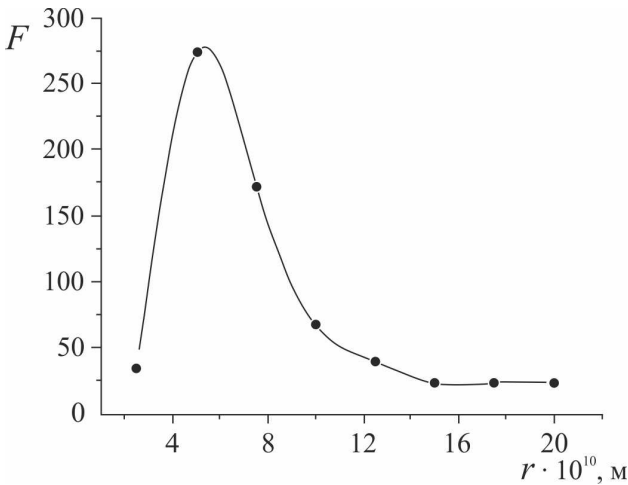


Рисунок 4.5 – Диференціальна функція розподілу пор за радіусами

З рис. 4.5 знаходимо, що найбільш ймовірному радіусу пор відповідає значення $6 \cdot 10^{-10}$ м, що відповідає максимуму диференціальної кривої.

Приклад 4.2.6. Обчисліть граничний адсорбційний об'єм активованого вугілля БАУ за ізотермою адсорбції бензолу. Молярний об'єм бензолу дорівнює $89 \text{ см}^3/\text{моль}$.

p/p_s	a , моль/кг	p/p_s	a , моль/кг	p/p_s	a , моль/кг
$1,33 \cdot 10^{-6}$	0,50	$1,63 \cdot 10^{-2}$	2,25	0,327	2,86
$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,77 \cdot 10^{-2}$	2,39	0,460	3,00
$1,21 \cdot 10^{-4}$	1,18	$9,47 \cdot 10^{-2}$	2,56	0,657	3,19
$5,60 \cdot 10^{-4}$	1,55	0,201	2,74	0,847	4,47

Розв'язок

Для мікропористих адсорбентів закономірності адсорбції описуються теорією об'ємного заповнення мікропор. М.М. Дубинін запропонував наступне рівняння ізотерми адсорбції:

$$\ln a = \ln \frac{V_0}{V_m} - k_B \left(RT \ln \frac{p_s}{p} \right)^2,$$

яке використовується для визначення граничного адсорбційного об'єму (V_0), рівного об'єму мікропор. З цією метою ізотерму адсорбції

будують в координатах $\ln a - \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2$ і по відрізку, який відсікається

на осі ординат при $\left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2 = 0$, розраховують V_0 .

Перевіримо придатність цього рівняння до експериментальних даних. З цією метою обчислимо $\ln a - \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2$:

$\left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^2$	$\ln a$	$\left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^2$	$\ln a$	$\left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^2$	$\ln a$
183,07	-0,693	16,92	0,811	1,22	1,051
115,71	-0,163	10,77	0,871	0,60	1,099
81,35	0,166	5,57	0,940	0,17	1,160
56,11	0,438	2,55	1,008	0,03	1,498

За отриманими даними побудуємо графік залежності

$$\ln a = f\left[\left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^2\right] \text{ (рис. 4.6).}$$

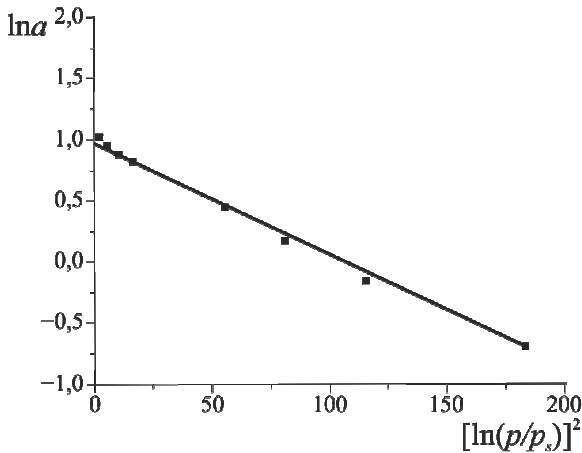


Рисунок 4.6 – Графік залежності $\ln a$ від $[\ln(p_s / p)]^2$ для розрахунку граничного адсорбційного об'єму

За відрізком, який відсікається на осі ординат, знаходимо $\ln(V_0 / V_m) = 1,0$ і $V_0 = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Відповідь: $V_0 = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Приклад 4.2.5. При дослідженні поверхневої активності розчинів оцтової кислоти при 20 °С були отримані наступні дані:

C , моль/л	0,0	0,01	0,1	0,5	1,0
$\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	72,75	70,02	66,88	61,66	57,28

Знайдіть площу S_0 , яку займає одна молекула кислоти, і товщину адсорбційного шару δ (довжину молекули).

Розв'язок

Знайдемо величину адсорбції Γ двома способами: аналітичним і графічним.

Аналітичний спосіб розрахунку величини адсорбції:

1. Для знаходження величини адсорбції аналітичним способом скористаємось рівнянням:

$$\Gamma = -\frac{C_{\text{сер}}}{RT} \left(\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \right). \quad (1)$$

Розрахуємо середнє значення концентрації $C_{\text{сер}}$, а також значення ΔC , $\Delta\sigma$ і $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$.

2. Отримані дані занесемо в таблицю, заповнення якої продовжимо після подальших розрахунків:

$C_{\text{сер}}$, моль/л	ΔC , моль/л	$\Delta\sigma \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$	$C_{\text{сер}}/\Gamma$, м ² /л
$\frac{0,00 + 0,01}{2} = 0,005$	$\frac{0,01 - 0,00}{2} = 0,01$	$\frac{70,02 - 72,75}{2} = -2,73$	0,55	$\frac{0,005}{0,55 \cdot 10^{-6}} = 0,91 \cdot 10^4$
$\frac{0,10 + 0,01}{2} = 0,055$	$\frac{0,1 - 0,01}{2} = 0,09$	$\frac{60,88 - 70,02}{2} = -3,14$	0,77	$\frac{0,005}{0,55 \cdot 10^{-6}} = 0,91 \cdot 10^4$
$\frac{0,50 + 0,10}{2} = 0,30$	$\frac{0,50 - 0,10}{2} = 0,40$	$\frac{61,66 - 66,88}{2} = -5,22$	1,58	$\frac{0,3}{1,58 \cdot 10^{-6}} = 18,98 \cdot 10^4$
$\frac{1,00 + 0,50}{2} = 0,75$	$\frac{1,00 - 0,50}{2} = 0,50$	$\frac{57,28 - 61,66}{2} = -4,38$	2,65	$\frac{0,75}{2,65 \cdot 10^{-6}} = 28,3 \cdot 10^4$

3. Знайдемо величину адсорбції Γ за рівнянням (1):

$$\Gamma_1 = -\frac{0,005}{8,314 \cdot 298} \left(\frac{-2,73 \cdot 10^{-3}}{0,01} \right) = 0,55 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 ;$$

$$\Gamma_2 = -\frac{0,055}{8,314 \cdot 298} \left(\frac{-3,14 \cdot 10^{-3}}{0,09} \right) = 0,77 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 ;$$

$$\Gamma_3 = -\frac{0,3}{8,314 \cdot 298} \left(\frac{-5,22 \cdot 10^{-3}}{0,4} \right) = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 ;$$

$$\Gamma_4 = -\frac{0,75}{8,314 \cdot 298} \left(\frac{-4,38 \cdot 10^{-3}}{0,5} \right) = 2,65 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 .$$

Отримані значення занесемо в таблицю.

4. За отриманими результатами розрахунків, наведених у таблиці, будуюмо ізотерму адсорбції Ленгмюра в координатах $\Gamma = f(C)$.

5. Розраховуємо значення C/Γ для кожної $C_{\text{сер}}$ і отримані значення занесемо в таблицю.

6. Для знаходження величини граничної адсорбції Γ_{∞} будуюмо ізотерми адсорбції в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра $C/\Gamma = f(C)$ (рис. 4.7).

7. Екстраполяція прямої до осі ординат дає відрізок, рівний $\frac{1}{\Gamma_{\infty} K}$, тангенс кута нахилу прямої дорівнює $\text{tg } \alpha = \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$.

8. Розраховуємо константи рівняння Ленгмюра:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{\text{tg } \alpha} = \text{ctg } \alpha = \frac{0,5 - 0,2}{(21,5 - 11) \cdot 10^4} = 2,86 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 ,$$

$$K = \frac{1}{\Gamma_{\infty} a} = \frac{1}{2,86 \cdot 10^{-6} \cdot 4,5 \cdot 10^4} = 7,77 \text{ л/моль} .$$

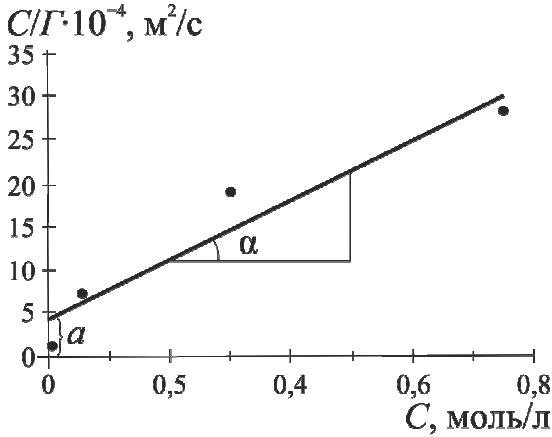


Рисунок 4.7 – Ізотерма адсорбції в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра

9. Знаючи величину Γ_{∞} , визначаємо S_0 і δ :

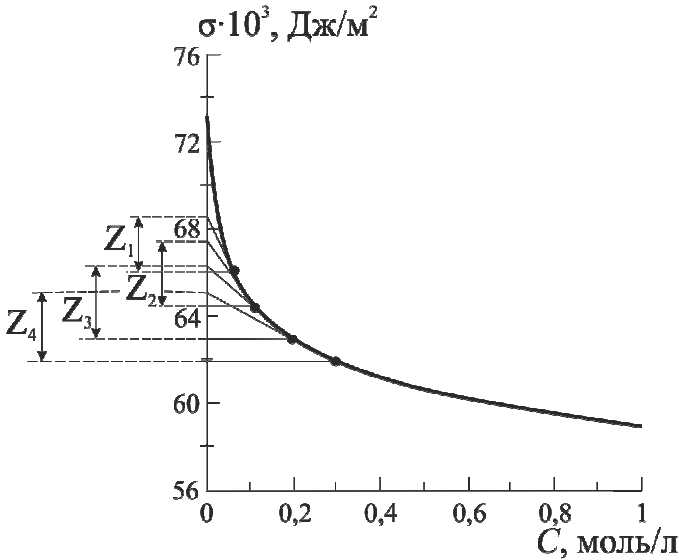
$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} = \frac{1}{2,86 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 5,8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2,$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho} = \frac{2,86 \cdot 10^{-6} \cdot 60}{1,05 \cdot 10^6} = 1,63 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Графічний спосіб розрахунку величини адсорбції:

1. Для знаходження величини адсорбції графічним способом за експериментальними даними, будуємо ізотерму поверхневого натягу.

2. Проводимо графічне диференціювання ізотерми. Для цього з декількох точок кривої $\sigma = f(C)$ проводимо дотичні до перетину їх з віссю ординат і прямі, паралельні осі абсцис. Отримаємо відрізок Z , що відсікається на осі ординат проведеними лініями (рис. 4.8).

Рисунок 4.8 – Залежність $\sigma = f(C)$

3. Отримані значення Z при різних значеннях C занесемо в таблицю. Заповнення таблиці продовжимо після проведення подальших розрахунків.

4. Обчислимо значення величини адсорбції Γ за рівнянням

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\Delta \sigma}{\Delta C} \right) = -\frac{C}{RT} \cdot \operatorname{tg} \varphi = -\frac{C}{RT} \left(-\frac{Z}{C} \right) = \frac{Z}{RT}$$

за різних значень C . Отримані значення занесемо в таблицю:

C , моль/л	$Z \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ²	C/Γ , м ² /л
0,1	68,8–66=2,8	1,13	$\frac{0,1}{1,13 \cdot 10^{-6}} = 8,85 \cdot 10^4$
0,15	67,8–64,5=3,3	1,33	$\frac{0,15}{1,33 \cdot 10^{-6}} = 11,28 \cdot 10^4$
0,2	66,4–62,9=3,5	1,41	$\frac{0,2}{1,41 \cdot 10^{-6}} = 14,18 \cdot 10^4$
0,3	65,2–61,6=3,6	1,45	$\frac{0,3}{1,45 \cdot 10^{-6}} = 20,69 \cdot 10^4$

$$\Gamma_1 = \frac{2,8 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 ;$$

$$\Gamma_2 = \frac{3,3 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 1,33 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 ;$$

$$\Gamma_3 = \frac{3,5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 1,41 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 ;$$

$$\Gamma_4 = \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 1,45 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2 .$$

5. За отриманими результатами розрахунків, наведених у таблиці, будуюмо ізотерму адсорбції Ленгмюра в координатах $\Gamma = f(C)$.

6. Розраховуємо значення C/Γ для кожної C і отримані значення занесемо в таблицю.

7. Для знаходження величини граничної адсорбції Γ_∞ будуюмо ізотерми адсорбції в координатах лінійної форми рівняння Ленгмюра $C/\Gamma = f(C)$ (рис. 4.9).

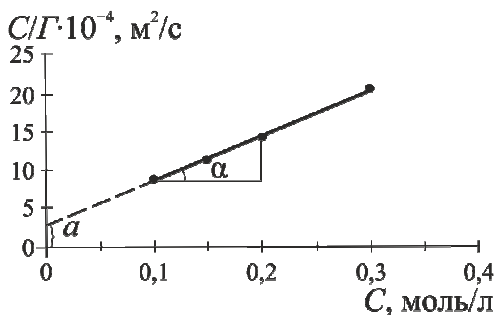


Рисунок 4.9 – Ізотерма адсорбції

8. Екстраполяція прямої до осі ординат дає відрізок, рівний $\frac{1}{\Gamma_\infty K}$, тангенс кута нахилу прямої дорівнює $\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{\Gamma_\infty}$.

9. Розраховуємо константи рівняння Ленгмюра:

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{\operatorname{tg} \alpha} = \operatorname{ctg} \alpha = \frac{0,2 - 0,1}{(14 - 7,5) \cdot 10^4} = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2,$$

$$K = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot a} = \frac{1}{1,54 \cdot 10^{-6} \cdot 2,8 \cdot 10^4} = 23,0 \text{ л/моль}.$$

10. Знаючи величину Γ_{∞} , визначаємо S_0 і δ :

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A} = \frac{1}{1,54 \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,08 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2,$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho} = \frac{1,54 \cdot 10^{-6} \cdot 60}{1,05 \cdot 10^6} = 8,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}.$$

Слід звернути увагу на те, що розраховані двома способами значення S_0 і δ , відрізняються. Це пов'язано з неточністю графічного диференціювання і заміною $d\sigma/dC$ на $\Delta\sigma/\Delta C$.

Відповідь: $S_0 = 1,08 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$; $\delta = 8,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}$.

4.3 Задачі для самостійного розв'язування

- 4.3.1. Двохатомний газ адсорбується у вигляді атомів. Вивести рівняння для ізотерми адсорбції в рамках теорії Ленгмюра.
- 4.3.2. Скільки літрів аміаку за температури $T = 273 \text{ К}$ і $p = 1 \text{ атм}$ може адсорбуватися на поверхні 25 г активованого вугілля, якщо утворюється мономолекулярний шар. Поверхню 1 г вугілля прийміть рівною 950 м^2 . Діаметр молекули $3 \text{ \AA}$.
- 4.3.3. Обчисліть густину аміаку за даної температури, якщо відомо, що 45 г активованого вугілля з питомою поверхнею $10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$ адсорбували 14,1 г NH_3 . Ефективний діаметр молекули аміаку на адсорбенті 0,339 нм.
- 4.3.4. Знайдіть площу, яку займає одна молекула аніліну у насиченому адсорбційному шарі на поверхні його водного розчину з

повітрям, якщо гранична адсорбція аніліну становить

$$a_m = 6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}.$$

- 4.3.5. Обчисліть площу поверхні каталізатора, 1 г якого при утворенні моношару адсорбує за н.у. 83 г азоту. Прийняти, що ефективна площа, зайнята молекулою азоту, дорівнює $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

- 4.3.6. Питома поверхня активованого вугілля $400 \frac{\text{м}^2}{\text{г}}$. Густина ме-

танолу за температури $T = 288 \text{ К}$ $\rho = 0,7958 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$. Визначте

максимальну кількість метанолу, яку може адсорбувати 1 г вугілля при 288 К при утворенні мономолекулярного шару.

- 4.3.7. Площа, яку займає одна молекула 1,4-бутандіолу в насиченому адсорбційному шарі на поверхні його водного розчину, становить $46,9 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Розрахуйте величину граничної адсорбції 1,4-бутандіолу на межі поділу рідина – повітря.

- 4.3.8. За наведеними нижче даними про адсорбцію пари води на макропористому силікагелі за кімнатної температури:

$p, 10^{-2} \text{ Па}$	3,04	4,68	7,72	11,69	14,03	17,77
$a, \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	4,44	6,28	9,22	11,67	13,22	14,89

визначте граничну ємність силікагелю, користуючись рівнянням Ленгмюра.

- 4.3.9. При дослідженні адсорбції газоподібного азоту на активованому вугіллі при 194,4 К було отримано такі дані:

$p, 10^{-3} \text{ Па}$	1,86	6,12	17,96	33,65	68,89
$A, 10^3 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$	5,06	14,27	23,61	32,56	40,83

Значення A наведені для азоту за нормальних умов. Розрахуйте константи рівняння Ленгмюра та питому поверхню активованого вугілля, приймаючи, що густина газоподібного

азоту дорівнює $1,25 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, а площа, яку займає одна молекула азоту на поверхні адсорбенту, дорівнює $0,16 \text{ нм}^2$.

- 4.3.10. Питома поверхня непористої сажі становить $73,7 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$. Розрахуйте площу, яку займає молекула бензолу в щільному моносарі, виходячи з даних про адсорбцію бензолу на цьому адсорбенті при 293 К :

$p, \text{ Па}$	1,03	1,29	1,74	2,50	6,67
$a, 10^2 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	1,57	1,94	2,55	3,51	7,58

Вважати, що ізотерма адсорбції описується рівнянням Ленгмюра.

- 4.3.11. Об'єм бутадієну, адсорбованого на 1 г каталізатора при 15°C , залежить від тиску так:

$p, \text{ Торр}$	50	150	250	350	450
$V_a, \text{ см}^3$	9,6	25,6	40,3	54,4	68,1

Яке рівняння – Ленгмюра або Фрейндліха – дозволяє отримати адекватний опис експериментальних даних? Визначте параметри рівняння.

- 4.3.12. При адсорбції деякого газу поверхнею твердої речовини дослідним шляхом встановлено залежність між тиском газу p і кількістю адсорбованої речовини V_a :

$p, \text{ Па}$	1 000	2 000	3 000	5 000	7 000
$V_a, \text{ см}^3$	4	6,67	8,57	11,11	12,73

Визначте сталі в рівнянні Ленгмюра.

- 4.3.13. За константами рівняння Ленгмюра $a_m = 413,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кмоль}}{\text{кг}}$,

$K_L = 10^{-3} \frac{\text{м}^2}{\text{Н}}$ розрахувати адсорбцію на активованому вугіллі

при рівноважних значеннях тиску 1; 5 і 20 кПа. Як зміниться величина адсорбції зі збільшенням тиску?

- 4.3.14. Використовуючи рівняння Ленгмюра, за даними адсорбції бензолу на вугіллі

$p, \text{ Па}$	1,03	6,67
$a, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	1,57	7,58

розрахуйте площу, яку займає одна молекула бензолу, якщо питома поверхня вугілля дорівнює $73,7 \cdot 10^3 \frac{\text{м}^2}{\text{кг}}$.

- 4.3.15. Визначте константи рівняння Фрейндліха, якщо при адсорбції оцтової кислоти вугіллям отримано:

$c, \frac{\text{ММОЛЬ}}{\text{СМ}^3}$	0,018	0,126
$\frac{x}{m}, \frac{\text{ММОЛЬ}}{\text{М}}$	0,467	1,11

Визначте константи емпіричного рівняння Фрейндліха, використовуючи дані про адсорбцію діоксиду вуглецю на активованому вугіллі при 293 К:

$p, 10^{-2} \text{ Па}$	1,00	4,48	10,00	14,40	25,0	45,2
$a, 10^2 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	3,23	6,67	9,62	11,72	14,5	17,7

- 4.3.16. Використовуючи рівняння БЕТ, розрахуйте питому поверхню адсорбенту за ізотермою адсорбції бензолу, якщо:

$\frac{p}{p_s}$	0,04	0,27
$a, \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{КГ}}$	0,348	0,805

Площа, яку займає одна молекула бензолу, складає $0,49 \text{ нм}^2$.

- 4.3.17. Використовуючи рівняння БЕТ, розрахуйте питому поверхню адсорбенту за даними про адсорбцію азоту:

$\frac{p}{p_s}$	0,1	0,2	0,3	0,4
$A, 10^3 \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}$	0,71	0,81	0,93	1,09

Площа, яку займає молекула азоту в щільному моношарі, дорівнює $0,16 \text{ нм}^2$, густина азоту $1,25 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

- 4.3.18. При обробці даних про адсорбцію азоту на графітованій сажі при 77 К за допомогою графіка, що відповідає ліанеризованому рівнянню БЕТ, знайдено, що тангенс кута нахилу прямої становить $1,5 \cdot 10^3$, я відрізок, який пряма відсікає на осі ординат, дорівнює 5 одиницям (адсорбція виражена у м^3 азоту на 1 кг адсорбенту за нормальних умов). Розрахуйте питому поверхню адсорбенту, вважаючи, що площа, яку займає одна молекула азоту, дорівнює $0,16 \text{ нм}^2$.
- 4.3.19. Тиск при адсорбції деякої кількості CH_4 1 г дерев'янистого вугілля дорівнює 42 Торр при 313 К і 261 Торр при 363 К. Обчисліть теплоту адсорбції за даного ступеня заповнення.
- 4.3.20. Розрахуйте диференціальну теплоту адсорбції етану на поверхні сажі за такими даними:

$p, \text{Па}$	251,2	33,1
$T, \text{К}$	200	166

- 4.3.21. При адсорбції етану на поверхні графітованої сажі ступінь заповнення $\theta = 0,5$ досягається за таких значень температури і тиску: 173 К, 2,15 Торр і 188 К, 7,49 Торр. Знайдіть ізостеричну теплоту адсорбції.
- 4.3.22. Визначте ентальпію адсорбції оксиду азоту на фториді барію, якщо для адсорбції 4 см^3 газу при 233 К необхідно створити тиск 40,7 Торр, а при 273 К – 206,5 Торр.

- 4.3.23. Знайдіть параметри рівняння Дубиніна – Радушкевіча за ізотермою адсорбції бензолу на вугіллі при $T = 298 \text{ K}$ і $V_m = 89 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

p/p_s	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$a \cdot 10^3$, моль/кг	24,0	28,3	31,0	36,0	46,0	55,0

Вважати вугілля мікропористим адсорбентом.

- 4.3.24. Використовуючи рівняння Дубиніна – Радушкевіча, розрахуйте граничний адсорбційний об'єм сажі за ізотермою адсорбції:

Варіант 1:

p/p_s	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$a \cdot 10^3$, моль/кг	3,7	4,8	7,1	14,1	18,7	21,0

Молярний об'єм адсорбату $88,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{моль}$.

Варіант 2:

p/p_s	$4,53 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$0,11_9$	$0,24_7$	$0,41_5$
$a \cdot 10^3$, моль/кг	2,05	2,87	3,54	4,13	4,44	4,75

Молярний об'єм адсорбату $88,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

- 4.3.25. Використовуючи рівняння Дубиніна – Радушкевіча, розрахуйте об'єм пір вугілля за ізотермою адсорбції етану:

p/p_s	0,003	0,004	0,005	0,008
$a \cdot 10^3$, моль/кг	2,37	2,53	2,63	2,77

Молярний об'єм етану $64 \text{ см}^3/\text{моль}$.

- 4.3.26. Побудуйте інтегральну та диференціальну криві розподілу пор адсорбенту за радіусами за даними конденсації пари адсорбата при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$).

<i>Варіант 1</i>							
p/p_s	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	0,25	0,5	1,5	8,5	20,0	24,0	26,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	0,25	0,7	1,8	13,0	27,0	28,0	28,5
<i>Варіант 2</i>							
p/p_s	0,12	0,25	0,5	0,74	0,86	1,0	
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	1,0	1,4	1,7	2,3	3,0	5,0	
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	1,0	1,7	2,3	2,9	3,8	5,0	
<i>Варіант 3</i>							
p/p_s	0,23	0,43	0,5	0,53	0,62	0,74	
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0	
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	0,5	2,7	5,3	7,8	14,5	16,0	
<i>Варіант 4</i>							
p/p_s	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	2,86	4,29	5,85	7,4	8,7	10,0	11,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,38	5,2	8,58	10,0	10,8	11,0	11,44
<i>Варіант 5</i>							
p/p_s	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	7,0	9,0	11,5	14,0	22,5	26,5	30,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	7,0	10,3	13,5	16,5	25,0	27,6	30,0

Варіант 6							
p/p_s	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,90	1,00
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	2,0	4,0	6,0	9,2	12,4	14,4	20,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	2,0	4,8	8,8	12,8	16,5	17,6	20,0

Варіант 7							
p/p_s	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	0,90	0,98
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,7	5,3	6,2	8,7	10,4	12,5	13,4
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,7	7,0	7,9	10,0	11,5	13,0	13,4

Варіант 8						
p/p_s	0,12	0,25	0,50	0,74	0,86	0,95
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	1,0	1,4	1,7	2,3	3,0	5,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	1,0	1,6	2,2	2,7	3,7	5,0

Варіант 9								
p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,8	7,2	8,8	9,96	10,8	11,4	12,0	15,12
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,8	7,4	8,9	10,2	11,4	13,2	14,0	16,8

4.3.27. Розрахуйте питому поверхню адсорбенту за даними конденсації пари гептану при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 147 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 22,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

<i>Варіант 1</i>						
p/p_s	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80	0,85
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,8	7,2	10,8	15,1	21,8	27,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,8	7,7	12,6	21,0	26,6	27,0
<i>Варіант 2</i>						
p/p_s	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,7	4,8	7,1	14,1	18,7	21,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,7	5,5	12,4	17,5	19,6	21,0

4.3.28. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбенту за радіусами за даними конденсації пари адсорбата при $T = 293 \text{ К}$ ($V_m = 40,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$).

<i>Варіант 1</i>	p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
	$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	5,6	6,44	7,21	7,91	8,75	9,81	11,20
	$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	5,6	7,2	8,26	9,1	9,94	10,56	11,30
<i>Варіант 2</i>	p/p_s	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	
	$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	24,0	28,3	31,0	36,0	46,0	55,0	
	$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	24,0	32,0	37,0	44,0	50,0	55,0	

Варіант 3	p/p_s	0,125	0,250	0,5	0,62	0,75	0,86	1,0
	$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	2,5	3,5	4,8	6,3	13,0	19,0	22,5
	$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	2,5	3,9	5,2	6,7	17,5	21,0	22,5
Варіант 4	p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
	$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	6,7	7,2	7,5	7,7	8,5	9,2	10,3
	$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	6,75	7,5	8,1	8,64	9,2	9,9	10,53

4.3.29. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбенту за радіусами за даними конденсації пари бензолу при $T = 293 \text{ К}$ ($V_m = 89 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 28,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$).

p/p_s	0,19	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9	0,99
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,5	5,4	6,5	10,2	14,4	17,0	20,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,5	6,2	9,0	13,9	17,6	19,0	20,0

4.3.30. Тиск при адсорбції деякої кількості газу одним грамом активованого вугілля складає p_1 при T_1 . Якщо збільшити температуру до T_2 , то тиск, який відповідає адсорбції тієї ж кількості газу складає p_2 . Обчисліть теплоту адсорбції.

№ варіанту	p_1 , Па	t_1 , °C	p_2 , Па	t_2 , °C
1.	$14 \cdot 10^4$	303	$74,4 \cdot 10^4$	353
2.	$24 \cdot 10^4$	300	$80 \cdot 10^4$	360
3.	$28 \cdot 10^4$	311	$85 \cdot 10^4$	365

№ варіанту	p_1 , Па	t_1 , °C	p_2 , Па	t_2 , °C
4.	$30 \cdot 10^4$	315	$64,4 \cdot 10^4$	370
5.	$40 \cdot 10^4$	310	$52,4 \cdot 10^4$	382
6.	$12 \cdot 10^4$	325	$84 \cdot 10^4$	395
7.	$22 \cdot 10^4$	340	$77 \cdot 10^4$	390
8.	$60 \cdot 10^4$	317	$68 \cdot 10^4$	410
9.	$25 \cdot 10^4$	352	$95 \cdot 10^4$	422
10.	$33 \cdot 10^4$	306	$88 \cdot 10^4$	361
11.	$12 \cdot 10^4$	301	$74,4 \cdot 10^4$	350
12.	$14 \cdot 10^4$	302	$80 \cdot 10^4$	352
13.	$22 \cdot 10^4$	304	$85 \cdot 10^4$	357
14.	$24 \cdot 10^4$	305	$64,4 \cdot 10^4$	361
15.	$30 \cdot 10^4$	307	$52,4 \cdot 10^4$	363
16.	$25 \cdot 10^4$	312	$84 \cdot 10^4$	368
17.	$28 \cdot 10^4$	316	$77 \cdot 10^4$	374
18.	$33 \cdot 10^4$	319	$68 \cdot 10^4$	378
19.	$40 \cdot 10^4$	321	$88 \cdot 10^4$	385
20.	$60 \cdot 10^4$	323	$95 \cdot 10^4$	389
21.	$12 \cdot 10^4$	327	$52,4 \cdot 10^4$	393
22.	$14 \cdot 10^4$	330	$64,4 \cdot 10^4$	399
23.	$24 \cdot 10^4$	335	$74,4 \cdot 10^4$	405
24.	$25 \cdot 10^4$	337	$68 \cdot 10^4$	411
25.	$33 \cdot 10^4$	341	$77 \cdot 10^4$	417