

24.59.73

М 152

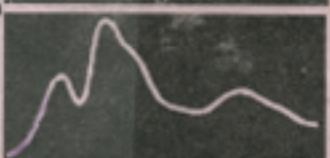
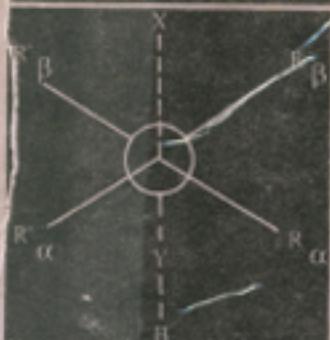
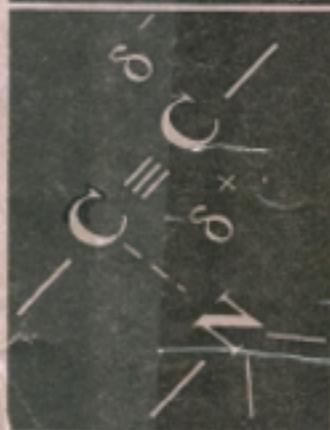
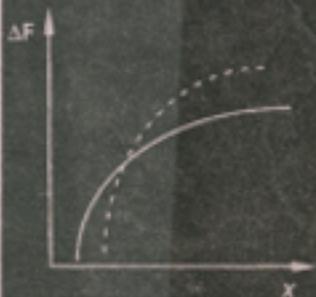
Л. П. МАКАРОВА

ХИМИЧЕСКОЕ, ФАЗОВОЕ И АДсорбЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЯ

Учебное пособие
для студентов



$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$$



Министерство общего и профессионального образования Российской Федерации

Удмуртский государственный университет

Л.Л. Макарова

ХИМИЧЕСКОЕ, ФАЗОВОЕ И АДсорбЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЯ

*Учебное пособие для студентов химических
и биолого-химических факультетов университетов*

2017

Библиотека УдГУ



Ижевск
Издательство Удмуртского университета
1998

ББК 24.5

М 152

Рецензенты:

Кодолов В.И., доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии и химической технологии Ижевского государственного технического университета

Решетников С.М., доктор химических наук, профессор, председатель Комитета по науке, высшему и среднему профессиональному образованию при Правительстве Удмуртской Республики

Л.Л. Макарова

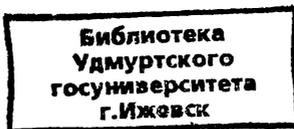
М 152 Химическое, фазовое и адсорбционное равновесия: Учеб. пособие для самост. раб. студентов по физ. химии. Ижевск: Изд-во Удм. ун-та, 1998 г. 223 с.

ISBN 5-7029-0291-2

В первом разделе учебного пособия рассмотрены основные теоретические положения по термодинамическим критериям химического равновесия, по влиянию факторов на его смещение, а также даны методы расчета химических равновесий. Второй раздел пособия посвящен гетерогенным фазовым равновесиям и анализу диаграмм плавкости различных систем. Поверхностные явления и адсорбция рассмотрены в третьем разделе учебного пособия. Каждая теоретическая глава заканчивается обобщенной блок-схемой, контрольными вопросами, задачами с решениями и заданиями для самостоятельной работы.

Данное учебное пособие является продолжением курса физической химии, начало которого – «Термодинамика химических процессов» опубликовано в 1996 г.

Учебное пособие предназначено для студентов химических факультетов университетов, оно будет полезно для студентов других специальностей, изучающих физическую химию.



ББК 24.5

ISBN 5-7029-0291-2

© Л.Л.Макарова, 1998

© Издательство Удмуртского университета, 1998

Предисловие

Первая часть курса физической химии «Термодинамика химических процессов» рекомендована Государственным Комитетом Российской Федерации по высшему образованию в качестве учебного пособия для студентов химических специальностей университетов и опубликована в 1996 году издательством Удмуртского государственного университета.

Настоящее учебное пособие является продолжением предыдущего и возникло в результате многолетнего педагогического опыта чтения курса лекций по физической химии для студентов химической специальности университета.

Теоретический материал дается довольно сжато, но с подробным разъяснением сложных вопросов, выводов уравнений.

Предложенные студентам блок-схемы (мини-шпаргалки) теоретического материала почти каждой темы помогут выделить главное, связать между собой разные понятия. Для проведения и закрепления знаний студенту необходимо ответить на контрольные вопросы, просмотреть примеры решения задач и обязательно поработать над задачами для самостоятельного решения.

Надеюсь, что это пособие поможет всем, кто изучает физическую химию, разобраться в термодинамическом подходе к состоянию химического, фазового и адсорбционного равновесий.

Выражаю огромную благодарность Е.О. Прокопенко, И.Б. Широкову за помощь в подборе практического материала для пособия и в подготовке рукописи к печати.

Автор

Оглавление

1. Химическое равновесие

1.1. Понятие о химическом равновесии.	
Общие условия равновесия	9
1.1.1. Вопросы для самопроверки	13
1.2. Количественные характеристики химического равновесия	13
1.2.1. Вывод закона действующих масс кинетическим путем	14
1.2.2. Вывод закона действующих масс методом термодинамических потенциалов	16
1.2.3. Вывод закона действующих масс методом циклов или методом ящика Вант-Гоффа	20
1.2.4. Константы химического равновесия для идеализированных и реальных систем	23
1.2.5. Гетерогенное химическое равновесие	25
1.2.6. Вопросы для самопроверки	28
1.2.7. Примеры решения задач	31
1.2.8. Задачи для самостоятельного решения	35
1.3. Влияние внешних факторов на смещение химического равновесия	
1.3.1. Принцип Ле-Шателье	37
1.3.2. Уравнение изотермы химической реакции	41
1.3.3. Уравнения изобары и изохоры химической реакции	43
1.3.4. Вопросы для самопроверки	50

1.3.5. Примеры решения задач	53
1.3.6. Задачи для самостоятельного решения	56
1.4. Химическое сродство и термодинамический расчет химических равновесий	
1.4.1. Понятие о химическом сродстве	58
1.4.2. Расчет ΔG и его применение для определения возможности протекания процесса	61
1.4.3. Тепловой закон и химическое равновесие	65
1.4.4. Расчет равновесия по абсолютным энтропиям	71
1.4.5. Вопросы для самопроверки	76
1.4.6. Примеры решения задач	77
1.4.7. Задачи для самостоятельного решения	81
2. Равновесия в гетерогенных системах	
2.1. Общая характеристика гетерогенных равновесных систем. Правило фаз Гиббса. Основные термины и понятия	82
2.1.1. Общие условия равновесия в гетерогенных системах	85
2.1.2. Правило фаз Гиббса	86
2.1.3. Классификация равновесных систем	91
2.1.4. Вопросы для самопроверки	91
2.2. Равновесия в однокомпонентных системах	
2.2.1. Общая характеристика однокомпонентных систем	93
2.2.2. Диаграмма состояния однокомпонентной системы	94
2.2.3. Вопросы для самопроверки	98

2.3. Равновесия в двухкомпонентных системах	
2.3.1. Общая характеристика двухкомпонентных систем	101
2.3.2. Диаграмма состояния системы с одной эвтектикой	101
2.3.3. Диаграмма состояния системы с конгруэнтной точкой (плавление без разложения)	107
2.3.4. Диаграмма состояния системы с инконгруэнтной точкой (плавление с разложением)	109
2.3.5. Диаграмма состояния системы с ограниченной взаимной растворимостью конденсированных фаз. Правила Алексеева	111
2.3.6. Твердые растворы	115
2.3.7. Твердые растворы с ограниченной растворимостью	119
2.3.8. Вопросы для самопроверки	122
2.3.9. Примеры решения задач	125
2.3.10. Задачи для самостоятельного решения	127
2.4. Равновесия в трехкомпонентных системах	
2.4.1. Общая характеристика трехкомпонентных систем	129
2.4.2. Принципы построения диаграмм состояния трехкомпонентной системы	130
2.4.3. Тройные жидкие системы	133
2.4.4. Объемные диаграммы состояния	137
2.4.5. Распределение растворенного вещества между двумя фазами	139
2.4.6. Вопросы для самопроверки	141

Равновесия в адсорбционных процессах

3.1. Адсорбция. Основные понятия.

Адсорбционные силы	144
3.1.1. Основные термины и понятия	144
3.1.2. Адсорбционные силы	147
3.1.2.1. Силы межмолекулярного взаимодействия или силы Ван-дер-Ваальса	147
3.1.2.1.1. Дисперсионные силы	147
3.1.2.1.2. Ориентационные силы	150
3.1.2.1.3. Индукционные силы	151
3.1.2.1.4. Специфические силы.	
Хемосорбция	153
3.1.2.1.4.1. Водородная связь	153
3.1.2.1.4.2. Силы химического сродства	154
3.1.3. Вопросы для самопроверки	157

3.2. Изотермы адсорбции

3.2.1. Изотерма Генри	160
3.2.2. Изотерма Лэнгмюра	164
3.2.2.1. Кинетический вариант вывода изотермы Лэнгмюра	166
3.2.2.2. Термодинамический вариант вывода	167
3.2.2.3. Изотерма Лэнгмюра при адсорбции нескольких компонентов	170
3.2.3. Изотерма БЭТ для полимолекулярной адсорбции	172
3.2.4. Свободная энергия и константа адсорбционного равновесия	178
3.2.5. Изостера адсорбции	179

3.2.6. Учёт взаимодействия адсорбированных молекул между собой	181
3.2.6.1. Изотерма Фрумкина	183
3.2.7. Об энергетической неоднородности поверхности адсорбентов	185
3.2.7.1. Вывод уравнения изотермы Тёмкина (для энергетически равномерно неоднородной поверхности)	190
3.2.7.2. Вывод уравнения изотермы Фрейндлиха	190
3.2.8. Вопросы для самопроверки	192
3.3. Термодинамическое равновесие и изменение термодинамических функций при адсорбции	197
3.3.1. Вопросы для самопроверки	205
3.3.2. Капиллярные явления	206
3.3.3. Вопросы для самопроверки	214
3.3.4. Примеры решения задач	215
3.3.5. Задачи для самостоятельного решения	219
Библиографический список	222

1. Химическое равновесие

1.1 Понятие о химическом равновесии.

Общие условия равновесия



Равновесным состоянием называется такое *термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.*

Многие химические реакции – обратимы: наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами (*прямая реакция*) протекает химическое взаимодействие между продуктами реакции (*обратная реакция*), в результате которого снова образуются исходные вещества. По мере протекания процесса скорость прямой реакции (количество молекул продуктов реакции, образующихся в секунду) уменьшается, а скорость обратной реакции (количество молекул этих продуктов, прореагировавших в секунду) увеличивается. Когда обе скорости сравниваются, наступает состояние *химического равновесия* – число молекул веществ, составляющих химическую систему, перестает меняться и остается постоянным во времени при неизменных внешних условиях. Таким образом, химическое равновесие является динамичным и подвижным – с изменением внешних условий равновесие сдвигается в одну или в другую сторону и возвращается к исходному состоянию, если внешние условия достигают первоначальных значений. Бесконечно малое изменение внешних условий влечет за собой также бесконечно малое изменение состояния равновесия. Следовательно, химические реакции могут протекать как термодинамически равновесные процессы, т.е. к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия.

Рассмотрим условия равновесия, выражая их через изменения характеристических функций. Так как рассуждения и выводы аналогичны для всех функций, рассмотрим только одну из них – изобарный потенциал, или энергию Гиббса.

Пусть кривая (рис. 1.1) представляет изменение энергии Гиббса в ходе протекания химической реакции. Общее условие равновесия $dG = 0$ соблюдается во всех точках максимума и минимума (это показано горизонтальными касательными на рисунке). Различие между ними определяется значением второй производной: в точках минимума она положительна ($d^2G > 0$), а в точках максимума – отрицательна ($d^2G < 0$). Физически это различие отвечает различию в характере равновесия. Устойчивому равновесию отвечают точки минимума рассматриваемой кривой (A', A'', A'''), а неустойчивому – точки максимума.

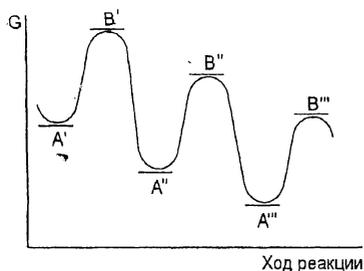


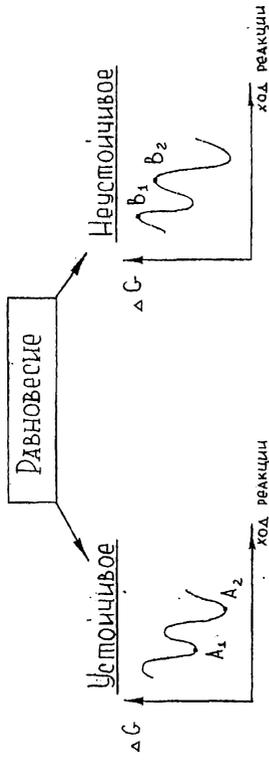
Рис. 1.1. График изменения энергии Гиббса в ходе протекания химической реакции

Точки минимума соответствуют устойчивому равновесию, так как всякое перемещение в сторону от них связано с затратой работы извне. По прекращении воздействия система будет стремиться к возвращению в прежнее состояние, так как это сопровождается уменьшением изобарного потенциала, и такой процесс может протекать самопроизвольно.

Точки максимума на кривой отвечают неустойчивому равновесию, так как всякое перемещение по кривой в сторону от них отвечает воздействиям, которые могут вызвать самопроизвольное течение процесса, сопровождающееся убылью изобарного потенциала.

Степень устойчивости различных состояний в физико-химических системах может быть различной. Состояния, отвечающие небольшой относительной устойчивости, называются метастабильными.

Блок-схема "Химическое равновесие и его устойчивость"



Условия устойчивого равновесия :

- 1) Неизменяемость равновесного состояния при последовательных внешних условиях;
- 2) Подвижность — самопроизвольное восстановление равновесия после прекращения внешнего воздействия;
- 3) Динамичность — равенство скоростей прямого и обратного процессов;
- 4) Возможность подхода к равновесию с двух противоположных сторон;
- 5) Минимум G , F или экстремальное значение других характеристических функции

Равновесие — термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени. Эта неизменяемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.

Устойчивое равновесие — равновесие, при котором любые состояния, сменённые с ним, являются менее устойчивыми. Переход к ним из состояния устойчивого равновесия всегда связан с необходимостью затраты работы извне.

Примерами метастабильных состояний могут служить состояния пересыщенного пара, пересыщенного раствора, переохлажденной жидкости. В этих системах переход в более устойчивые состояния может быть вызван весьма слабыми воздействиями. Так, можно вызвать кристаллизацию растворенного вещества из пересыщенного раствора, внося небольшой кристаллик растворенного вещества.

Другим примером метастабильного состояния может служить нитроглицерин – сильное взрывчатое вещество, легко взрывающееся от незначительных воздействий. Он находится в метастабильном состоянии, но одновременно и в динамическом равновесии со своим насыщенным паром, а в точке плавления ($13,3^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении) в динамическом равновесии со своими кристаллами.

Итак, из рассмотренных общих условий равновесия в термодинамических процессах следует, что *устойчивые равновесия характеризуются следующими общими условиями:*

1. *неизменностью* равновесного состояния системы при сохранении внешних условий;
2. *подвижностью* равновесия (самопроизвольным восстановлением равновесия после прекращения внешнего воздействия, вызвавшего незначительное отклонение системы от положения равновесия);
3. *динамическим характером* равновесия, то есть химическое равновесие следует понимать не как состояние покоя, а как процесс, идущий непрерывно с одинаковой скоростью в обоих направлениях. При этом концентрации веществ не меняются, что и создает видимость покоя.
4. *минимальным значением G (или F)* в изобарно-изотермических (или изохорно-изотермических) процессах или соответствующим экстремальным значением другой характеристической функции при иных условиях проведения процесса.

1.1.1 Вопросы для самопроверки



1. Какое состояние системы называется равновесным?
2. Какое равновесие называется устойчивым?
3. Почему химическое равновесие называется динамическим?
4. По кривой изменения энергии Гиббса (рис. 1.1) в самопроизвольном процессе укажите, какие точки отвечают устойчивому равновесию, а какие – неустойчивому? Объясните свой выбор.
5. Какое состояние вещества называется метастабильным? Приведите примеры.
6. Что такое метастабильное равновесие? Приведите примеры.
7. Какими общими условиями характеризуются устойчивые равновесия? Докажите, что каждое из этих условий является необходимым.

1.2 Количественные характеристики химического равновесия



Из перечисленных общих условий равновесия в системах выводятся конкретные условия для химических равновесий. Выражением этих условий является закон действующих масс (константы равновесия).

Зависимость направления химической реакции от концентраций реагирующих веществ была открыта Бертолле (1801–1803), а от давления газообразных участников реакции – Сен-Клэр-Девиллем (1857) и Н.Н.Бекетовым (1865).

В результате исследования действия водорода на растворы солей некоторых металлов Н.Н.Бекетову удалось показать, что при достаточно высоких давлениях водород может вытеснить эти металлы из растворов их солей. Он обнаружил также, что диоксид углерода при высоком давлении может осаждать карбонат кальция

из раствора ацетата кальция. Бекетов впервые указал, что «химическое действие газов зависит от давления и, смотря по величине давления, может даже совершаться в обратном направлении» и что «действие газа пропорционально давлению или массе».

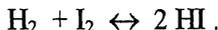
Как видно, в своих экспериментах Бекетов вплотную подошел к формулировке основного закона химического равновесия – закона действующих масс. Но вывод его позднее сделали норвежский математик Гульдберг и химик Вааге (1867). Они впервые количественно увязали константу равновесия с внешними условиями существования системы, указав, что как в химических реакциях, так и в физико-химических процессах вообще, наблюдается взаимодействие не только между молекулами исходных веществ, но и продуктами реакций (протекают одновременно прямая и обратная реакции). Однако, поскольку такой кинетически обратимый процесс идет самопроизвольно в определенном направлении, термодинамически он необратим. По мере протекания реакции скорость ее в прямом направлении уменьшается, так как становится меньше концентрация исходных молекул, одновременно скорость в обратном направлении возрастает, так как увеличивается количество молекул продуктов реакции. Когда скорость прямой и обратной реакций сравняются, наступает состояние химического равновесия. При этом число молекул, составляющих химическую систему, перестает изменяться, и *состав системы постоянен при неизменных внешних условиях.*

1.2.1 Вывод закона действующих масс кинетическим путем



Очень наглядно закон действующих масс можно вывести для реакций, которые осуществляются при взаимодействиях двух молекул различных или одинаковых веществ, к которым применимы законы идеальных газов или простейших растворов.

К таким реакциям принадлежит, например, реакция:



Как известно из курса общей химии, скорость прямой реакции V_1 при постоянной температуре в этом случае прямо пропорциональна концентрациям водорода и йода:

$$V_1 = k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2},$$

а скорость обратной реакции V_2 соответственно определяется как

$$V_2 = k_2 c_{\text{HI}}^2.$$

Так как при равновесии скорости прямой и обратной реакций равны $V_1 = V_2$, то должны быть равны между собой и правые части равенств, то есть:

$$k_1 c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} = k_2 c_{\text{HI}}^2.$$

Переносим все значения концентраций в правую часть равенства, а постоянные k_1 и k_2 – в левую и обозначая их отношение через K_C , имеем

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}} = K_C. \quad (1.1)$$

Постоянная K_C называется константой равновесия, уравнение (1.1) является выражением закона действия масс для рассматриваемой реакции, а проведенные рассуждения – его кинетическим выводом. Уравнение показывает, что в условиях равновесия при постоянной температуре парциальные давления или концентрации всех веществ, участвующих в реакции, связаны между собой.

Кинетический вывод закона действующих масс имеет некоторые *недостатки*:

1. постулируется, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ;
2. ничего не говорится об идеальности или неидеальности термодинамической системы.

1.2.2 Вывод закона действующих масс методом термодинамических потенциалов



Рассмотрим химическую реакцию как термодинамически равновесный процесс. Тогда к ней можно применить общие условия термодинамического равновесия.

Изменение энергии Гиббса системы, в которой протекает химическая реакция, определяется по уравнению:

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_1 dn_1 - \mu_2 dn_2 - \dots + \mu'_1 dn'_1 + \mu'_2 dn'_2 + \dots \quad (1.2)$$

Изменения масс независимы и связаны между собой стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции:

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons v'_1 A'_1 + v'_2 A'_2 + \dots \quad (1.3)$$

Если массы компонентов выразить в молях, то их изменения пропорциональны стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, при этом знак "-" берется для исчезающих веществ и "+" – для образующихся:

$$\begin{aligned} -n_1 = \chi(-v_1), \quad -n_2 = \chi(-v_2), \quad n'_1 = \chi v'_1, \quad n'_2 = \chi v'_2, \\ -dn_1 = d\chi(-v_1), \quad -dn_2 = d\chi(-v_2), \quad dn'_1 = d\chi(v'_1), \quad dn'_2 = d\chi(v'_2). \end{aligned}$$

Тогда для условной реакции (1.3):

$$\frac{-dn_1}{-v_1} = \frac{-dn_2}{-v_2} = \dots = \frac{dn'_1}{v'_1} = \frac{dn'_2}{v'_2} = d\chi.$$

Отношение изменения массы, выраженной числом моль, к стехиометрическому коэффициенту для данной реакции одинаково и может быть обозначено в виде дифференциала некоторой величины χ . Эту величину называют **химической переменной** (или пробегом реакции, или числом пробегов, числом оборотов) реакции.

Например, в реакции: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ единицами масс для компонентов будут (3H_2) , (N_2) , (2NH_3) , то есть утроенная грамм-молекула водорода, грамм-молекула азота и удвоенная грамм-молекула аммиака. Изменения масс, измеренные в эквивалентных

единицах, одинаковы в данной химической реакции для всех компонентов к любому данному моменту и равны χ' .

При этом, поскольку для исчезающих веществ $dn < 0$, и ν принимается отрицательным, $d\chi$ всегда положительно ($d\chi > 0$). Если в системе протекает несколько химических реакций, то для каждой из них имеется своя χ .

С учетом определения химической постоянной $\frac{-dn_i}{-v_i} = d\chi$ за-

пишем уравнение для изменения энергии Гиббса в ходе реакции:

$$dG = -SdT + VdP - \mu_1\nu_1d\chi - \mu_2\nu_2d\chi - \dots + \mu'_1\nu'_1d\chi + \mu'_2\nu'_2d\chi + \dots$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum(\mu_i\nu_i) d\chi$$

При $P, T = const$

$$(dG)_{P,T} = \sum(\mu_i\nu_i) d\chi$$

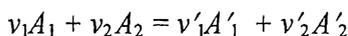
Если реакция протекает самопроизвольно, то есть система не равновесна и идет к состоянию равновесия, то

$$(dG)_{P,T} < 0, \text{ то есть } \sum(\mu_i\nu_i) d\chi < 0.$$

Так как $d\chi > 0$ по определению, то $\sum\mu_i\nu_i < 0$ для неравновесных систем.

Если алгебраическая сумма произведения химических потенциалов на стехиометрические коэффициенты участников реакции меньше нуля, то система неравновесна, и в ней возможно протекание самопроизвольных процессов. И, наоборот, если в системе протекает самопроизвольный процесс, то $\sum\mu_i\nu_i < 0$.

Для реакции



выражение $\sum \mu_i\nu_i < 0$ означает

$$- \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2 + \nu'_1\mu'_1 + \nu'_2\mu'_2 < 0,$$

то есть

$$- \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2 > \nu'_1\mu'_1 + \nu'_2\mu'_2,$$

или сумма произведений химических потенциалов и стехиометрических коэффициентов исходных веществ больше, чем та же

сумма для конечных продуктов. Только в этом случае реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении.

Когда система достигла равновесия, $dG = 0$, то есть $\sum \mu_i \nu_i d\chi = 0$. Так как $d\chi > 0$, то

$$\boxed{\sum \mu_i \nu_i = 0} \quad , \quad (1.5)$$

Это условие химического равновесия: в состоянии химического равновесия алгебраическая сумма произведений химических потенциалов реагирующих веществ на стехиометрические коэффициенты равна нулю.

Наоборот, если $\sum \mu_i \nu_i = 0$, то система достигла состояния равновесия.

Или, если $\sum \mu_i \nu_i$ исходных веществ равна $\sum \mu'_i \nu'_i$ конечных продуктов, то химическая реакция достигла равновесия.

Поскольку $dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dn_i$,

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\chi, \quad \text{то}$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum (\mu_i \nu_i) d\chi.$$

При постоянных V и T

$$(dF)_{T,V} = \sum (\mu_i \nu_i) d\chi. \quad (1.6)$$

В равновесии, когда $(dF)_{T,V} = 0$,

$$\boxed{\sum \mu_i \nu_i = 0} \quad , \quad (1.7)$$

то есть мы пришли к уравнению, аналогичному (1.5).

Гульдберг и Вааге вывели уравнение закона действующих масс кинетическим путем. Однако тот же вывод можно получить и термодинамически, используя уравнения (1.5, 1.7), связывающие химические потенциалы и стехиометрические коэффициенты участников реакции в состоянии равновесия.

Предположим, что реакция протекает в газовой фазе, а газы – идеальны. Тогда химический потенциал данного компонента можно выразить

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i. \quad (1.8)$$

В условие равновесия $\sum \mu_i \nu_i = 0$ подставим значение μ_i из (1.8):
 $\sum \mu_i \nu_i = \sum \nu_i \mu_i^0 + RT \sum \nu_i \ln p_i = 0$, где p_i – равновесное давление,

$$\sum \nu_i \ln p_i = \frac{-\sum \nu_i \mu_i^0}{RT}.$$

Правая часть уравнения есть функция от температуры. Обозначим ее

$$\frac{-\sum \nu_i \mu_i^0}{RT} = f(T),$$

тогда можно записать

$$\sum \nu_i \ln p_i = f(T),$$

то есть и левая часть тоже функция от T .

Обозначим $f(T) = \ln K_p(T)$, подчеркивая ее зависимость от T и постоянство при постоянной T , тогда

$$\begin{aligned} \sum \nu_i \ln p_i &= \ln K_p(T), \\ -\nu_1 \ln p_1 - \nu_2 \ln p_2 - \dots + \nu'_1 \ln p'_1 + \nu'_2 \ln p'_2 &= \ln K_p(T), \\ -\ln (p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2} \dots) + \ln (p_1^{\nu'_1} \cdot p_2^{\nu'_2} \dots) &= \ln K_p(T), \end{aligned}$$

$$\ln \prod p_i^{\nu_i} = \ln K_p, \quad \frac{p_1^{\nu'_1} \cdot p_2^{\nu'_2} \dots}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2} \dots} = K_p(T). \quad (1.9)$$

При постоянной температуре $K_p(T)$ является постоянной, поэтому для этого условия можно записать

$$\boxed{\frac{p_1^{\nu'_1} \cdot p_2^{\nu'_2} \dots}{p_1^{\nu_1} \cdot p_2^{\nu_2} \dots} = K_p},$$

где K_p – константа равновесия, а уравнение (1.9) – закон действующих масс.

Зависит ли значение K_p от того, с какой стороны в данной химической реакции достигается равновесие, то есть со стороны продуктов реакции или со стороны исходных веществ?

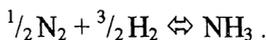
Запишем закон действующих масс для реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}$$

Для обратной реакции $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$,

$$K'_p = \frac{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{NH}_3}^2}, \quad \text{то есть} \quad K'_p = \frac{1}{K_p}.$$

Если изменим все коэффициенты и все отнесем к 1 моль NH_3 , то получим уравнение



$$K''_p = \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{3/2}}, \quad K_p \neq K''_p, \quad K''_p = K_p^{1/2}$$

Константы равновесия не равны, поэтому для расчета K_p надо обязательно записывать реакцию, указав ее направление.

1.2.3 Вывод закона действующих масс методом циклов или методом ящика Вант-Гоффа



Выведем закон действующих масс другим термодинамическим методом, предложенным Вант-Гоффом в 1886 г. Этот метод называют методом ящика Вант-Гоффа. Имеется большой ящик А, термостатированный при температуре T , в котором будем проводить синтез аммиака.

В ящике А будет находиться равновесная смесь H_2 , N_2 , NH_3 с парциальными давлениями $P_{\text{H}_2}^A$, $P_{\text{N}_2}^A$, $P_{\text{NH}_3}^A$. У ящика 3 отверстия, закрытые заслонками и перегородками, которые проницаемы только для одного из трех газов.

В других очень больших термостатированных при той же температуре резервуарах Б имеются запасы тех же газов при давлениях $P_{\text{H}_2}^B$, $P_{\text{N}_2}^B$, $P_{\text{NH}_3}^B$. Примем, что $P_B > P_A$. К отверстиям в этих резервуарах и к отверстиям в ящике А могут присоединяться цилиндры с поршнями и заслонками.

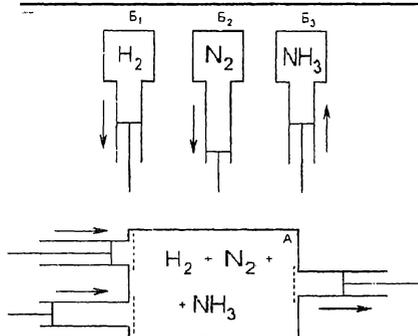


Рис. 1.2. Схема проведения синтеза аммиака с помощью ящика Вант-Гоффа

Проводим синтез NH_3 в ящике. Для этого из резервуаров отберем в цилиндры 3 моль H_2 (V_{H_2}) и 1 моль N_2 (V_{N_2}) (1 процесс). При этом давление в резервуарах и цилиндрах одинаково, то есть процесс отбора изобарный. Считаем, что $T = \text{const}$. Цилиндры отделяем от резервуаров, закрыв их заслонками. Затем движением поршня расширяем отобранные газы в цилиндрах до $P_{\text{H}_2}^A$, $P_{\text{N}_2}^A$, то есть парциальных давлений этих газов в ящике А. Это 2-й процесс - изотермическое расширение.

Далее присоединяем цилиндры к отверстиям в ящике А, одновременно присоединяем пустой цилиндр с выдвинутым поршнем к 3-му отверстию в ящике и начинаем вводить N_2 и H_2 из цилиндров, медленно вдвигая поршни, и отбирать в 3-й цилиндр NH_3 , медленно отодвигая поршень. При этом в ящике равновесно синтезируется 2 моль NH_3 . 3-й процесс - изобарный ввод N_2 , H_2 и вывод NH_3 .

Далее цилиндр с 2 моль NH_3 отсоединяем и сжимаем газ от $P_{\text{NH}_3}^A$ до $P_{\text{NH}_3}^B$. 4-й процесс - изотермическое сжатие. Присоединяем цилиндр к резервуару Б с NH_3 и медленно поршнем при постоянном давлении выталкиваем NH_3 в резервуар. 5-й процесс - изобарный.

Подсчитаем суммарную работу всех процессов.

1-й процесс - изобарный - отбор 3 моль H_2 и 1 моль N_2 из резервуаров:

$$A_1 = P_{\text{H}_2}^B \cdot \Delta V_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2}^B \cdot \Delta V_{\text{N}_2} = P_{\text{H}_2}^B \cdot V_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2}^B \cdot V_{\text{N}_2} =$$

$$= | PV = nRT | = 3 RT + RT = 4 RT.$$

2-й процесс – изотермическое расширение N_2 и H_2 от P^B до P^A :

$$A_2 = 3RT \ln \frac{P_{H_2}^B}{P_{H_2}^A} + RT \ln \frac{P_{N_2}^B}{P_{N_2}^A}.$$

3-й процесс – изобарное введение в ящик 3 моль H_2 и 1 моль N_2 и отбор 2 моль NH_3 из ящика в цилиндр:

$$\begin{aligned} A_3 &= -P_{H_2}^A \cdot \Delta V_{H_2} - P_{N_2}^A \cdot \Delta V_{N_2} + P_{NH_3}^A \cdot \Delta V_{NH_3} = \\ &= -3 RT - RT + 2 RT = -2 RT. \end{aligned}$$

4-й процесс – изотермическое сжатие 2 моль NH_3 в цилиндре от P^A до P^B :

$$A_4 = 2RT \ln \frac{P_{NH_3}^A}{P_{NH_3}^B}.$$

5-й процесс – изобарное введение NH_3 в резервуар Б из цилиндра:

$$A_5 = -P_{NH_3}^B \cdot \Delta V_{NH_3} = -2 RT.$$

$$A = \sum A_i = 3RT \ln \frac{P_{H_2}^B}{P_{H_2}^A} + RT \ln \frac{P_{N_2}^B}{P_{N_2}^A} + 2RT \ln \frac{P_{NH_3}^A}{P_{NH_3}^B},$$

$$A = RT \ln \frac{P_{H_2, B}^3}{P_{H_2, A}^3} + RT \ln \frac{P_{N_2, B}}{P_{N_2, A}} + RT \ln \frac{P_{NH_3, A}^2}{P_{NH_3, B}^2},$$

$$A = RT \ln \frac{P_{NH_3, A}^2}{P_{H_2, A}^3 P_{N_2, A}} - RT \ln \frac{P_{NH_3, B}^2}{P_{H_2, B}^3 P_{N_2, B}}. \quad (1.10)$$

Проведем обратный процесс, то есть отберем из резервуара 2 моль NH_3 и совершим далее все манипуляции до ввода получившихся H_2 , N_2 , в соответствующие резервуары Б.

Давление в резервуарах оставим прежним, а в ящике изменим (P'_A), но так, чтобы сохранилось равновесие. Тогда работа обратного процесса будет:

$$A' = -RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3, \text{A}}^2}{P_{\text{H}_2, \text{A}}^3 P_{\text{N}_2, \text{A}}'} + RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3, \text{B}}^2}{P_{\text{H}_2, \text{B}}^3 P_{\text{N}_2, \text{B}}'}$$

Так как при обратном процессе мы вернули систему в прежнее состояние и процесс провели равновесно, то работа цикла

$$A_{\text{общая}} = A' + A = Q \cdot \eta = Q \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Но $T_1 = T_2$, так как процесс изотермический, поэтому

$$A_{\text{общая}} = A' + A = 0, \quad \text{то есть} \quad A = -A'$$

$$RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3, \text{A}}^2}{P_{\text{H}_2, \text{A}}^3 P_{\text{N}_2, \text{A}}'} = RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3, \text{A}}^2}{P_{\text{H}_2, \text{A}}^3 P_{\text{N}_2, \text{A}}'} = \dots = \text{const} = RT \ln K_p$$

Поскольку давление принимали произвольно, то можно записать:

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3, \text{A}}^2}{P_{\text{H}_2, \text{A}}^3 P_{\text{N}_2, \text{A}}'} = \frac{P_{\text{NH}_3, \text{A}}^2}{P_{\text{H}_2, \text{A}}^3 P_{\text{N}_2, \text{A}}'} \quad (1.11)$$

1.2.4 Константы химического равновесия для идеализированных и реальных систем



Для условий, когда применимы законы идеальных газов, выражение константы равновесия имеет следующий вид:

$$K_p = \prod_i \left(\frac{P_i^{v_i}}{P_i^{v_i}} \right)$$

Другое выражение константы равновесия можно вывести, подставляя в уравнение значения парциальных давлений, определяемых из уравнения состояния идеальных газов:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V_i} = C_i RT,$$

где C_i – концентрация компонента i , выраженная в моль на литр.

Отсюда

$$K_p = \prod_i \left(\frac{P_i^{v_i'}}{P_i^{v_i}} \right) = \prod_i \left(\frac{(C_i'RT)^{v_i'}}{(C_iRT)^{v_i}} \right) = \prod_i \left(\frac{C_i'^{v_i'}}{C_i^{v_i}} \right) \cdot RT^{\sum v_i' - \sum v_i} = K_c (RT)^{\sum v_i' - \sum v_i},$$

$$K_p = K_c (RT)^{\sum v_i' - \sum v_i}, \quad (1.12)$$

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\sum v_i' - \sum v_i}}. \quad (1.13)$$

Константа равновесия K_c зависит только от температуры, так как левая часть соотношения (1.13) не содержит переменных величин при постоянной температуре. Численно K_c совпадает с K_p только для реакций, происходящих без изменения числа моль в ходе реакции.

Так как для идеальных газов парциальные давления P_i связаны с общим давлением P и мольной долей N_i данного компонента в смеси равенствами вида $P_i = N_i \cdot P_{об}$, то, подставляя эти равенства в выражение константы равновесия K_p , получим:

$$K_p = \prod_i \left(\frac{P_i^{v_i'}}{P_i^{v_i}} \right) = \prod_i \left(\frac{(N_i' P_{об})^{v_i'}}{(N_i P_{об})^{v_i}} \right) = \prod_i \left(\frac{(N_i')^{v_i'}}{(N_i)^{v_i}} \right) \cdot P_{об}^{\sum v_i' - \sum v_i} = K_N P_{об}^{\Delta v}.$$

$$K_p = K_N P_{об}^{\Delta v}, \quad (1.14)$$

$$K_N = \frac{K_p}{P_{об}^{\Delta v}}. \quad (1.15)$$

Величина K_N называется тоже константой равновесия, но она зависит не только от температуры, но и от общего давления (она численно отлична от K_p). Только для реакций, которые протекают без изменения числа молекул, $K_p = K_N$ и не зависит от давления.

Для неидеальных газов можно получить выражение константы равновесия, содержащее fugitivности компонентов в реакционной смеси вместо их парциальных давлений:

$$K_f = \prod_i \left(\frac{f_i^{v_i'}}{f_i^{v_i}} \right).$$

Так как $f_i = \gamma_i \cdot P_i$, то

$$K_f = \prod_i \left(\frac{(\gamma_i' P_i)^{v_i'}}{(\gamma_i P_i)^{v_i}} \right) = K_p \prod_i \left(\frac{\gamma_i^{v_i'}}{\gamma_i^{v_i}} \right). \quad (1.16)$$

Аналогичные соотношения могут быть выведены также для реакций в разбавленных растворах. Для растворов высоких концентраций и для неидеальных газов вместо концентраций C_i компонентов следует пользоваться их активностями a , определяя константу равновесия K_a выражением:

$$K_a = \prod_i \left(\frac{a_i^{v_i'}}{a_i^{v_i}} \right).$$

Для реальных растворов $a = \gamma C$, тогда $K_a = \prod_i \left(\frac{(\gamma_i' C_i)^{v_i'}}{(\gamma_i C_i)^{v_i}} \right)$,

$$K_a = K_c \cdot \prod_i \left(\frac{\gamma_i^{v_i'}}{\gamma_i^{v_i}} \right) \quad (1.17)$$

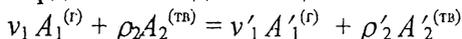
1.2.5 Гетерогенное химическое равновесие



При выводе закона действующих масс для гомогенных химических реакций было принято, что все участники реакции оказывают влияние на K_p .

Для гетерогенных химических реакций характерно то, что участники реакции находятся в разных фазах, и таких фаз может быть несколько. Гетерогенным химическим равновесием называют равновесное состояние таких реакций.

Рассмотрим в общем виде реакцию, где участники реакции газообразные и твердые или жидкие вещества



Для состояния равновесия $dG = 0$, то есть

$$dG = \sum(\mu_i \nu_i) d\chi + \sum(\mu_i \rho_i) d\chi = 0,$$

$d\chi > 0$, поэтому $dG = 0$, если $\sum \mu_i \nu_i + \sum \mu_i \rho_i = 0$, или для приведенной реакции:

$$-\nu_1 \mu_1 - \rho_2 \mu_2 - \dots + \nu'_1 \mu'_1 + \rho'_2 \mu'_2 = 0.$$

Для идеальных газов $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i$, химический потенциал твердых веществ можно связать с активностью a_i подобным соотношением:

$$\mu_{i(\text{ТВ})} = \mu_i^0 + RT \ln a_i.$$

$$\sum \mu_i^0 \nu_i + RT \sum \nu_i \ln p_i + \sum \mu_{i(\text{ТВ})}^0 \rho_i + RT \sum \rho_i \ln a_i = 0,$$

$$\sum \mu_i^0 \nu_i + \sum \mu_{i(\text{ТВ})}^0 \rho_i = f(T), \quad f(T) = \text{const при } T = \text{const},$$

$$-\frac{\sum \mu_i^0 \nu_i + \sum \mu_{i(\text{ТВ})}^0 \rho_i}{RT} = f'(T) = \ln K'_p$$

$$RT \ln K'_p = RT \sum \nu_i \ln p_i + RT \sum \rho_i \ln a_i.$$

Очень часто твердые, а иногда и жидкие фазы, участвующие в реакции, являются практически индивидуальными соединениями, активность и химический потенциал которых зависят только от температуры. При постоянной температуре $a_i = \text{const}$ и эти величины могут быть включены в константы равновесия. Тогда

$$RT \ln \prod_i (p_i^{\nu_i} a_i^{\rho_i}) = RT \ln K'_p,$$

$$RT \ln \frac{p_1^{\nu_1} a_2^{\rho_2}}{p_1^{\nu_1} a_2^{\rho_2}} = RT \ln K'_p,$$

$$\frac{p_1^{\nu_1} a_2^{\rho_2}}{p_1^{\nu_1} a_2^{\rho_2}} = K'_p, \quad \prod_i (p_i^{\nu_i} a_i^{\rho_i}) = K'_p.$$

$$\prod_i a_i^{\rho_i} = \text{const}', \quad \frac{p_{2(\text{ТВ})}^{\nu_2}}{p_{2(\text{ТВ})}^{\rho_2}} = \text{const}', \quad \frac{p_1^{\nu_1}}{p_1^{\rho_1}} = K'_p \cdot \text{const}' = K_p,$$

$$\boxed{\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p}$$

Константа равновесия гетерогенной реакции определяется только равновесным давлением газообразных участников реакции, характеристики конденсированных участников не входят в явном виде в эти уравнения.

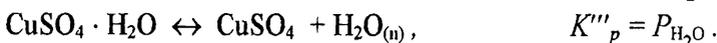
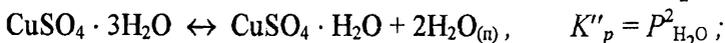
Так для реакции $\text{FeO}_{(тв)} + \text{H}_{2(г)} = \text{Fe}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ при невысоких температурах $K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$.

При более высоких температурах Fe и FeO образуют твердый раствор, поэтому, хотя реакция и гетерогенна, состав фаз будет меняться и $K'_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{Fe}}}{P_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{FeO}}}$.

Для реакции $\text{CaCO}_{3(тв)} = \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$ $K_p = p_{\text{CO}_2}$.

В гетерогенных реакциях равновесие достигается при определенном парциальном давлении газовых компонентов и не зависит от относительных количеств твердой фазы. Важно, чтобы эта твердая фаза существовала. Для реакции, когда образуется только одно газообразное вещество, как при разложении CaCO_3 , K_p зависит только от давления (при данной температуре) и поэтому равновесное давление называют *давлением разложения*. Температура, при которой $p_{\text{CO}_2} = 1$ атм, называют *температурой разложения*, то есть при $T < T_{\text{разл}}$ самопроизвольного разложения не происходит. (На самом деле оно происходит в открытых системах при удалении CO_2 , как и испарение жидкости при $T < T_{\text{кип}}$.)

При разложении соединений на твердые и газообразные продукты ступенчато наблюдается скачкообразное изменение давления диссоциации. Так схему превращения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuSO}_4$ можно описать следующими реакциями:



Молекулы воды в кристаллогидрате неравноценны. Это подтверждается рентгеновскими исследованиями и исследованиями теплоемкости кристаллогидратов при удалении воды.

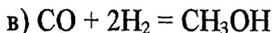
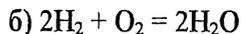
Все эти соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации, мольные доли, фугитивности или активности компонентов в выражения констант равновесия K_p , K_c , K_N , K_f и K_a , носят название закона действия масс (или закона действующих масс).

Закон действия масс имеет очень большое значение в учении о химических равновесиях. Он показывает, что *соотношение между концентрациями, или давлениями, выражаемое константой равновесия, не зависит от того, какие из веществ, участвующих в данной реакции, применяются в качестве исходных и в каких относительных количествах они введены в реакцию.*

1.2.6 Вопросы для самопроверки



1. Сформулируйте закон действующих масс. Какие способы его вывода Вы знаете?
2. Выведите закон действующих масс кинетическим путем для реакций:



Используя полученные соотношения, выведите общее выражение для константы химического равновесия.

Блок-схема «Закон действующих масс»

1. Условие химического равновесия:

$$\sum \mu_i \nu_i = 0$$

2. Закон действующих масс:

Соотношение между парциальными давлениями компонентов, выраженное константой равновесия K_p , постоянно и имеет строго определенное для данной температуры численное значение.

3. Константа химического равновесия

для идеальной системы

$$K_p = \prod_i \left(\frac{P_i^{\nu_i}}{P_i^{\nu_i}} \right)$$

$$K_c = \prod_i \left(\frac{C_i^{\nu_i}}{C_i^{\nu_i}} \right)$$

$$K_N = \prod_i \left(\frac{N_i^{\nu_i}}{N_i^{\nu_i}} \right)$$

для реальной системы

$$K_f = \prod_i \left(\frac{f_i^{\nu_i}}{f_i^{\nu_i}} \right)$$

$$K_a = \prod_i \left(\frac{a_i^{\nu_i}}{a_i^{\nu_i}} \right)$$

4. Соотношение между константами равновесия:

$$K_p = K_c (RT)^{\sum \nu_i}$$

$$K_p = K_N P_{ос}^{\Delta \nu}$$

$$K_f = K_p \prod_i \left(\frac{\gamma_i^{\nu_i}}{\gamma_i^{\nu_i}} \right)$$

$$K_a = K_c \cdot \prod_i \left(\frac{\gamma_i^{\nu_i}}{\gamma_i^{\nu_i}} \right)$$

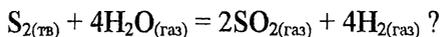
Парциальное давление

газа – давление, которым обладал бы каждый газ в смеси, если бы при той же температуре он один занимал весь объем, который занимает смесь.

Фугитивность – функция концентрации, температуры и давления для реального газа, которая связана с термодинамическими свойствами так, как с этими свойствами для идеальных газов связано давление.

Активность – величина, которая при подстановке ее вместо концентрации в термодинамические функции идеальной системы делает их применимыми для реальной системы.

3. Какие недостатки имеет кинетический вывод закона действующих масс?
4. Что такое число пробегов реакции? Как по-другому называется эта величина?
5. Каково термодинамическое условие химического равновесия?
6. Какие условия должны выполняться для реакции при выводе закона действующих масс термодинамическим методом?
7. Как изменится выражение закона действующих масс, если газы неидеальны?
8. Выведите закон действующих масс термодинамическим путем:
 - а) для случая, когда газы идеальны;
 - б) для случая, когда газы неидеальны.
9. Выведите закон действующих масс методом циклов. Что представляет собой ящик Вант-Гоффа?
10. Выведите математические соотношения, связывающие:
 - а) K_p и K_c ,
 - б) K_f и K_p ,
 - в) K_a и K_c ,
 - г) K_p и K_N .
11. Какие факторы влияют на константы равновесия K_p и K_c , если реагирующую систему рассматривать как идеальную?
12. K'_p есть константа равновесия реакции: $3/2 \text{H}_2 + 1/2 \text{N}_2 = \text{NH}_3$, K''_p – константа равновесия реакции: $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$. Будет ли различие в величинах K'_p и K''_p при одинаковой температуре? Напишите математическое соотношение между K'_p и K''_p ?
13. Для каких реакций константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре?
14. В каком соотношении находятся величины K_p и K_c для реакции:



15. Общее давление в равновесной системе $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})} = \text{NH}_3_{(\text{газ})} + \text{HCl}_{(\text{газ})}$ равно P . Выразите константу равновесия K_p этой реакции через общее давление.
16. Изменится ли и как значение константы равновесия K_p реакции $\text{A} + 2\text{B} = \text{AB}_2$, если общее давление в системе увеличить в 2 раза? Все вещества находятся в системе в идеальном газообразном состоянии.

Ответы:

11. Константы равновесия K_p и K_c зависят только от природы реагирующих веществ и от температуры.
12. Константа равновесия K_p зависит от формы записи уравнения химической реакции. Отсюда $K''_p = (K'_p)^2$
13. Константа равновесия K_p равна равновесному давлению в системе при данной температуре для гетерогенной реакции, в которой образуется единственный газообразный продукт, причем, согласно уравнению реакции, должен образоваться 1 моль этого продукта.
14. $K_p > K_c$, так как $K_p = K_c(RT)^{\nu'_i - \nu_i}$, $\nu'_i = 6; \nu_i = 4$,
 $K_p = K_c(RT)^2$, так как $(RT)^2 > 1$, то $K_p > K_c$.
15. $K_p = \frac{P^2}{4}$.
16. Изменение общего давления не изменит значение K_p .

1.2.7 Примеры решения задач

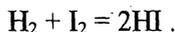


Задача № 1

Константа равновесия реакции образования йодистого водорода $K_c = 1$. Определить состав (в мольных процентах) равновесной реакционной смеси, состоящей изначально из 3 л водорода и 3 л йода.

Решение:

Обозначим через x число литров образовавшегося HI по реакции:



Для этого в реакцию должно вступить по $x/2$ л водорода и йода. Тогда при достижении равновесия каждого из исходных веществ останется по $(3 - x/2)$ литров:

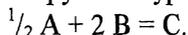
$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}, \quad K_c = \frac{x^2}{(3 - \frac{x}{2})^2} = 1, \quad x = 2,$$

то есть равновесная смесь содержит: 2 л HI, 2 л I₂, 2 л H₂.

Содержание каждого из веществ в равновесной смеси равно 33,3 %.

Задача № 2

Газообразные вещества реагируют по уравнению:



Выразите для этой реакции K_p через равновесное количество вещества C, равное x молей, если для реакции было взято 2 моль A и 1 моль B при общем равновесном давлении P .

Решение:

$$K_p = K_N \cdot P^{\Delta\nu}, \quad K_N = \frac{N_C}{N_A^{1/2} \cdot N_B^2}, \quad K_p = \frac{N_C}{N_A^{1/2} \cdot N_B^2} \cdot P^{\Delta\nu},$$

$$\Delta\nu = 1 - 2 - \frac{1}{2} = -\frac{3}{2}.$$

Чтобы получить x моль вещества C, должно прореагировать $0,5x$ моль вещества A, $2x$ моль вещества B.

Тогда в равновесной смеси останется

$$(2 - 0,5x) \text{ моль вещества } A (n_A),$$

$$(1 - 2x) \text{ моль вещества } B (n_B).$$

Общее число моль газов в системе равно $(3 - 1,5x)$ моль ($n_{\text{общ}}$).

$$N_A = \frac{n_A}{n_{\text{общ}}} = \frac{2 - 0,5x}{3 - 1,5x}; \quad N_B = \frac{n_B}{n_{\text{общ}}} = \frac{1 - 2x}{3 - 1,5x}, \quad N_C = \frac{n_C}{n_{\text{общ}}} = \frac{x}{3 - 1,5x},$$

$$K_p = \frac{x(3-1.5x)^{1/2}(3-1.5x)^2}{(3-1.5x)(2-0.5x)^{1/2}(1-2x)^2} \cdot P^{(-3/2)} = \frac{x(3-1.5x)^{3/2}}{(2-0.5x)^{1/2}(1-2x)^2 P^{3/2}}$$

Ответ: $K_p = \frac{x(3-1.5x)^{3/2}}{(2-0.5x)^{1/2}(1-2x)^2 P^{3/2}}$.

Задача № 3

Константа равновесия реакции отщепления водорода от этилена:



при 1000 К равна $2,03 \cdot 10^3$ Па. Определить среднюю молярную массу равновесной смеси, если исходная смесь содержит по 1 моль ацетилена, водорода и этилена. Общее давление в системе равно $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Решение:

Для определения средней молярной массы необходимо найти состав равновесной смеси и выразить его в мольных долях. Предположим, что число моль водорода в равновесной смеси изменилось по сравнению с исходной смесью на y . Тогда в соответствии с уравнением реакции состав равновесной смеси можно выразить так:

$$n_{C_2H_4} = 1 - y; \quad n_{C_2H_2} = 1 + y; \quad n_{H_2} = 1 + y.$$

Суммарное число моль в равновесной смеси:

$$\sum n = (1 - y) + (1 + y) + (1 + y) = 3 + y.$$

Найдем парциальное давление компонентов смеси:

$$P_{C_2H_4} = \frac{n_{C_2H_4}}{\sum n} \cdot P_{06} = \frac{1 - y}{3 + y} \cdot P_{06},$$

$$P_{C_2H_2} = \frac{n_{C_2H_2}}{\sum n} \cdot P_{06} = \frac{1 + y}{3 + y} \cdot P_{06},$$

$$P_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{\sum n} \cdot P_{06} = \frac{1 + y}{3 + y} \cdot P_{06},$$

$$K_p = \frac{P_{C_2H_2} \cdot P_{H_2}}{P_{C_2H_4}} = \frac{(1+y) \cdot (1+y)}{(3+y) \cdot (1-y)} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 2,03 \cdot 10^3,$$

$$y^2 + 2y + 0,887 = 0.$$

Уравнение имеет 2 решения: $y_1 = -1,336$ и $y_2 = -0,664$. Так как y не может быть меньше -1 , поэтому условию задачи отвечает только значение $y = -0,664$, тогда:

$$n_{C_2H_4} = 1 + 0,664 = 1,664;$$

$$n_{C_2H_2} = 1 - 0,664 = 0,336;$$

$$n_{H_2} = 1 - 0,664 = 0,336$$

В мольных долях: $x_{C_2H_4} = 0,444$; $x_{C_2H_2} = 0,278$; $n_{H_2} = 0,278$.

Среднюю молярную массу вычислим по формуле:

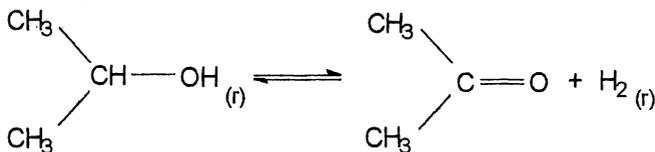
$$M_{cp} = M_{C_2H_4} \cdot x_{C_2H_4} + M_{C_2H_2} \cdot x_{C_2H_2} + M_{H_2} \cdot x_{H_2} =$$

$$= 28 \cdot 0,444 + 26 \cdot 0,278 + 2 \cdot 0,278 = 20,2$$

Ответ: $M_{cp} = 20,2$

Задача № 4

При 200°C константа равновесия реакции дегидрирования изопропилового спирта до ацетона



равна $6,92 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$. Вычислить степень диссоциации изопропилового спирта при 200°C и давлении $9,7 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$, считая, что смесь газов подчиняется законам идеальных газов.

Решение:

Обозначим степень диссоциации изопропилового спирта до ацетона в газовой фазе через α .

Если до реакции число моль изопропилового спирта было n , то в равновесной смеси останется: $n - n\alpha = n(1 - \alpha)$ моль.

В результате в соответствии с уравнением химической реакции должно получиться $n\alpha$ моль ацетона и $n\alpha$ моль водорода.

Суммарное число моль газа в равновесной смеси

$$\Sigma n = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha).$$

Парциальное давление компонентов смеси:

$$P_{C_3H_7OH} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot P, \quad P_{(CH_3)_2CO} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P, \quad P_{H_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} \cdot P.$$

По закону действующих масс:

$$K_p = \frac{P_{(CH_3)_2CO} \cdot P_{H_2}}{P_{C_3H_7OH}}, \quad K_p = \frac{\alpha^2 \cdot (1+\alpha)}{(1+\alpha)^2 \cdot (1-\alpha)} \cdot P = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}.$$

$$\text{Отсюда: } \alpha^2 = \frac{1}{1 + \frac{P}{K_p}} = \frac{1}{1 + \frac{9,7 \cdot 10^4}{6,95 \cdot 10^4}} = 0,415, \quad \alpha = 0,645.$$

Ответ: $\alpha = 0,645$

1.2.8 Задачи для самостоятельного решения



1. Константа равновесия K_p реакции образования метана из оксида углерода (II) и водорода



при 900 К равна $1,25 \cdot 10^{-10}$. Считая, что вещества, участвующие в этой реакции, являются идеальными газами, а числа киломолей CO, H₂, H₂O поддерживаются равными 1, найдите K_c для этой системы.

Ответ: $K_c = 7,0 \cdot 10^{-3}$.

- 2) Константа равновесия реакции образования HI при некоторой температуре $K_c = 1$. Определите состав равновесной реакционной смеси (в мольных процентах), получаемой из исходной смеси:

а) 5 л H₂ и 2 л I₂; б) 2 л H₂ и 5 л I₂.

Ответ: а) $H_2 = 57,1 \%$, $J_2 = 14,3 \%$, $HJ = 28,6 \%$.
 б) $H_2 = 14,3 \%$, $J_2 = 57,1 \%$, $HJ = 28,6 \%$.

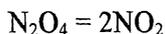
3. При смешении 1 моль вещества A с 1 моль вещества B в результате химической реакции



в равновесной смеси образовалось 0,2 моль вещества AB_2 . Рассчитайте K_p этой реакции при общем давлении 10^5 Па, если все вещества находятся в идеальном газообразном состоянии.

Ответ: $K_p = 1,777 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$.

4. Для реакции



при $T = 328 \text{ К}$ $K_p = 1,38 \cdot 10^5$ Па. Сколько моль N_2O_4 следует поместить в сосуд емкостью 1 м^3 , чтобы при наступлении равновесия концентрация NO_2 в нем была $0,1 \text{ моль/м}^3$?

Ответ: 0,05 моль.

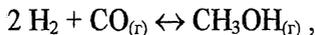
5. Степень диссоциации N_2O_4 на NO_2 при $T = 0^\circ \text{С}$ и $P = 1$ равна 11% . Найдите константу равновесия этой реакции.

Ответ: $K_p = 0,049$.

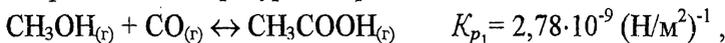
6. Вычислите степень диссоциации NH_3 при 400°С и давлении $10,13 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ и процентное содержание NH_3 в равновесной смеси $N_2 + 3 H_2 \leftrightarrow 2 NH_3$, если константа равновесия реакции $K_p = 78,59 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

Ответ: $\alpha = 0,9255$, $\omega_{NH_3} = 3,86$ мольных процента.

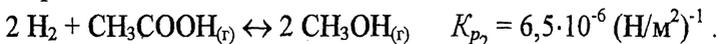
7. Рассчитайте константу равновесия K_{p_x} при 600 К для реакции



если при этой температуре для реакции



а для реакции



Ответ: так как $\Delta G_x = \Delta G_1 + \Delta G_2$, а $\Delta G = -2,303 RT \lg K_p$, то

$$K_{p_x} = K_{p_1} \cdot K_{p_2} = 1,81 \cdot 10^{-14} \text{ Н/м}^2.$$

8. Для реакции



при 930 К $K_p = 1,0$. Смесь, состоящая из 20 об. % CO и 80 об. % H₂O, нагревается до 930 К. Определите равновесный состав смеси.

Ответ: 4% CO, 64% H₂O, 16% CO₂, 16% H₂.

1.3 Влияние внешних факторов на смещение химического равновесия

1.3.1 Принцип Ле-Шателье



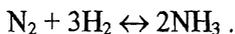
Влияние температуры на смещение равновесия в общем виде было впервые установлено А.Л.Потылицыным (1880). Через несколько лет это влияние в количественной форме было выражено Вант-Гоффом (1883). Немного позже Ле-Шателье (1885), а затем Браун (1886) сформулировали общий принцип, отражающий влияние изменения различных факторов на положение равновесия, принцип смещения равновесий, называемый иначе принципом Ле-Шателье, который можно выразить следующим образом.

Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-нибудь из условий, определяющих положение равновесия, то в системе усилится то из направлений процесса, течение которого ослабляет влияние произведенного воздействия, и положение равновесия сместится в том же направлении.

Учитывая, что истинное равновесие всегда отвечает равенству скоростей прямого и обратного процессов, можно сказать, что смещение равновесия происходит в том случае, когда произведенное воздействие неодинаково влияет на скорости прямого и обратного процессов. Это нарушение равенства скоростей и приводит к смещению равновесия и переходу системы в новое состояние равновесия, при котором скорости опять станут одинаковыми, хо-

тя и будут отличаться от первоначальных. Рассмотрим влияние изменения только двух важнейших факторов, определяющих положение равновесия – температуры и давления.

Возьмем для примера систему, состоящую из азота, водорода и аммиака, находящуюся в равновесии:



Рассмотрим сначала влияние изменения температуры. Как будет смещаться равновесие в этой системе при повышении температуры? Реакция образования аммиака сопровождается выделением теплоты (экзотермическая реакция). При обратной реакции теплота, очевидно, поглощается (эндотермическая реакция). Повышение температуры извне можно осуществить, подводя к системе теплоту. Такое воздействие вызовет усиление того из направлений реакции, которое сопровождается поглощением теплоты, т.е. диссоциацию аммиака. Это смещение равновесия и ослабит влияние оказанного внешнего воздействия. В самом деле, зная теплоемкости азота, водорода и аммиака, можно для какого-нибудь данного количества их смеси известного состава, находящейся в равновесии, рассчитать, какое количество теплоты нужно подвести к этой системе для повышения температуры ее, например, на 100 °С. Однако химическая реакция (в данном случае диссоциация аммиака) поглотит часть введенной теплоты, и в результате то же количество теплоты вызовет повышение температуры не на 100 °С, а соответственно меньшее.

Указанное явление происходит потому, что повышение температуры неодинаково увеличивает скорости обоих направлений процесса. Скорость эндотермического направления возрастает сильнее. Это и вызывает смещение равновесия до состояния, при котором скорости прямой и обратной реакций станут опять равными между собой. Легко видеть, что понижение температуры будет, наоборот, смещать равновесие в сторону образования аммиака.

В общей форме влияние изменения температуры можно выразить таким образом:

Повышение температуры всегда благоприятствует накоплению тех веществ, которые образуются в данной реакции с поглощением теплоты, то есть усиливает эндотермическое направление процесса. Понижение температуры действует в противоположном направлении.

Чем большим тепловым эффектом обладает данный процесс, тем сильнее смещается равновесие с изменением температуры. В процессах же, в которых тепловой эффект мал, равновесие при изменении температуры смещается незначительно.

Рассмотрим влияние изменения давления для той же реакции, выяснив, как будет смещаться равновесие при повышении давления. Повышение давления усилит то из направлений процесса, которое сопровождается уменьшением объема, и это ослабит влияние произведенного воздействия.

Для газовых реакций изменение объема приблизительно можно определить, считая, что объемы одного моля различных газов при одинаковых температуре и давлении одинаковы. В реакции из одного моля азота и трех молей водорода получается два моля аммиака, то есть течение реакции в прямом направлении сопровождается уменьшением объема в два раза (из четырех объемов получается два). Следовательно, обратная реакция сопровождается таким же увеличением объема. Повышение давления при постоянной температуре и постоянных количествах реагирующих веществ можно осуществить, только сжимая систему, то есть уменьшая ее объем. Такое воздействие вызовет усиление в системе того процесса, который сопровождается уменьшением объема, то есть в данном случае образование аммиака. Понижение давления должно, наоборот, способствовать диссоциации аммиака.

Это смещение равновесия и ослабит влияние произведенного воздействия. В самом деле, если газовая смесь находится в условиях, когда к ней применимы законы идеальных газов, то при отсутствии смещения химического равновесия для повышения давления в два раза требовалось бы уменьшить объем тоже в два раза. Однако при образовании аммиака общее число молей газа сокращается,

и поэтому уменьшение объема в два раза приводит к повышению давления не в два раза, а в меньшей степени.

В реакциях, происходящих с участием газообразных веществ, повышение давления смещает равновесие в сторону веществ, содержащих меньшее число молей газов. В общей же форме влияние изменения давления на положение равновесия можно выразить следующим образом:

Повышение давления благоприятствует образованию веществ, занимающих в данных условиях меньший объем, то есть усиливает то из направлений процесса, которое сопровождается уменьшением объема. Понижение давления действует в противоположном направлении.

Чувствительность положения равновесия к изменениям давления оказывается тем большей, чем большим изменением объема сопровождается данный процесс. В процессах же, в которых изменение объема незначительно, равновесие слабо смещается при изменении давления.

Значительные изменения объема могут происходить только в реакциях, в которых участвуют газы, то есть когда хотя бы один из компонентов находится в газообразном состоянии. В процессах же, происходящих в конденсированных фазах, ни один из компонентов реакции не находится в газообразном состоянии и, следовательно, значительных изменений объема происходить не может. Поэтому в таких процессах изменением давления не удастся достичь значительных смещений равновесия, как это часто удается в реакциях с участием газообразных продуктов.

Принцип смещения равновесий охватывает влияние и других факторов. Если равновесие в процессе зависит от внешних электрических, магнитных полей, то изменение их тоже усиливает то из направлений процесса, которое уменьшает влияние производного воздействия. Точно так же влияет и введение дополнительных количеств одного из компонентов реакции, в чем можно убедиться из рассмотрения константы равновесия.

Химическая термодинамика дает метод количественного выражения всех этих влияний.

1.3.2 Уравнение изотермы химической реакции



Химическая термодинамика позволяет предсказать концентрации реагентов в равновесной реакционной смеси и влияние на них изменения внешних условий и предвидеть максимальный выход полезного продукта, что имеет большое практическое значение.

Для вывода соотношения между концентрациями реагентов в равновесной смеси воспользуемся выражением работы (1.10), полученной при синтезе 2 моль аммиака при рассмотрении закона действующих масс методом ящика Вант-Гоффа.

$$A = RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3, \text{A}}^2}{P_{\text{H}_2, \text{A}}^3 P_{\text{N}_2, \text{A}}} - RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3, \text{B}}^2}{P_{\text{H}_2, \text{B}}^3 P_{\text{N}_2, \text{B}}}$$

где P_{A} – равновесные давления, а P_{B} – произвольные давления соответствующих газов.

Поскольку синтез 2 моль аммиака проходил равновесно, $A = A_{\text{max}} = -\Delta G$, значит из (1.10) получим

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3, \text{B}}^2}{P_{\text{H}_2, \text{B}}^3 P_{\text{N}_2, \text{B}}}$$

или в общем виде

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} \quad (1.18)$$

Полученное выражение называется уравнением изотермы химической реакции.

Это уравнение можно вывести и другим путем:

$$(dG)_{P,T} = \sum (\mu_i \nu_i) d\chi; \quad \left(\frac{dG}{d\chi} \right)_{P,T} = \sum \mu_i \nu_i;$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i;$$

$$\begin{aligned}\sum \mu_i \nu_i &= \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \sum \nu_i \ln p_i ; \\ \left(\frac{dG}{d\chi} \right)_{P,T} &= \sum \mu_i^0 \nu_i + RT \sum \nu_i \ln p_i ;\end{aligned}$$

где $\sum \mu_i^0 \nu_i$ — постоянный член.

$$-\frac{\sum \mu_i^0 \nu_i}{RT} = f(T) = \ln K_p, \quad \sum \mu_i^0 \nu_i = -RT \ln K_p$$

$$\left(\frac{dG}{d\chi} \right)_{P,T} = -RT \ln K_p + RT \sum \ln p_i^{\nu_i}.$$

Если массы веществ столь велики, что расход на один пробег в реакции практически не сказывается на массах веществ и их парциальных давлениях, можно заменить дифференциал конечной разностью $\left(\frac{dG}{d\chi} = \frac{\Delta G}{\Delta \chi} \right)$ и при пробеге реакции $\Delta \chi = 1$ получим

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum \ln p_i^{\nu_i},$$

то есть уравнение изотермы химической реакции.

Если парциальные давления всех участников реакции $p_i = 1$ атм, то $RT \prod_i \ln p_i^{\nu_i} = 0$ и $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$, где ΔG^0 — изменение энергии Гиббса при стандартных условиях.

Уравнение изотермы химической реакции показывает связь ΔG с K_p .

Если к веществам, участвующим в реакции, законы идеальных газов неприменимы, то при пользовании уравнением изотермы вместо парциальных давлений компонентов и константы равновесия K_p следует пользоваться их фугитивностями в реакционной смеси и константой равновесия K_f . При пользовании же уравнением изотермы для реакций в неидеальных газах или в неразбавленных растворах вместо концентраций и константы равновесия K_c следует вводить активности и константу равновесия K_a .

При постоянных температуре и давлении или температуре и объеме всякая реакция может происходить самопроизвольно только в направлении убывания соответствующего изотермического потенциала, то есть при $\Delta G < 0$ или $\Delta F < 0$. Уравнение изотермы позволяет рассчитать ΔG или ΔF интересующей нас реакции для заданного состава реакционной смеси и определить, в каком направлении и до какого предела может протекать реакция в данных условиях.

1.3.3 Уравнения изобары и изохоры химической реакции



Влияние температуры на смещение химического равновесия. Уравнения изобары и изохоры устанавливают количественную связь между K_p и температурой. Выведем уравнения изобары и изохоры двумя способами.

1 способ:

$$G = H - T S, \quad dG = - S dT + V dP,$$

$$(dG)_P = - S dT, \quad \frac{dG}{dT} = - S,$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad -\Delta S = \frac{d\Delta G}{dT}.$$

$$\boxed{\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)} \text{ — уравнение Гиббса-Гельмгольца.}$$

В равновесии $\Delta G = 0$, то есть $\Delta H + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right) = 0$

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\frac{\Delta H}{T}, \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \quad -\frac{d(RT \ln K_p)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T}.$$

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}} \text{ — уравнение изобары Вант-Гоффа} \quad (1.19)$$

Это уравнение устанавливает связь между изменением константы равновесия с температурой и тепловым эффектом реакции. Оно

относится к процессам, происходящим при постоянном давлении, и называется **уравнением изобары реакции**.

Для процессов, протекающих при постоянном объеме, можно получить вполне аналогичное уравнение, связывающее изменение константы равновесия с температурой и тепловым эффектом реакции при постоянном объеме, называемое **уравнением изохоры реакции**.

Аналогично:

$$F = U - TS, \quad \Delta F = \Delta U - T \Delta S,$$

$$dF = -S dT - p dV, \quad (dF)_V = -S dT,$$

$$\Delta F = \Delta U + T \left(\frac{d\Delta F}{dT} \right), \Delta F = 0,$$

$$\frac{d\Delta F}{dT} = -\frac{\Delta U}{T}, \quad \Delta F^0 = -RT \ln K_c,$$

$$-\frac{d(RT \ln K_c)}{dT} = -\frac{\Delta U}{T}$$

$$\boxed{\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}} \text{ — уравнение изохоры.} \quad (1.20)$$

Рассмотрим другой вариант вывода этих уравнений.

$$G = H - TS, \quad \Delta G = \Delta H + T \left(\frac{d\Delta G}{dT} \right),$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_i^{v_i},$$

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -\frac{R \cdot dT \ln K_p}{dT} - \frac{RT \cdot d \ln K_p}{dT} + \frac{R \cdot dT \ln \prod_i p_i^{v_i}}{dT} + \frac{RT \cdot d \ln \prod_i p_i^{v_i}}{dT},$$

$RT d \ln \prod_i p_i^{v_i} = 0$, так как $\prod_i p_i^{v_i}$ при данной температуре по-

стоянно, тогда:

$$\frac{d\Delta G}{dT} = -R \ln K_p - \frac{RT \cdot d \ln K_p}{dT} + R \ln \prod_i p_i^{v_i}.$$

Подставляем в уравнение Гиббса-Гельмгольца выражение для ΔG и $\frac{d\Delta G}{dT}$:

$$-RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_i^{v_i} = \Delta H + T(-R \ln K_p - \frac{RT d \ln K_p}{dT} + R \ln \prod_i p_i^{v_i}),$$

$$-RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_i^{v_i} = \Delta H - RT \ln K_p - \frac{RT^2 d \ln K_p}{dT} + RT \ln \prod_i p_i^{v_i}$$

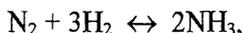
$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}}$$

$$\boxed{\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{\bar{Q}_p}{RT^2}}$$

Вывод изохоры для K_c – аналогичен.

Анализируя эти уравнения, нетрудно убедиться, что они в количественной форме выражают вывод, вытекающий из общего принципа смещения равновесий, что повышение температуры всегда смещает равновесие в направлении эндотермического процесса.

В самом деле, обращаясь, например, к реакции синтеза аммиака



и вспоминая, что при течении ее слева направо теплота выделяется, то есть

$$\Delta H < 0,$$

мы заключаем по уравнению изобары, что для этой реакции

$$\frac{d \ln K_p}{dT} < 0.$$

Это означает, что с повышением температуры $\ln K_p$, а следовательно, и константа равновесия $K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$ уменьшаются, то есть относительное содержание аммиака понижается, и равновесие

смещается влево. Иначе говоря, повышение температуры смещает равновесие в направлении эндотермического процесса.

Уравнения изохоры и изобары реакции характеризуют изменение константы равновесия с температурой. Они определяют эту зависимость в дифференциальной форме. Для практических расчетов равновесия при различных температурах требуется интегрирование этих уравнений.

Принимая в небольшом интервале температур ($T_1 - T_2$) то, что ΔH не зависит от температуры (*первое приближение*), проинтегрируем эти уравнения.

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \quad \ln \left(\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \right) = \frac{\Delta H}{R} \cdot (T_1^{-1} - T_2^{-1})$$

$$\boxed{\ln \left(\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \right) = \frac{\Delta H (T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}} \quad (1.21)$$

Но если надо учесть, что $\Delta H = f(T)$, а $\Delta C_p \neq f(T)$ (*второе приближение*), то:

$$\Delta H = H_2 - H_1,$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \frac{dH_2}{dT} - \frac{dH_1}{dT} = C_{P_2} - C_{P_1} = \Delta C_p, \quad \left(\frac{dH}{dT} \right) = C_p,$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p,$$

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum (v_i C_{P_i})_{\text{прод}} - \sum (v_i C_{P_i})_{\text{уцх}}; \quad \text{— формула Кирхгофа,}$$

$$\int d\Delta H = \int \Delta C_p dT, \quad \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int \Delta C_p dT,$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1) = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p T_2 - \Delta C_p T_1,$$

$$d \ln K = \frac{\Delta H}{RT^2} dT; \quad \text{примем } T = T_2,$$

$$\begin{aligned}
 d \ln K &= \frac{\Delta H_{T_1}}{RT^2} dT + \frac{\Delta C_p}{RT^2} T dT - \frac{\Delta C_p T_1}{RT^2} dT, \\
 \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) &= \frac{\Delta H_{T_1} (T - T_1)}{RTT_1} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \left(\frac{T}{T_1} \right) + \frac{\Delta C_p T_1}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right), \\
 \lg K_2 &= \lg K_1 + \underbrace{\frac{\Delta H_{T_1} (T - T_1)}{2.3 \cdot RTT_1}}_{\text{I приближение}} + \underbrace{\frac{\Delta C_p}{R} \lg \left(\frac{T}{T_1} \right) - \frac{\Delta C_p (T - T_1)}{2.3 \cdot RT}}_{\text{поправка II приближений, учитывающая влияние T на } \Delta H}. \quad (1.22)
 \end{aligned}$$

Если интегрировать в неопределенных пределах:

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT, \quad \text{при } T = T_2,$$

$$d \ln K_p = \frac{\Delta H_{T_1}}{RT^2} dT + \frac{\Delta C_p T}{RT^2} dT - \frac{\Delta C_p T_1}{RT^2} dT,$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{T_1}}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + \frac{\Delta C_p T_1}{RT} + B'.$$

B' может быть определена, если известны K_p при 2-х температурах и известен ΔH хотя бы при одной температуре. С учетом того, что $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$,

$$\frac{-\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta H_{T_1}}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + \frac{\Delta C_p T_1}{RT} + B'.$$

B' можно определить, зная ΔG хотя бы при одной температуре и все C_p , а также ΔG^0_{298} . Кроме того, возможен и другой путь – прямого экспериментального определения ΔG при разных температурах. Этот путь заключается в проведении реакции в электрохимическом элементе и измерении ЭДС этого элемента.

Третье приближение решения уравнения изобары учитывает то, что: $\Delta C_p = f(T)$,

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots,$$

$$\Delta C_p = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \dots,$$

$$\begin{aligned} \ln K_{P_1} &= \ln K_{P_1} + \int \frac{\Delta H_{T_1} + \int \Delta C_p dT}{RT^2} dT = \ln K_{P_1} + \frac{\Delta H_{T_1}(T - T_1)}{RT_1 T} + \int \left[\frac{(\Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2) dT}{RT^2} \right] dT, \\ \ln K_{P_1} &= \ln K_{P_1} + \frac{\Delta H_{T_1}(T - T_1)}{RT_1 T} + \int \frac{[\Delta a_0(T - T_1) + \frac{1}{2} \Delta a_1(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta a_2(T^3 - T_1^3)]}{RT^2} dT, \\ \ln K_{P_1} &= \ln K_{P_1} + \frac{\Delta H_{T_1}(T - T_1)}{RT_1 T} + \int \left[\frac{\Delta a_0}{RT} - \frac{\Delta a_0 T_1}{RT^2} + \frac{\Delta a_1}{2R} - \frac{\Delta a_1 T_1^2}{2RT^2} + \frac{\Delta a_2 T}{3R} - \frac{\Delta a_2 T_1^3}{3RT^2} \right] dT = \\ \ln K_{P_1} &+ \frac{\Delta H_{T_1}(T - T_1)}{RT_1 T} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln \frac{T}{T_1} - \frac{\Delta a_0 T_1(T - T_1)}{RTT_1} + \frac{\Delta a_1(T - T_1)}{2R} - \frac{\Delta a_1 T_1^2(T - T_1)}{2RTT_1} + \\ &+ \frac{\Delta a_2(T^2 - T_1^2)}{6R} - \frac{\Delta a_2 T_1^3(T - T_1)}{3RTT_1}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Пример: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$; $\Delta H_{298}^0 = -24000$ кал/моль

C_p для $\text{CO} = 7$ кал/моль·К

C_p для $\text{H}_2 = 6.75$ кал/моль·К

C_p для $\text{CH}_3\text{OH} = 10.5$ кал/моль·К

$K_{P_{298}} = 4 \cdot 10^{-4}$, $K_{P_{798}} = ?$

1 приближение:

$$\begin{aligned} \lg K_{P_{798}} &= \lg K_{P_{298}} + \Delta H_{T_1}(T_2 - T_1) / 2.3RT_2 T_1 = \\ &= \lg(4 \cdot 10^{-4}) + (-24000 \cdot 500) / (4.57 \cdot 298 \cdot 798) = \\ &= -4 + 0.6 - 10.9 = -14,3 \\ K_{P_{798}} &= 10^{-14,3} \end{aligned}$$

2 приближение:

$$\begin{aligned} \lg K_{P_{798}} &= \lg K_{P_{298}} + \Delta H_{T_1}(T_2 - T_1) / 2.3RT_2 T_1 + \\ &+ (\Delta C_p / 4.57) 2.3 \lg(T_2 / T_1) - \Delta C_p (T_2 - T_1) / 4.57 T_2 \\ \Delta C_p &= \sum \nu_i C_{p_i} = 10.5 - 7 - 2 \cdot 6.75 = -10 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}; \\ \lg K_{P_{798}} &= -4 + 0.6 - 10.9 + (-10 \cdot 2.3 \cdot 0.35) / 4.57 + \\ &10 / 500 \cdot 4.57 \cdot 798 = -14,7 \\ K_{P_{798}} &= 10^{-14,7} \text{ (в первом приближении } K_{P_{798}} = 10^{-14,3}, \text{ то есть различие невелико).} \end{aligned}$$

Блок-схема „Влияние внешних условий на смещение равновесия“

Правило Ле-Шателье — Брауна:

Если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого равновесия, производится какое-либо внешнее воздействие, влияющее на равновесие, то оно сместится в сторону той реакции, которая ослабляет внешнее воздействие

1) Давление

идёт с ↑ объёмов -

↑ P ⇒ ↑ V обратной реакции

идёт с ↓ объёмов -

↑ P ⇒ ↑ V прямой реакции

2) Температура

экзотермическая

↑ T ⇒ ↑ V обратной реакции

эндотермическая

↑ T ⇒ ↑ V прямой реакции

3) Концентрация

↑ C исходных веществ ⇒

↑ V прямой реакции

↑ C продуктов реакции ⇒

↑ V обратной реакции



Повышение давления благоприятствует образованию веществ, занимающих в пространстве в данных условиях меньший объём, т.е. сдвигает то из направлений — ний процесса, которое сопровождается уменьшением объёма.

Повышение температуры всегда благоприятствует накоплению тех веществ, которые образуются в данной реакции с поглощением теплоты, т.е. усиливает эндотермическое направление процесса.

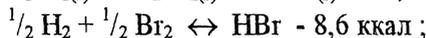
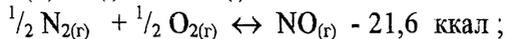
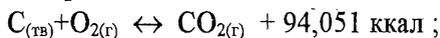
Блок-схема
«Уравнения изобары, изохоры и изотермы
химического равновесия»

1. Изохора	$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$
2. Изотерма	$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i}$
3. Изобара	$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$
Решение уравнения изобары	
1-е приближение	$\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} + \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1}$
2-е приближение	$\lg K_{p_2} = \lg K_{p_1} + \frac{\Delta H_{T_1}(T_2 - T_1)}{2.3 \cdot RT_2 T_1} + \frac{\Delta C_p}{R} \lg \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{\Delta C_p(T_2 - T_1)}{2.3 \cdot RT_2}$

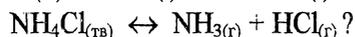
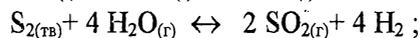
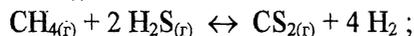
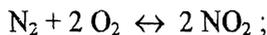
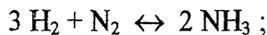
1.3.4 Вопросы для самопроверки



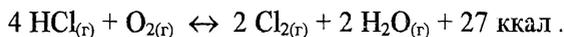
1. Сформулируйте принцип смещения равновесия.
2. Как влияет температура на смещение химического равновесия для следующих реакций:



3. Как влияет давление на смещение равновесия для следующих реакций:



4. В замкнутой системе реакция взаимодействия хлористого водорода с кислородом обратима:



Какое влияние на равновесную концентрацию $[\text{Cl}_2]$ будут оказывать:

- а) увеличение давления,
 - б) увеличение концентрации O_2 ,
 - в) повышение температуры,
 - г) введение катализатора?
5. Вывести уравнение изотермы химической реакции на основании модели ящика Вант-Гоффа. Как по-другому можно вывести уравнение изотермы.
6. Как будет выглядеть уравнение изотермы, если парциальные давления всех участников реакции равны 1? На основании условия равновесия выведите из уравнения $\Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT}$ уравнение изобары, а из уравнения $\Delta F = \Delta U + T \frac{d\Delta F}{dT}$ уравнение изоохры химической реакции.
7. Какое условие для ΔH нужно применить, чтобы получить решения уравнения изобары в первом приближении. Верно ли принятое условие?
8. Как учитывается недостаток первого приближения решение уравнения изобары при его решении во втором приближении?
9. Напишите уравнение изотермы для реакции:
- $$\text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)} = 2\text{HBr}_{(г)} .$$
10. Зависимость $\lg K_p$ некоторой реакции от обратной температуры представляет прямую линию (см. рис. 1.3)
Экзотермическая или эндотермическая это реакция?

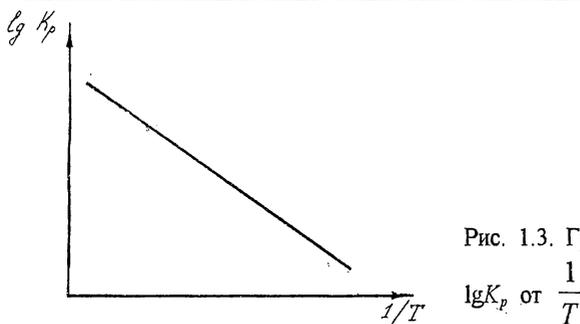
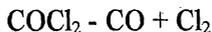


Рис. 1.3. График зависимости

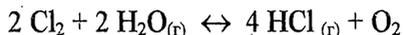
 $\lg K_p$ от $\frac{1}{T}$

11. В какую сторону сместится равновесие в реакции



при добавлении к равновесной системе инертного газа при постоянном общем давлении?

12. Для некоторой химической реакции в газовой фазе при $P, T = \text{const}$ $\Delta G_T > 0$. В каком направлении самопроизвольно протекает эта реакция?
13. Зависимость константы равновесия реакции:

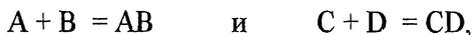


от температуры можно выразить следующим уравнением:

$$\lg K_p = -\frac{6007}{T} + 5,407. \text{ Выделяется или поглощается тепло в этой реакции?}$$

14. Укажите, какие из факторов: температура, давление, присутствие инертного газа, природа реагирующих веществ, парциальные давления взятых для реакции веществ влияют на константу равновесия, если она протекает между веществами в идеальном газообразном состоянии?

15. Сопоставьте равновесный выход продуктов двух химических реакций, протекающих в одинаковых условиях (P и T) в газовой фазе



если ΔG_1° первой реакции равно ΔG_2° второй реакции.

Ответы:

$$10. \Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{P_{\text{HBr}}^2}{P_{\text{H}_2} P_{\text{Br}_2}}.$$

11. Добавление к равновесной системе инертного газа при сохранении общего давления увеличивает число моль.

$$\text{Так как } K_p = P_{\text{об}} \frac{n_{\text{CO}} n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{COCl}_2} \sum n_i};$$

K_p при этом не меняется. Отсюда равновесный выход CO и Cl₂ при добавлении инертного газа увеличивается.

12. Самопроизвольно протекает реакция в обратном направлении.

13. В этой реакции тепло поглощается.

14. Природа реагирующих веществ и температура.

15. Равновесный выход AB меньше равновесного выхода CD.

1.3.5 Примеры решения задач



Задача № 1

Для реакции:

$\text{C}_{(\text{тв})} + 2 \text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow \text{CH}_{4(\text{г})}$ $\Delta H_{298} = -18110$ кал,
 константа равновесия $K_p = 10^2$. Найти K_p при $T = 398$ К. Оценить как изменилась константа равновесия.

Решение:

$$\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_2 T_1}; \quad \lg K_{P_2} = \lg K_{P_1} + \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_2 T_1};$$

$$\lg K_{P_2} = 2 - \frac{18110 \cdot (398 - 298)}{4,57 \cdot 398 \cdot 298} = 2 - 3 = -1; \quad K_{P_2} = 10^{-1};$$

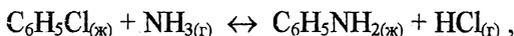
$$\frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{10^2}{10^{-1}} = 10^3, \text{ то есть константа скорости уменьшилась в}$$

1000 раз.

Ответ: $K_{P_2} = 10^{-1}$ константа скорости уменьшилась в 1000 раз.

Задача № 2

Возможен ли термодинамический процесс получения анилина из хлорбензола и аммиака по уравнению



если известны стандартные изменения изобарного потенциала образования веществ, входящих в данную реакцию:

$$\Delta G^0_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_{(\text{г})}} = 198,4 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G^0_{\text{NH}_{3(\text{г})}} = -16,63 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^0_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_{2(\text{г})}} = 153,1 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G^0_{\text{HCl}_{(\text{г})}} = -95,28 \text{ кДж/моль}.$$

Решение:

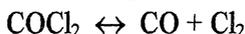
Вычислим стандартное изменение изобарного потенциала реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G^0_{\text{реакции}} &= \sum (n\Delta G^0)_{\text{прод.}} - \sum (n\Delta G^0)_{\text{исх.}} = \\ &= 151,1 - 95,28 + 16,63 - 198,4 = -123,95 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Ответ: процесс возможен.

Задача № 3

Степень диссоциации фосгена по реакции

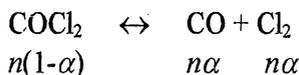


при 600 °С и $1,38 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ равна 0,9. Определить, в каком направлении будет протекать процесс при следующих заданных значениях парциальных давлений компонентов:

Варианты	$P_{\text{COCl}_2}, \text{ н/м}^2$	$P_{\text{CO}}, \text{ н/м}^2$	$P_{\text{Cl}_2}, \text{ н/м}^2$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$
2	$1,048 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$
3	$1,048 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$	$3,039 \cdot 10^5$

Решение:

Определим константу равновесия реакции



$$K_P = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{COCl}_2}}; \quad P_{\text{CO}} = P_{\text{Cl}_2} = \frac{n\alpha}{n(1+\alpha)} P, \quad (\text{так как } P_{\text{гврд}} = N \cdot P_{\text{обм}})$$

$$P_{\text{COCl}_2} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+\alpha)} P.$$

После подстановки и преобразований получим:

$$K_P = \frac{n^2 \cdot \alpha^2 \cdot P^2 \cdot n(1+\alpha)}{n^2(1+\alpha)^2 \cdot n(1-\alpha) \cdot P} = \frac{P\alpha^2}{1-\alpha^2}.$$

Направление процесса определяем по изменению изобарного потенциала ΔG , которое вычисляем по уравнению изотермы химической реакции $\Delta G = 2,303(RT \lg \prod_i p_i^{\nu_i} - \lg K_P)$.

Для варианта 1:

$$\Delta G_1 = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 873 \cdot (\lg \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 3,039 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} - \lg 5,883 \cdot 10^5) = -12,76 \text{ кДж.}$$

В прямом направлении процесс возможен.

Для варианта 2:

$$\Delta G_2 = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 873 \cdot (\lg \frac{2,026 \cdot 10^5 \cdot 3,039 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \lg 5,883 \cdot 10^5) = 0 \text{ кДж.}$$

Система находится в равновесии.

Для варианта 3:

$$\Delta G_3 = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 873 \cdot (\lg \frac{3,039 \cdot 10^5 \cdot 3,039 \cdot 10^5}{1,048 \cdot 10^5} - \lg 5,883 \cdot 10^5) = 2,93 \text{ кДж.}$$

Процесс неосуществим в прямом направлении, но возможен в обратном.

Задача № 4

Давление диссоциации MgCO_3 при 813 К равно $0,996 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$, а при 843 К - $1,786 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Вычислите тепловой эффект реакции разложения магнезита



и рассчитайте, при какой температуре давление диссоциации будет равно $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

Решение:

Из уравнения: $\lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{2,3RT_2T_1}$ определяем ΔH :

$$\Delta H = \frac{2,303 \cdot RT_1T_2 \lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}}}{T_2 - T_1} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 813 \cdot 843 \cdot \lg \frac{1,786 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}}{30} = 111300 \text{ Дж.}$$

Определим T_2 при давлении диссоциации $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{2,303 \cdot RT_1 \lg \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}}}{\Delta H} \quad \text{или} \quad 1 - \frac{813}{T_2} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 813 \cdot \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}}{111300},$$

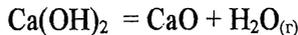
Отсюда $T_2 = 814 \text{ К}$.

Ответ: $\Delta H = 111300 \text{ Дж}$, $T_2 = 814 \text{ К}$.

1.3.6 Задачи для самостоятельного решения



1. Константа равновесия K_p реакции



при 772 К равна $0,4 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а при 807 К — $0,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Считая величину теплового эффекта реакции постоянной в интервале температур от 750 до 810 К , рассчитайте K_p этой реакции при 750 К .

Ответ: $0,250 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

2. Константа диссоциации N_2O_4 по уравнению



при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $0,797 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Определите направление процесса при следующих исходных значениях парциальных давлений компонентов:

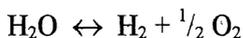
Вариант	$P_{N_2O_4}, \text{Н/М}^2$	$P_{NO_2}, \text{Н/М}^2$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$
2	$4,052 \cdot 10^5$	$1,792 \cdot 10^5$
3	$4,681 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$

Ответ: $\Delta G_1 = 0,643 \text{ кДж}$,

$\Delta G_2 = 0$,

$\Delta G_3 = - 0,715 \text{ кДж}$.

3. Для реакции



при $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/М}^2$ $\alpha = 2,21 \cdot 10^{-4}$. Определите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных парциальных давлений компонентов:

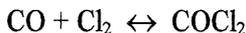
Вариант	$P_{\text{H}_2\text{O}}, \text{Н/М}^2$	$P_{\text{H}_2}, \text{Н/М}^2$	$P_{\text{O}_2}, \text{Н/М}^2$
1	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$	$1,013 \cdot 10^5$
2	$1,013 \cdot 10^4$	$2,026 \cdot 10^2$	$1,280 \cdot 10^{-3}$
3	$1,013 \cdot 10^4$	$1,013 \cdot 10^1$	$1,280 \cdot 10^{-3}$

Ответ: $\Delta G_1 = 190,8 \text{ кДж}$,

$\Delta G_2 = 0$,

$\Delta G_3 = - 44,53 \text{ кДж}$.

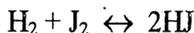
4. При $600 \text{ }^\circ\text{C}$ константа равновесия реакции



равна $K_p = 1,678 \cdot 10^{-6} (\text{Н/М}^2)^{-1}$. Вычислите максимальную работу образования 1 моль COCl_2 при этой температуре и парциальном давлении $0,507 \cdot 10^5 \text{ Н/М}^2$, если CO и Cl_2 взяты при парциальных давлениях соответственно $2,026 \cdot 10^5$ и $3,039 \cdot 10^5 \text{ Н/М}^2$.

Ответ: $5,17 \text{ кДж}$.

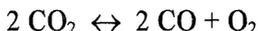
5. Для реакции



при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_p = 80$. Вычислите при этой температуре стандартное изменение изобарного потенциала, если парциальное давление каждого из газов равно $1,013 \cdot 10^5 \text{ Н/М}^2$.

Ответ: $- 20,89 \text{ кДж}$.

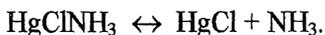
6. Для реакции



$K_p = 4,033 \cdot 10^{-6} \text{ Н/м}^2$ при 1000 К. Вычислите константу равновесия этой реакции при 2000 К, если среднее значение теплового эффекта $Q_p = 561,3 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: $1,91 \cdot 10^{-4} \text{ кН/м}^2$.

7. Давление диссоциации HgClNH_3 равно $4693,2 \text{ Н/м}^2$ при 167°C и $8826,4 \text{ Н/м}^2$ при 185°C . Определите среднее значение теплового эффекта реакции



Ответ: $58,93 \text{ кДж/моль}$.

8. Для реакции



при 523 К $K_p = 1,80 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Чему равна степень диссоциации PCl_5 при этой температуре и общем давлении в системе $1,80 \cdot 10^5 \text{ Па}$

Ответ: $\alpha = 0,71$.

1.4 Химическое сродство и термодинамический расчет химических равновесий

1.4.1 Понятие о химическом сродстве



Этим не вполне удачным, но общепринятым термином выражают способность данных веществ вступать в химическое взаимодействие между собой. До развития учения о химических равновесиях были попытки применить в качестве меры химического сродства тепловой эффект реакции. Считали, что чем больше выделяется теплоты, тем больше сродство между веществами. Такая точка зрения приводила к выводу, что самопроизвольно могут протекать только реакции, сопровождающиеся выделением теплоты (принцип Бертолле, 1867). Но, как указывал еще в 1875 г. Д.И. Менделеев, существование реакций, сопровождающихся по-

глошением теплоты, прямо опровергает это положение. Очевидно, что любая обратимая реакция в зависимости от концентрации реагирующих веществ может совершаться как в прямом, так и в противоположном направлениях. Л.А.Потылицын в ряде работ доказал ошибочность принципа Берглю в общем случае и применимость его лишь при $T = 0$.

Применение термодинамического метода к исследованию этого вопроса в работах Горстмана (1873), Гиббса (1876), Л.А.Потылицына (1874), Вант-Гоффа (1883) и ряда других ученых показало, что возможность самопроизвольного течения химической реакции зависит как от ее теплового эффекта, так и от изменения энтропии и соответственно от концентраций реагирующих веществ.

Общие условия возможности самопроизвольного течения процессов и уравнение изотермы химической реакции позволяют теперь определить, как эта возможность для той или другой данной реакции зависит от соотношения концентраций реагирующих веществ.

Можно сопоставить различные химические реакции по их способности к самопроизвольному протеканию. Такое сопоставление возможно для условий, когда все вещества, участвующие в реакции, находятся в стандартных состояниях, то есть когда активности каждого из них равны единице или когда парциальные давления каждого компонента равны 1 атм.

В этом случае $\ln \prod_i p_i^{v_i}$ уравнения изотермы обращается в нуль, и уравнение принимает вид:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Значения ΔG , относящиеся к этим условиям, отличают верхним индексом «°».

Для общего случая (не только идеальных газов), пользуясь вместо давлений fugитивностями или активностями, можно получить аналогичное соотношение, содержащее K_f или K_a вместо K_p :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a.$$

Следует подчеркнуть, что не общее давление в системе должно быть равно 1 атм., а парциальные давления каждого из компонентов реакции. Общее давление при этом в различных реакциях может быть неодинаково.

Принимая для сопоставления различных реакций условие, что концентрации каждого из компонентов реакции (или в общем случае их активности) равны единице, можно получить соотношение

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c.$$

Возможность самопроизвольного течения реакции характеризуется уменьшением энергии Гиббса. Для изотермических процессов

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ},$$

то есть ΔG определяется двумя составляющими – тепловым эффектом ΔH и энтропийным членом $T\Delta S$.

Течению реакции в прямом направлении благоприятствуют большие отрицательные значения ΔH (то есть значительное выделение энергии) и большие положительные значения ΔS (то есть возрастание энтропии). Для многих не слишком сложных реакций первый фактор (энергетический) отражает обычное повышение устойчивости системы при уменьшении запаса ее внутренней энергии, проявляющееся в тенденции к большей агрегации вещества, укрупнению частиц и прочее, второй же фактор (энтропийный) отражает тенденцию к усилению различных процессов диссоциации на более простые частицы, происходящих под действием теплового движения частиц.

В состояниях, не слишком далеких от равновесного, оба эти фактора действуют обычно в противоположных направлениях, и общее течение реакции определяется влиянием преобладающего фактора, пока не будет достигнуто состояние, при котором их влияния становятся равными по величине, что отвечает состоянию равновесия. Тепловой эффект обычно слабее зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции, поэтому достижение равновесия определяется преимущественно концентрационной зависимостью энтропии. Изменение энтропии входит в уравнение в виде произведения $T\Delta S$, поэтому при прочих равных условиях

повышение температуры усиливает влияние, оказываемое изменением энтропии. Для стандартного состояния всех веществ, участвующих в реакции, рассматриваемое уравнение принимает вид:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ.$$

1.4.2 Расчет ΔG и его применение для определения возможности протекания процесса



Возможность определить равновесие в интересующей нас химической реакции чисто расчетным путем, не прибегая к дорогостоящим и длительным экспериментам, в большом числе случаев является очень ценным достижением современной химической термодинамики. Это избавляет от поисков катализаторов в тех случаях, когда расчет показывает, что положение равновесия неблагоприятно для проведения реакции в данных условиях, и позволяет определить условия, в которых реакция может протекать с нужным результатом.

Ряд важнейших производств современной промышленности основан на результатах таких расчетов. Достаточно напомнить хотя бы производства синтеза аммиака и метанола. Теория металлургических процессов основана на применении термодинамических расчетов к процессам получения металлов из руд. Результаты расчетов содействовали развитию новейших тонких методов химической переработки нефтепродуктов, производства синтетического каучука и многих других производств.

Мы уже рассмотрели общие уравнения, использование которых открывает широкие возможности расчета многих производственных процессов. Теперь следует познакомиться с тем, как эти уравнения применяются при практических расчетах. Константы равновесия определяются большей частью путем расчета одного из изотермических потенциалов (обычно – энергии Гиббса). При расчетах изотермических потенциалов оказалось целесообразным расчленить задачу на две части:

1. определить изменение потенциала (а следовательно, и константу равновесия) в данной реакции для каких-то условий, принятых за стандартные;
2. пересчитать полученные значения для интересующих нас условий.

Для характеристики равновесия в реакциях, протекающих при постоянных температуре и давлении, в качестве стандартных обычно принимают состояния, когда парциальные давления (или fugитивности) каждого газообразного компонента равны 1 атм., а конденсированные вещества (жидкости и твердые тела) в чистом состоянии находятся под давлением 1 атм. и активности каждого компонента равны единице.

В этих условиях уравнения изотермы реакции принимают вид:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p, \quad \Delta F^{\circ} = -RT \ln K_c.$$

Эти уравнения связывают константу равновесия непосредственно с изменением соответствующего изотермического потенциала. Выведенные соотношения применимы для любой температуры. В качестве стандартной принимают обычно температуру 25 °С, то есть 298,160 К.

С помощью уравнения изотермы

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i}$$

можно судить о возможности протекания реакции в данных условиях, исходя из общего термодинамического принципа самопроизвольного процесса $\Delta G < 0$. Тогда, если $RT \ln \prod_i p_i^{\nu_i} < RT \ln K_p$

или $\prod_i p_i^{\nu_i} < K_p$ – процесс самопроизволен. При $\ln \prod_i p_i^{\nu_i} = \ln K_p$,

$\Delta G = 0$ – наступило равновесие. При $\prod_i p_i^{\nu_i} > K_p$, $\Delta G > 0$ – прямая реакция не идет, возможна обратная реакция.

Для сопоставления разных химических реакций по их способности к самопроизвольному протеканию в равных условиях поль-

зуются стандартной энергией Гиббса ΔG° ($T = 298 \text{ K}$, p_i каждого компонента равны 1 атм.), связанной с K_p уравнением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p.$$

Зная, ΔG° реакции и K_p , можно определить не только возможность, но и полноту протекания химической реакции: при больших отрицательных значениях ΔG , K_p велика, выход продуктов реакции тоже велик.

Для расчета ΔG реакции можно пользоваться ΔG° образования веществ, значения которых приведены в таблицах¹. $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ — это изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль сложного вещества из простых при $p_i = 1$, $T = 298 \text{ K}$.

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum(\nu_i \Delta G_{\text{обр}})_{\text{кон}} - \sum(\nu_i \Delta G_{\text{обр}})_{\text{нач}}. \quad (1.24)$$

Рассмотрим для примера реакцию получения кристаллического сульфата алюминия из α -корунда и газообразного триоксида серы при 25°C (все в стандартных состояниях):



Пользуясь значениями $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ (в ккал/моль) Al_2O_3 (-378,2), SO_3 (-88,7) и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (-741,0), определим ΔG° реакции по уравнению (1.24):

$$\Delta G^\circ = -741,0 - (-378,2 - 3 \cdot 88,7) = -96,7 \text{ ккал/моль}.$$

¹ Табличные значения $\Delta G_{\text{обр}, 298}$, содержащиеся в справочных изданиях, относятся к стандартным условиям и поэтому применимы непосредственно лишь к реакциям, в которых каждый компонент находится в виде отдельной (чистой) фазы, или в которых к присутствующим смешанным фазам (газообразным, жидким или твердым) применимы законы простейших растворов. В противном же случае необходимо проводить расчеты, пользуясь активностями вместо аналитических концентраций что сильно ограничивает возможность проведения таких расчетов при практической работе.

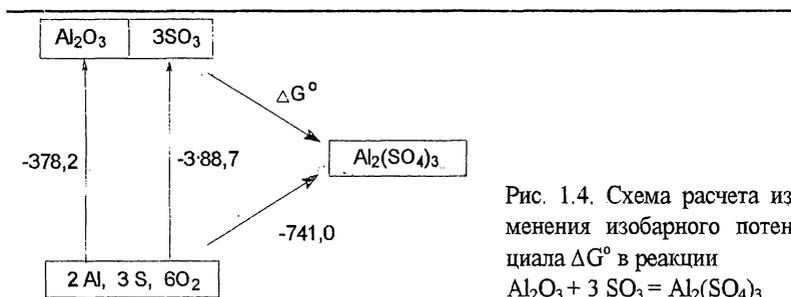
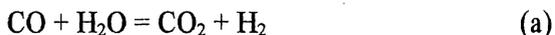


Рис. 1.4. Схема расчета изменения изобарного потенциала ΔG° в реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

На рис. 1.4 показана схема произведенного расчета. Таким образом, зная $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ для всех веществ, участвующих в реакции, действительно можно рассчитать ΔG° самой реакции и, следовательно, ее константу равновесия. Вместо накопления данных, характеризующих ΔG° в различных химических реакциях, целесообразно определять $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ разных химических соединений. Такой путь дает возможность, зная $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$, например, для тысячи различных соединений, рассчитывать K_p для многих тысяч различных реакций, протекающих между этими веществами.

Гиббсову энергию образования можно определять для любых состояний веществ и при любых условиях их существования. Простые вещества берутся в стандартном состоянии в форме, наиболее устойчивой для данного элемента в этих условиях. Потенциал образования, относящийся к этим условиям, будем обозначать $\Delta G_{\text{обр},298}^\circ$ и относить к одному моль соединения.

Косвенные расчеты изменения энергии Гиббса и константы равновесия. Когда $\Delta G_{\text{обр}}^\circ$ каких-нибудь компонентов интересующей нас реакции неизвестны, то изменение ΔG° в данной реакции можно рассчитать, если известны ΔG° для каких-нибудь реакций, из уравнений которых путем суммирования или вычитания (после умножения на соответствующие множители) можно получить уравнение интересующей нас реакции. Например, для реакции



ΔG°_a можно определить по значениям $\Delta G^\circ_б$ и $\Delta G^\circ_в$ для реакций:



Уравнение (а) равно половине разности между уравнениями (б) и (в). То же должно быть справедливым и для ΔG° этих реакций:

$$\Delta G^\circ_a = 1/2 \cdot (\Delta G^\circ_б - \Delta G^\circ_в).$$

Это соотношение дает возможность установить непосредственную связь между константами равновесия рассматриваемых реакций. Подставляя вместо ΔG° их выражения через константы равновесия, получаем:

$$RT \ln K_{p,a} = 1/2 \cdot (RT \ln K_{p,б} - RT \ln K_{p,в}),$$

откуда

$$K_{p,a} = \sqrt{\frac{K_{p,б}}{K_{p,в}}}.$$

1.4.3 Тепловой закон и химическое равновесие



Как мы видели выше, для того, чтобы рассчитать значение константы равновесия при любой заданной температуре, помимо термодинамических данных необходимо знать величину константы равновесия хотя бы при какой-нибудь одной температуре, что требует экспериментального изучения равновесия. Поэтому на основе только первого и второго законов термодинамики без экспериментального исследования равновесия задачу расчета химического равновесия в общем виде решить нельзя.

Однако такая возможность открывается, если первый и второй законы термодинамики дополнить так называемым тепловым законом, который иногда называют третьим законом термодинамики. Последнее название не совсем обосновано, так как тепло-

вой закон по общности значительно уступает первому и второму законам термодинамики.

Если отложить на графике значения ΔH и ΔG различных процессов как функции абсолютной температуры T , то оказывается, что с уменьшением температуры кривые $\Delta H = f(T)$ и $\Delta G = f(T)$, отвечающие одному и тому же процессу, сближаются (сплошные кривые на рис. 1.5). Нернст в 1906 г. высказал предположение, что кривые $\Delta H = f(T)$ и $\Delta G = f(T)$ при $T \rightarrow 0$ соприкасаются и имеют общую касательную, параллельную оси абсцисс.

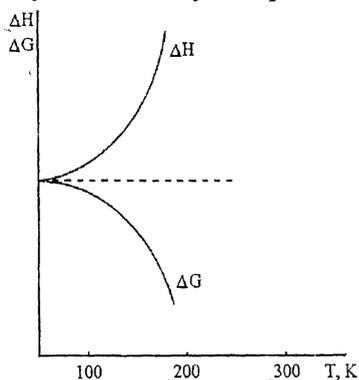


Рис. 1.5. Зависимость ΔH и ΔG от температуры

Математически это запишется так

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = 0. \quad (1.25)$$

Согласно полученному ранее соотношению

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S. \quad (1.26)$$

Записав это уравнение для двух состояний системы, между которыми осуществляется рассматриваемый процесс, и почленно вычтя их одно из другого, получим

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P = -\Delta S. \quad (1.27)$$

Сравнивая это соотношение с (1.25), видим, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0. \quad (1.28)$$

Поскольку вблизи абсолютного нуля практически все вещества находятся в конденсированном состоянии, постольку соотношения (1.25) и (1.28) относятся к *конденсированным системам*. Эти соотношения представляют собой первоначальную форму *теплого закона* (или *тепловой теоремы*) Нернста.

Основным выводом из теплового закона является то, что, согласно (1.28), *процессы в конденсированных системах при $T \rightarrow 0$ протекают без изменения энтропии системы*.

Уравнение, аналогичное (1.28), можно получить и для изменения теплоемкости при реакции. Согласно закону Кирхгофа

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \Delta C_P.$$

Сравнивая это уравнение с (1.25), видим, что

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_P = 0.$$

Следовательно, при $T \rightarrow 0$ *теплоемкость конденсированной системы при реакции не изменяется*.

Так как, согласно (1.25), кривые $\Delta H = f(T)$ и $\Delta G = f(T)$, при $T \rightarrow 0$ имеют общую касательную, параллельную оси абсцисс, то они не просто соединяются при $T = 0$, а идут слитно уже на каком-то температурном интервале вблизи абсолютного нуля. Насколько велик этот интервал, термодинамика ответить не может. Для большинства химических и электрохимических реакций в конденсированных системах этот интервал не превышает нескольких десятков градусов. В противоположность этому для механических и радиоактивных процессов кривые $\Delta H = f(T)$ и $\Delta G = f(T)$ идут слитно практически на всем интервале температур.

Вполне понятно, что тепловой закон и все вытекающие из него положения полностью применимы и к реакциям, протекающим в стандартных условиях. В этом случае величины ΔH и ΔG , как уже

отмечалось, должны быть снабжены индексом «⁰», а значения теплоемкостей участников процесса должны быть также определены для стандартных состояний этих веществ. При условиях, значительно отличающихся от стандартных, разница между ΔH и ΔH^0 , ΔG и ΔG^0 становится весьма существенной.

На основе теплового закона можно получить для конденсированных систем уравнение $\Delta G = f(T)$, включающее только термодимически определяемые величины, что дает возможность рассчитывать равновесия на основе только термодимических данных.

В общем виде выражение $\Delta G = f(T)$ можно получить, интегрируя уравнение Гиббса-Гельмгольца. Для этого в уравнение необходимо подставить значение ΔH как функцию T , полученное при интегрировании уравнения Кирхгофа. Для конденсированных систем уравнение необходимо несколько преобразовать.

Легко видеть, что выражение для ΔH как функции T не должно содержать члена $\frac{\Delta c'}{T}$, так как при $T \rightarrow 0$ этот член, а следовательно и, ΔH стремится к бесконечности, что является абсурдным. Поэтому зависимость теплоемкости конденсированных веществ от температуры в области низких температур следует описывать уравнениями типа $c_p = a + bT + cT^2 + \dots$, а уравнения типа $c_p = a + bT + \frac{\Delta c'}{T^2} + \dots$ неприменимы. В дальнейшем ограничимся в уравнениях для теплоемкости тремя членами. Таким образом, в выражении

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 + \frac{1}{4}\Delta dT^4 - \Delta c'T^{-1} \quad (1.30)$$

для ΔH будут отсутствовать два последних члена. Наложим теперь на уравнение (1.30) ограничение, вытекающее из теплового закона (1.25). Для этого продифференцируем (1.30) (без двух последних членов) по T . При этом условимся все величины, относящиеся к конденсированному состоянию, снабжать верхним индексом « k »

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)^k}{\partial T} \right]_p = \Delta a^k + \Delta b^k T + \Delta c^k T^2. \quad (1.31)$$

Согласно тепловому закону (1.25), при $T \rightarrow 0$ правая часть этого уравнения должна обращаться в нуль, что возможно только при условии

$$\Delta a^k = 0. \quad (1.32)$$

Таким образом, выражение для $\Delta H = f(T)$ для конденсированных систем принимает вид

$$\Delta H^k = \Delta H_0^k + \frac{1}{2} \Delta b^k T^2 + \frac{1}{3} \Delta c^k T^3. \quad (1.33)$$

Прежде чем получить уравнение $\Delta G = f(T)$, преобразуем известное уравнение Гиббса-Гельмгольца $\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$ к виду, удобному для интегрирования.

Подставим теперь полученное выражение $\Delta H^k = f(T)$ в уравнение Гиббса-Гельмгольца и проинтегрируем его

$$\frac{\Delta G^k}{T} = \frac{\Delta H_0^k}{T} - \frac{1}{2} \Delta b^k T - \frac{1}{6} \Delta c^k T^2 + J^k, \quad (1.34)$$

где J^k – константа интегрирования.

Отсюда

$$\Delta G^k = \Delta H_0^k - \frac{1}{2} \Delta b^k T^2 - \frac{1}{6} \Delta c^k T^3 + J^k T \quad (1.34)$$

Дифференцируя это выражение по T и приравнявая, согласно (1.25) при $T \rightarrow 0$ производную нулю, получим

$$J^k = 0. \quad (1.36)$$

Таким образом, выражение $\Delta G = f(T)$ для конденсированных систем имеет вид

$$\Delta G^k = \Delta H_0^k - \frac{1}{2} \Delta b^k T^2 - \frac{1}{6} \Delta c^k T^3. \quad (1.37)$$

Сравнивая это выражение с аналогичным выражением для ΔH^k (1.33), видим, что кривые $\Delta H^k = f(T)$ и $\Delta G^k = f(T)$ с ростом температуры расходятся, причем, если $\Delta c^k = 0$, то кривые идут симметрично.

Если требуется рассчитать величину ΔG^0 для конденсированной системы, то в выражение (1.37) необходимо подставить величины ΔH_0^k , Δb^k , Δc^k , определенные для реакции в стандартных условиях.

В полученное уравнение (1.37) входят только такие величины, которые можно определить путем калориметрических измерений. Таким образом, тепловой закон в сформулированном выше виде (формулировка Нернста) позволяет проводить расчет равновесий на основе одних калориметрических данных, но только для конденсированных систем.

Для газов тепловой закон непосредственно не применим, поэтому получить такие простые выражения для $\Delta G = f(T)$ в случае реакций между газообразными веществами не представляется возможным. Нернстом был предложен обходной путь, основанный на использовании цикла. Превращение исходных газообразных веществ в газообразные продукты реакции проводится, согласно Нернсту, двумя путями. Первый путь включает равновесную конденсацию исходных веществ, превращение их в продукты реакции в конденсированном состоянии и затем равновесную возгонку полученных продуктов реакции. ΔG всех этих процессов можно считать. Второй путь заключается в непосредственной реакции между газообразными веществами. Согласно свойству цикла, ΔG второго пути равно сумме ΔG всех процессов первого пути. Метод Нернста является довольно сложным и в последнее время мало применяется. Ему предпочитают более простой и точный метод расчета равновесий с помощью абсолютных энтропий участников реакции.

Этот метод основан на использовании зависимости между изменениями изобарного потенциала, энтальпии, энтропии при рассматриваемом процессе. Согласно определению, изобарный потенциал равен

$$G = H - TS. \quad (1.38)$$

Записав это уравнение для двух состояний системы – до процесса и после процесса при постоянном значении T и вычтя почленно первое уравнение из второго, получим

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T, \quad (1.39)$$

где ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T означают соответственно изменение изобарного потенциала, энтальпии и энтропии при рассматриваемом процессе.

Если рассматриваемым процессом является изучаемая реакция в стандартных условиях, то выражение (1.39) принимает вид

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ. \quad (1.40)$$

Из уравнений (1.39) и (1.40) видно, что изменение изобарного потенциала в рассматриваемом процессе можно определить, если известны изменения энтальпии и энтропии в том же процессе. Изменение энтальпии, как отмечалось выше, определяется из термодимических данных. Изменение же энтропии можно рассчитать, если известны абсолютные значения энтропии всех участников процесса в данном состоянии.

1.4.4 Расчет равновесия по абсолютным энтропиям



Для расчета равновесия по абсолютным энтропиям используется уравнение

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T\Delta S_T^\circ.$$

Напомним, что индекс « $^\circ$ » у ΔH иногда не пишется, так как теплота реакции мало зависит от давления. Индекс « T » означает, что данное изменение соответствующих величин относится к заданной температуре T .

Входящая в это выражение величина ΔH_T^0 (теплота реакции при постоянном давлении при температуре T) вычисляется, как указывалось выше, по интегральному уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT. \quad (1.41)$$

Величина ΔH_{298}^0 определяется по табличным значениям теплот образования участников реакции или каким-либо другим методом.

Наличие табличных значений стандартных энтропий позволяет подойти к вычислению входящей в уравнение величины ΔS_T^0 так же, как к вычислению ΔH_T^0 . Запишем выражение $d\Delta S$ для реакции в стандартных условиях

$$d\Delta S^0 = \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (1.42)$$

Интегрируя это уравнение в пределах от $T_1 = 298 \text{ K}$ до $T_2 = T$, получим

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT. \quad (1.43)$$

Величина ΔS_{298}^0 представляет собой изменение энтропии при реакции в стандартных условиях при 298 K. Эту величину можно легко определить с помощью табличных значений стандартных энтропий участников реакции по уравнению

$$\Delta S_{298}^0 = \sum (v_i S_{298,i}^0)_{\text{прод}} - \sum (v_i S_{298,i}^0)_{\text{исх}}. \quad (1.44)$$

Таким образом, величины ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 находятся с помощью таблиц стандартных величин. Подставим теперь значения ΔH_T^0 и ΔS_T^0 по уравнениям (1.41) и (1.43) в основное уравнение (1.40)

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (1.45)$$

Заменяя величину ΔG_T^0 ее значением по изотерме и поделив обе части уравнения на $-T$, получим

$$R \ln K_a = \Delta S_{298}^0 - \frac{\Delta H_{298}^0}{T} + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta c_p dT. \quad (1.46)$$

Полученное уравнение (1.46) уже можно использовать для вычисления константы равновесия при заданной температуре. Для этого следует в него подставить для данной конкретной реакции определенное с помощью таблиц выражение Δc_p как функцию T и вычислить два последних интеграла. Однако это является довольно кропотливой операцией, и поэтому на практике предпочитают пользоваться методом, предложенным Темкиным и Шварцманом.

Метод Темкина и Шварцмана заключается в следующем. Значения $\Delta c_p = f(T)$ в общем виде подставляют в подинтегральное выражение двух последних интегралов уравнения (1.46) и проводят интегрирование. Затем объединяют все члены, зависящие только от температуры (их называют коэффициентами уравнения Темкина и Шварцмана). Значения этих коэффициентов для различных температур вычислены и сведены в таблицы. Применение этих таблиц позволяет проводить точный расчет с небольшой затратой времени.

Рассмотрим вывод расчетного уравнения по методу Темкина и Шварцмана. Как уже указывалось, зависимость $\Delta c_p = f(T)$ в общем виде описывается эмпирическим уравнением

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta c'T^{-2}.$$

Подставим значение $\Delta c_p = f(T)$ в подинтегральное выражение двух последних интегралов уравнения (1.46) и вычислим их (при этом для сокращения вычислений член с T^3 опустим).

$$\begin{aligned} \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT - \frac{1}{T} \int_{298}^T \Delta c_p dT &= \int_{298}^T \left(\frac{\Delta a}{T} + \Delta b + \Delta cT + \Delta dT^2 + \Delta c'T^{-3} \right) dT - \\ &- \frac{1}{T} \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 + \Delta c'T^{-2}) dT = \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \Delta c \left(\frac{T^2}{2} - \frac{298^2}{2} \right) - \\ &- \Delta c' \left(\frac{1}{2T^2} - \frac{1}{2 \cdot 298^2} \right) - \Delta a \left(1 - \frac{298}{T} \right) - \Delta b \left(\frac{T}{2} - \frac{298^2}{2T} \right) - \Delta c \left(\frac{T^2}{3} - \frac{298^3}{3T} \right) - \Delta c' \left(\frac{1}{298T} - \frac{1}{T^2} \right). \end{aligned}$$

Объединяя члены, содержащие Δa , Δb и т. д., и приводя подобные, получим:

$$\Delta a \left[\ln \frac{T}{298} - 1 + \frac{298}{T} \right] + \Delta b \left[\frac{T}{2} + \frac{298^2}{2T} - 298 \right] + \Delta c \left[\frac{T^2}{6} + \frac{298^3}{3T} - \frac{298^2}{2} \right] + \Delta c' \left[\frac{T^{-2}}{2} + \frac{298^{-1}}{T} - \frac{298^{-2}}{2} \right]$$

Обозначим величины в квадратных скобках при Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ соответственно через M_0 , M_1 , M_2 и M_2' (индекс при M равен показателю степени, при температуре в уравнении $\Delta c_p = f(T)$). Таким образом,

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} - 1 + \frac{298}{T}. \quad (1.47)$$

В структуре коэффициентов M_1 , M_2 и M_2' легко усмотреть общую закономерность и записать общую формулу для всех коэффициентов, включая и коэффициент M_3 , отвечающий опущенному ранее в выражении $\Delta c_p = f(T)$ члену с T^3

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298^n}{n}, \quad (1.48)$$

где $n = 1, 2, 3$ или -2 .

Коэффициенты M_0 и M_n являются функциями только температуры. Их значения вычислены для различных температур (обычно с интервалом в 50 или 100 градусов) и сведены в таблицы.

Подставляя найденные значения интегралов в уравнение (1.46) и переходя к десятичным логарифмам, получим окончательное уравнение для вычисления константы равновесия по методу Темкина и Шварцмана

$$\lg K_a = \frac{\Delta S_{298}^0}{2,303R} - \frac{\Delta H_{298}^0}{2,303RT} + \frac{1}{2,303R} [M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_3 \Delta d + M_2' \Delta c'] \quad (1.49)$$

Если ΔS_{298}^0 и ΔH_{298}^0 , а также теплоемкости выражены в Дж, то $2,303R = 19,14$ Дж/град·моль, а если в кал, то 4,576 кал/град·моль. При расчете по уравнению (1.49) необходимо иметь в виду, что стандартные энтропии приводятся в справочниках в Дж/град·моль или в кал/град·моль, а энтальпии образования в

кДж/моль или в ккал/моль. Поэтому вычисленную величину ΔH°_{298} при ее подстановке в (1.49) следует умножить на 1000.

Полученное уравнение (1.49) широко используется для расчета констант равновесия реакций между веществами, для которых имеются стандартные данные. Если требуется определить ΔG°_T реакции, то обе части уравнения (1.49) следует умножить на $2,303 RT$.

Таким образом, чтобы рассчитать константу равновесия или величину ΔG°_T при заданной температуре T для какой-либо реакции, необходимо знать:

1. Стандартные энтропии всех участников реакции при 298 K (для вычисления по (1.44) величины ΔS°_{298} реакции).
2. Стандартные энтальпии образования всех участников реакции при 298 K (для вычисления величины ΔH°_{298} реакции).
3. Коэффициенты a, b, c и d или a, b и c' в уравнении зависимости теплоемкости от температуры всех участников реакции в интервале температур от 298 K до T (для вычисления величин $\Delta a, \Delta b, \dots$).
4. Коэффициенты M_0, M_1, M_2, M_3 и M_2 для данной температуры T .

Если можно пренебречь изменением теплоемкости при реакции, то есть считать, что $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \Delta d = \Delta c' = 0$, уравнение (1.49) принимает вид

$$\lg K_a = \frac{\Delta S^{\circ}_{298}}{2,303R} - \frac{\Delta H^{\circ}_{298}}{2,303RT} \tag{1.50}$$

Условие $\Delta c_p = 0$ означает, что изменение энтальпии и энтропии реакции не зависят от температуры, то есть, что $\Delta H^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_{298}$ и $\Delta S^{\circ}_T = \Delta S^{\circ}_{298}$. Как было показано ранее, условию независимости теплоты реакции от температуры отвечает уравнение изобары, в котором $\Delta H^{\circ} = \Delta H^{\circ}_{298}$. Поэтому вычисление $(K_a)_{298}$ и последующий пересчет на заданную температуру эквивалентен непо-

средственному расчету K_a при заданной температуре по уравнению (1.50). Последний способ предпочтительнее, так как включает меньшее число операций.

1.4.5 Вопросы для самопроверки



1. Сформулируйте III начало термодинамики.
2. Как рассчитать ΔG и константу равновесия, основываясь на III начале термодинамики?
3. Сформулируйте тепловую теорему Нернста. Запишите ее формулировку математически.
4. Почему III постулат термодинамики не может быть использован для различных смесей и неидеальных кристаллов?
5. Сформулируйте следствия из теоремы Нернста.
6. Объясните, почему недостижим абсолютный нуль температуры.
7. Какие несоответствия с тепловой теоремой Нернста имеются на рис. 1.6(а,б).
8. На рис. 1.7 выполнена иллюстрация равенства

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) = 0,$$

но оно не соответствует тепловой теореме Нернста. Какое условие не учтено? Почему не может быть такого соотношения между кривыми?

Ответы:

7. Рис. 1.6а – у кривой $\Delta G = \Delta G(T)$ и $\Delta H = \Delta H(T)$ нет общей касательной при абсолютном нуле температур.

Рис. 1.6б – общая касательная для кривых $\Delta G = \Delta G(T)$ и $\Delta H = \Delta H(T)$ не параллельна оси температур.

8. Так как $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, а при абсолютном нуле $T \Delta S = 0$, то в точке $T = 0$, $\Delta G^\circ = \Delta H_0$, то есть кривые должны выходить из общей точки и иметь одну касательную.

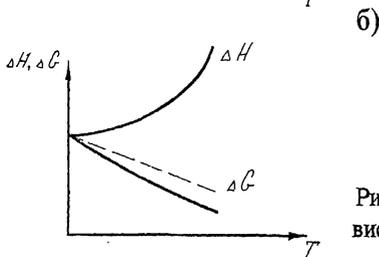
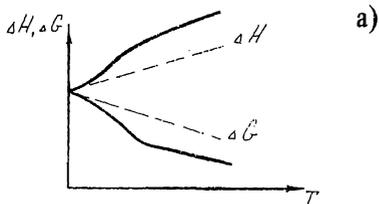


Рис. 1.6. Кривые изменения ΔH и ΔG в зависимости от температуры

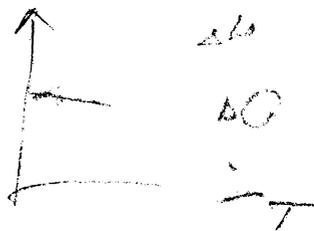
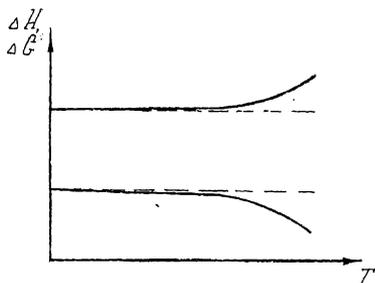


Рис. 1.7. Кривые изменения ΔH и ΔG в зависимости от температуры

1.4.6 Примеры решения задач



Поскольку $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ – функция состояния, то к ΔG применимы те же правила, что и к термодинамическим уравнениям.

Задача № 1

Оценить возможность синтеза бензола из ацетилена (осуществил Фарадей).

Решение:

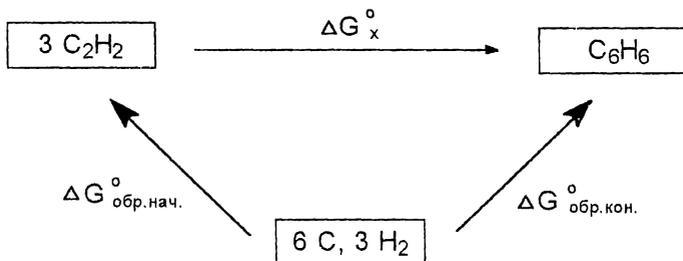


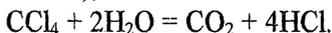
Рис. 1.8. Термохимическая схема получения C_6H_6 из C_2H_2 .

$$\Delta G_x^\circ = \Delta G_{C_6H_6}^\circ - 3\Delta G_{C_2H_2}^\circ = 31 - (-3(50)) = -119 \text{ (ккал/моль)}.$$

То есть синтез возможен, но практический выход ацетилена мал (1-5 %), поэтому надо искать условия, подбирать катализатор.

Задача № 2

Оценить, можно ли хранить CCl_4 во влажном состоянии (мокрая посуда, доступ влаги и т.д.), то есть возможна ли реакция



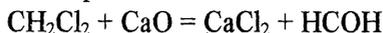
Решение:

$$\begin{aligned} \Delta G_x^\circ &= (\Delta G_{CO_2}^\circ + 4 \Delta G_{HCl}^\circ) - (\Delta G_{CCl_4}^\circ + 2 \Delta G_{H_2O}^\circ) = \\ &= -94,3 - 91,2 - (-15,3 - 109,2) = -61 \text{ (ккал/моль)}. \end{aligned}$$

Хранить CCl_4 в мокрой посуде нельзя.

Задача № 3

Можно ли сушить дихлорметан над оксидом кальция?



Решение:

$$\Delta G_x^\circ = (\Delta G_{CaCl_2}^\circ + \Delta G_{HCON}^\circ) - (\Delta G_{CH_2Cl_2}^\circ + \Delta G_{CaO}^\circ) = -47 \text{ (ккал/моль)}.$$

Сушить дихлорметан над оксидом кальция нельзя, так как между ними возможна химическая реакция.

Задача № 4

Аналогичный пример

Определить ΔG°_x для реакции $C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$.**Решение:**

$$\Delta G^{\circ}_x = \Delta G^{\circ}_1 + \Delta G^{\circ}_2 = -34 + (-24) = -58 \text{ (ккал/моль)}.$$

$$K_{P_1} = \frac{P_{C_2H_4}}{P_{C_2H_2} \cdot P_{H_2}}, \quad K_{P_2} = \frac{P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2}}$$

$$K_{P_x} = K_{P_1} \cdot K_{P_2} = \frac{P_{C_2H_4} \cdot P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_2} \cdot P_{H_2} \cdot P_{C_2H_4} \cdot P_{H_2}} = \frac{P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_2} \cdot P_{H_2}^2}$$

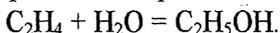
$$-RT \ln K_{P_x} = -RT \ln K_{P_1} - RT \ln K_{P_2},$$

$$K_{P_x} = K_{P_1} K_{P_2} \quad \Delta G^{\circ}_x = -RT \ln K_{P_x}.$$

Если не известны $\Delta G^{\circ}_{обр}$ исходных и конечных веществ, то $\Delta G_{реакции}$ можно рассчитать, зная ΔH° (они известны для очень большого числа соединений) и ΔS° или $S^{\circ}_{абс}$, которые рассчитаны на основании III закона (постулата Планка).

Задача № 5

Оценить возможность реакции гидратации этилена в этанол

**Решение:**

Из таблицы находим: $\Delta H^{\circ}_{этилен} = 12,5$ ккал/моль

$$\Delta H^{\circ}_{вода(ж)} = -68,3$$
 ккал/моль

$$\Delta H^{\circ}_{эт.спирт} = -66,4$$
 ккал/моль

$$\Delta S^{\circ}_{этилен} = 52,5$$
 кал/моль · К

$$\Delta S^{\circ}_{вода(ж)} = 16,7$$
 кал/моль · К

$$\Delta S^{\circ}_{эт.спирт} = 38,4$$
 кал/моль · К

$$\Delta H^{\circ}_x = \Delta H^{\circ}_{эт.спирт} - \Delta H^{\circ}_{этилен} - \Delta H^{\circ}_{вода(ж)} =$$

$$= -66,4 - 12,5 - +68,3 = -10,6$$
 ккал/моль,

$$\Delta S^{\circ}_x = \Delta S^{\circ}_{эт.спирт} - \Delta S^{\circ}_{этилен} - \Delta S^{\circ}_{вода(ж)} =$$

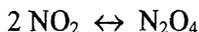
$$= 38,4 - 52,5 - 16,7 = -30,8$$
 кал/моль · К,

$$\Delta G_x^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -10600 + 298 \cdot 31 = -1400 \text{ кал/моль.}$$

Реакция гидратации этилена в этанол возможна.

Задача № 6

Определите константу равновесия K_p реакции димеризации оксида азота (IV)



при 298 К, если стандартные энтальпии образования оксида азота (IV) и димера оксида азота (IV) равны 33,89 и 9,37 кДж, а стандартные абсолютные энтропии соответственно равны 0,24045 и 0,3043 кДж/(моль·К).

Решение:

Стандартный тепловой эффект реакции определяется по закону Гесса:

$$\Delta H_{298}^\circ = \Delta H_{\text{обр}, \text{N}_2\text{O}_4}^\circ - 2\Delta H_{\text{обр}, \text{NO}_2}^\circ = 9,370 - 2 \cdot 33,89 = -58,41 \text{ кДж/моль.}$$

Находим стандартное изменение энтропии:

$$\Delta S_{298}^\circ = \Delta S_{\text{обр}, \text{N}_2\text{O}_4}^\circ - 2\Delta S_{\text{обр}, \text{NO}_2}^\circ = 0,3043 - 2 \cdot 0,24045 = -0,1766 \text{ кДж/моль·К.}$$

Так как рассматривается реакция с участием газообразных веществ, то для расчета стандартного изменения энергии Гиббса следует пользоваться формулой:

$$\Delta G_T^\circ = 95,728 \cdot \Delta n \cdot T - RT \ln K_p,$$

учитывающей переход от 1 атмосферы к $1,013 \cdot 10^5$ Па. После преобразования получим:

$$\lg K_p = \frac{95,72 \cdot \Delta n \cdot T - \Delta H_T^\circ + T\Delta S_T^\circ}{2,3RT},$$

$$\lg K_p = \frac{95,72 \cdot (-1) \cdot 298 - (-58,41 \cdot 10^3) + 298 \cdot (-0,1766 \cdot 10^3)}{19,14 \cdot 298} = -3,896,$$

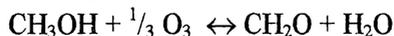
$$K_p = 1,27 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: $K_p = 1,27 \cdot 10^{-4}$.

1.4.7 Задачи для самостоятельного решения



1. Рассчитать константу равновесия для реакции



по следующим данным:

$$\text{CH}_3\text{OH} \quad \Delta H^\circ = -201,2 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S^\circ = 239,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\text{O}_3 \quad \Delta H^\circ = 142,3 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S^\circ = 238,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\text{CH}_2\text{O} \quad \Delta H^\circ = -115,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

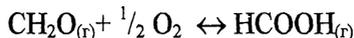
$$\Delta S^\circ = 218,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H^\circ = -242 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S^\circ = 188,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Ответ: $5,38 \cdot 10^{43}$

2. Рассчитать константу равновесия для реакции



по следующим данным:

$$\text{НСООН} \quad \Delta H^\circ = -376,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S^\circ = 251,6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\text{O}_2 \quad \Delta H^\circ = -242 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S^\circ = 188,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\text{CH}_2\text{O} \quad \Delta H^\circ = -115,9 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S^\circ = 218,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

Ответ: $1,43 \cdot 10^{30}$.

2. Равновесия в гетерогенных системах

2.1 Общая характеристика гетерогенных равновесных систем. Правило фаз Гиббса. Основные термины и понятия



Как известно, гомогенная система характеризуется тем, что химические и термодинамические свойства в любой ее точке совершенно тождественны и в системе отсутствуют видимые поверхности раздела. Если система сложная и представляет собой совокупность нескольких гомогенных систем, ограниченных друг от друга поверхностями раздела, то такую систему называют *неоднородной* или *гетерогенной*.

Характерным для гетерогенных систем является то, что изменения некоторых свойств системы (химического состава, плотности и других) происходит скачкообразно при переходе через границу раздела. В гетерогенных системах возможны переходы вещества из одной фазы в другую, а также химические реакции между веществами, составляющими систему.

При некоторых условиях гетерогенные системы могут превращаться в гомогенные и наоборот. Так, гетерогенная система, состоящая из воды и льда, при нагревании превратится в гомогенную – жидкую воду. Вода – гомогенная система – при охлаждении превратится в гетерогенную – лед и жидкую воду, а при дальнейшем охлаждении она превратится снова в гомогенную – лед.

Основными понятиями, которые необходимы для характеристики гетерогенной системы, являются *фаза* и *компонент*.

Фаза – это совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по составу и по всем физическим и химическим свойствам.

Фазы ограничены друг от друга физическими поверхностями раздела. В этом определении принято, что различные внешние поля (магнитные, электрические, гравитационные) либо отсутствуют, либо их напряженность одинакова во всех точках системы, либо

непрерывно изменяются (без скачков) от точки к точке системы. Например, состав воздуха по вертикали от земли изменяется, так как при этом изменяется гравитационное поле. Но оба эти изменения непрерывны, поэтому в любой точке пространства воздух – одна фаза.

Свойства поверхностных слоев, которые лежат на границе раздела фаз, сильно отличаются от внутренних. Однако в дальнейших рассуждениях это не учитывается, так как принято, что каждая из фаз представляет собой совокупность весьма крупных по объему образований, а удельная доля поверхностных слоев очень мала, и их свойствами можно пренебречь.

Каждое вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне ее, называется *составляющим веществом системы*.

Так, в водном растворе NaCl составляющими веществами системы являются H_2O и NaCl, но не ионы H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- , хотя они и существуют в растворах в виде самостоятельно перемещающихся частиц, но они не могут существовать самостоятельно вне системы. В водном растворе уксусной кислоты составляющими веществами являются вода и кислота, хотя в системе имеются ионы гидроксония, анионы уксусной кислоты и другие частицы.

Составляющие вещества могут быть *зависимыми и независимыми*.

Если в системе отсутствуют химические реакции, то количество каждого из составляющих веществ не зависит от количества других веществ, то есть все вещества *независимые*, так как их концентрации можно задавать произвольно. Состав фаз равновесной системы в этом случае определяется концентрациями всех составляющих веществ.

Если в системе протекают химические реакции, то количества веществ, входящих в равновесную систему, зависят друг от друга в соответствии с уравнением химической реакции, и эти составляющие вещества называются *зависимыми*. Поэтому состав фаз можно определить, зная лишь часть концентраций составляющих веществ.

Составляющие вещества, концентрации которых определяют состав фаз данной равновесной системы, называются *компонентами системы*.

Свойства системы определяются *числом компонентов*, то есть числом независимых составляющих ее частей.

При отсутствии химических реакций число компонентов равно числу составляющих систему веществ.

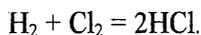
В общем случае, *число компонентов равно числу составляющих веществ за вычетом числа уравнений, связывающих концентрации этих веществ в равновесной системе*.

Иначе говоря, *число компонентов* – это наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы.

Рассмотрим примеры подсчета числа компонентов в однофазных и многофазных системах.

1. Система состоит из смеси трех газов: гелия, неона, аргона. Между ними невозможны никакие химические реакции, поэтому равновесная смесь осуществима при любых концентрациях каждого из газов. Число компонентов равно трем, то есть числу составляющих систему веществ.

2. Система состоит из газообразных веществ, реагирующих между собой:



При равновесии

$$K_p = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]}.$$

Можно заметить, что состав данной равновесной системы вполне однозначно определяется концентрациями двух произвольно взятых веществ, тогда как концентрация третьего вещества может быть определена в соответствии с уравнением константы равновесия. Можно сделать вывод, что в данной системе *три* составляющих вещества, но *два* компонента.

Таким образом, выполняется правило – *число компонентов равно числу составляющих систему веществ за вычетом одного урав-*

нения, связывающего концентрации этих веществ в равновесной системе.

3. Если для этой же системы предположить, что концентрации газообразных водорода и хлора равны, то число независимых концентраций уменьшится и в системе будет только *один* независимый компонент. За него можно принять любой газ – водород, хлор, хлороводород. Так, если возьмем чистый хлороводород и поместим его в условия, где возможен его синтез из водорода и хлора, то при достижении равновесия в системе образуется какая-то концентрация водорода и равная ей концентрация хлора. Кроме того, в состоянии равновесия все эти концентрации будут связаны между собой константой равновесия.

4. Систему



можно считать *двухкомпонентной*, несмотря на то, что она состоит из трех веществ. Это происходит потому, что в системе возможна химическая реакция, то есть число компонентов на единицу меньше числа составляющих веществ.

Станет ли эта система однокомпонентной, если принять, что $[\text{CaO}] = [\text{CO}_2]$? Нет, так как равенство количеств двух разных веществ, находящихся в разных фазах, не означает равенство их концентраций в какой-либо из фаз.

2.1.1 Общие условия равновесия в гетерогенных системах



Если система достигла состояния равновесия, то одним из необходимых условий равновесия является то, что температура во всех ее точках должна быть *одинаковой*, иначе будет происходить выравнивание температуры и состояние системы будет меняться.

Вторым необходимым условием (для газообразной системы) будет *равенство давлений* во всех частях системы, так как иначе будет происходить расширение тех частей системы, которые находят-

ся под более высоким давлением, и сжатие тех частей, которые находятся под более низким давлением.

Кроме того, в системе должен *отсутствовать массообмен*, так как массы компонентов в каждой фазе должны оставаться постоянными.

При достижении равновесия изменение изобарно-изотермического потенциала не происходит, то есть

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i = 0 .$$

С учетом первых двух условий (температура и давление постоянны) первые два слагаемых равны нулю. Тогда

$$\sum \mu_i dn_i = 0 .$$

Для одного компонента, находящегося в разных фазах,

$$\mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0 .$$

Так как $dn_1 = -dn_2$ (сколько моль компонента ушло из второй фазы, столько пришло в первую), то

$$\mu_1 dn_1 - \mu_2 dn_1 = 0 , \quad \text{откуда } \mu_1 = \mu_2 .$$

Условием равновесия в гетерогенных системах является *равенство химических потенциалов* компонента, находящегося во всех фазах системы.

2.1.2 Правило фаз Гиббса



Общие закономерности, которым подчиняются равновесные гетерогенные системы, состоящие из любого числа фаз и любого числа веществ, как при наличии в системе химических реакций, так и в их отсутствии, устанавливаются правилом фаз (1876 г., Гиббс). Оно связывает между собой число компонентов системы, составляющих веществ и фаз системы.

В качестве одного из критериев равновесия мы установили необходимость равенства P , T и t каждого из компонентов во всех фазах системы.

Рассмотрим наиболее общий случай, когда в каждую из фаз входят все компоненты без исключения.

тем, условие постоянства давления и температуры означает постоянство объема, поэтому сумма мольных долей определяется как

$$N_1 + N_2 + \dots + N_k = 1.$$

Если, например, выражают концентрацию в мольных долях, то произвольно можно менять доли всех компонентов, кроме одного. Концентрация этого последнего компонента должна быть такой, чтобы сумма всех выбранных произвольных мольных долей и доли последнего компонента составляли единицу.

Таким образом, число независимых концентраций в каждой фазе равно $(k - 1)$, а общее число независимых концентраций во всех φ – фазах составит $\varphi (k - 1)$. Кроме концентраций, независимыми переменными будут также температура и давление, поэтому общее число независимых переменных будет равно

$$\Pi = \varphi (k - 1) + 2.$$

Общее число независимых уравнений, связывающих эти переменные, равно $(\varphi - 1) k$. Разность между ними даст то число переменных, которому можно придавать произвольные значения:

$$\varphi (k - 1) + 2 - (\varphi - 1) k = \nu,$$

$$\nu = \Pi - \Upsilon.$$

Эта разность называется *числом термодинамических степеней свободы* или *вариантностью системы* (ν).

Если $\nu = 1$, то система *моновариантна* (унвариантна, одновариантна).

Если $\nu = 2$, то система *двухвариантна* (бивариантна).

Если $\nu = 0$, то система *безвариантна* (нонвариантна).

$$\nu + \varphi = k + 2,$$

$$\nu = k - \varphi + 2 \text{ – правило фаз Гиббса.}$$

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов действуют только давление и температура, равно числу компонентов системы минус число фаз плюс два.

Если кроме давления и температуры условия существования системы определяются еще каким-либо фактором, например, электрическим потенциалом, то число независимых переменных увеличится на единицу и правило фаз примет вид

$$v = k - \varphi + 3.$$

Если же, наоборот, какие-либо из внешних параметров состояния будут поддерживаться постоянными, например, $P, T = const$, то правило фаз примет вид:

$$v = k - \varphi.$$

Надо помнить, что $v \geq 0$ и всегда является целым числом.

Уравнение Гиббса выведено при условии, что каждое из составляющих систему веществ может беспрепятственно переходить из фазы в фазу, поэтому правило фаз не приложимо к системам, разделенным полупроницаемыми перегородками.

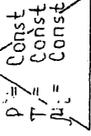
Из правила фаз $v = k - \varphi + 2$ видно, что число степеней свободы тем больше, чем из большего числа компонентов состоит система (то есть чем больше независимых составляющих в системе), и тем меньше, чем больше число фаз.

Блок - схема "Общая характеристика гетерогенных равновесных систем.

Правило фаз Гиббса

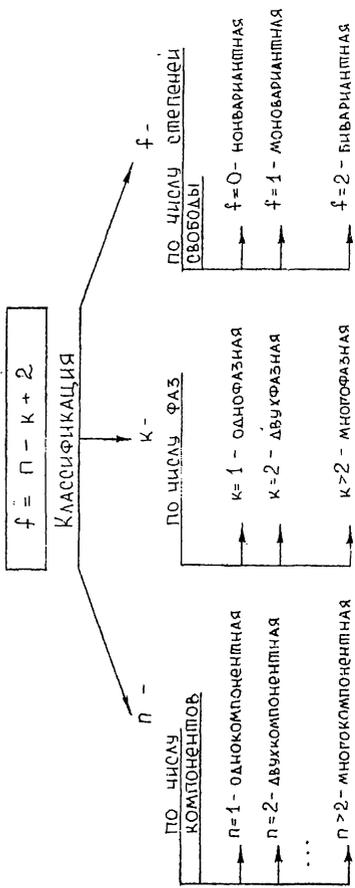


Условия:



Правило фаз Гиббса:

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов действуют только температура и давление, равно числу компонентов системы минус число фаз плюс 2.



Фаза -

совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по составу, физическим и химическим свойствам.

Составляющее вещество -

вещество, которое может быть выделено из системы и существовать вне нее.

Компонент -

составляющее вещество, концентрация которого определяет состав фаз данной равновесной системы.

Число компонентов -

наименьшее число составляющих веществ, достаточное для определения состава любой фазы системы.

2.1.3 Классификация равновесных систем



В зависимости от поставленной задачи можно применять различную классификацию равновесных систем.

- а) По числу компонентов – k
системы могут быть однокомпонентными,
двухкомпонентными
и в общем виде многокомпонентными.
- б) По числу фаз – φ
системы могут быть однофазными,
двухфазными,
многофазными.
- в) По числу степеней свободы – ν
системы могут быть безвариантными (нонвариантными),
моновариантными,
двухвариантными и т.д.

Из правила фаз видно, что число степеней свободы не является произвольной величиной, поэтому его также считают характеристикой системы.

2.1.4 Вопросы для самопроверки



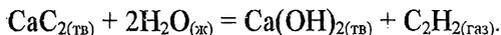
1. В чем отличие гетерогенной системы от гомогенной? В чем их сходство?
2. Приведите примеры гетерогенных систем, с которыми Вы встречаетесь в жизни.
3. Могут ли гомогенные системы превращаться в гетерогенные? А наоборот? Приведите примеры.

4. Что называется фазой гетерогенной системы?
5. Что такое составляющие вещества системы? Какие из них называются зависимыми, а какие – независимыми.
6. В чем отличие понятий: число составляющих веществ и число компонентов? В каком случае они эквивалентны друг другу? Может ли число компонентов быть меньше числа составляющих веществ? А больше?
7. Для системы: $\text{NH}_4\text{Cl}_{(тв)} \leftrightarrow \text{NH}_3_{(г)} + \text{HCl}_{(г)}$
 - а) определите количество составляющих веществ,
 - б) определите количество компонентов,
 - в) определите количество компонентов при условии $[\text{NH}_3] = [\text{HCl}]$,
 - г) определите количество компонентов при условии $[\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_3]$.
8. Перечислите условия межфазного равновесия. Какой из параметров является наиболее удобным для характеристики равновесия?
9. Как Вы думаете, для чего применяется правило фаз Гиббса?
10. Применимо ли правило фаз Гиббса для систем, разделенных полупроницаемыми перегородками? Почему?
11. Определите число степеней свободы для следующих систем:
 - а) вода и раствор поваренной соли,
 - б) водяной пар и раствор поваренной соли,
 - в) насыщенный раствор поваренной соли в воде, кристаллы поваренной соли и водяной пар,
 - г) насыщенный раствор поваренной соли, водяной пар, кристаллы соли, лед.

Сколько параметров системы (температуру, давление, концентрацию) можно менять в каждом случае? Перечислите все возможные варианты. Дайте классификацию этих систем:

 - а) по числу компонентов,
 - б) по числу фаз,
 - в) по числу степеней свободы.

12. Могут ли величины k , φ , ν быть: а) дробными, б) положительными, в) меньше единицы, г) отрицательными, д) равными нулю, е) больше единицы?
13. Определите максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии в системе:



2.2 Равновесия в однокомпонентных системах

2.2.1 Общая характеристика однокомпонентных систем



Однокомпонентные системы – это системы, состоящие из одного и того же вещества, находящегося в разных фазах, или в различных агрегатных состояниях. Если вещество дает различные кристаллические модификации, то каждая из них является особой фазой. Так, известно шесть модификаций льда, сера в твердом состоянии может быть моноклинной и ромбической. Каждая из модификаций устойчива в определенных интервалах температуры и давления.

В принципе, число фаз, которые может давать один компонент, не ограничено. Но число фаз в однокомпонентной системе, которая находится в равновесии, ограничено правилом фаз.

Чему равно максимальное число фаз, возможное в однокомпонентной равновесной системе? Найдем это с помощью правила фаз:

$$\nu = k - \varphi + 2.$$

При $\nu = 0$ и $k = 1$ $1 - \varphi + 2 = 0$, $\varphi = 3$,

то есть одно вещество может образовывать равновесную систему, состоящую не более чем из трех фаз одновременно.

2.2.2 Диаграмма состояния однокомпонентной системы



Экспериментальное изучение однокомпонентных систем проводится с помощью измерений давления, температуры, объема, концентрации в системе и построения диаграмм состояния.

Из термодинамических параметров, определяющих состояние системы (температура, давление, концентрация), могут быть выбраны любые два в качестве независимых переменных, третье свойство будет зависимым. Поэтому, чтобы построить полную диаграмму, выражающую любые состояния вещества, надо строить трехосную пространственную диаграмму.

В большинстве случаев за независимые переменные выбирают давление и температуру и на плоскость, в которой лежат оси P и T , проектируют диаграмму состояния. На такой диаграмме концентрация не имеет отображения.

Рассмотрим для примера диаграмму состояния воды (рис 2.1).

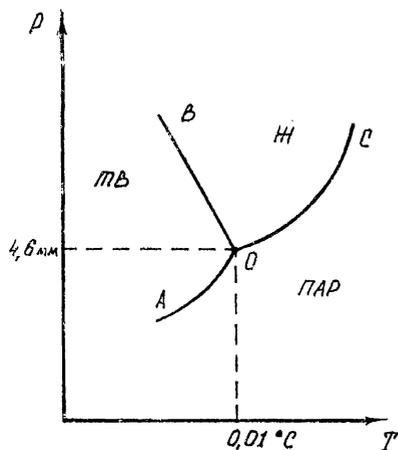


Рис. 2.1. Диаграмма состояния воды

($P_{кр} = 217$ атм, $T_{кр} = 373$ °С).

ОС – кривая испарения, то есть кривая зависимости T кипения от давления или зависимости P насыщенного пара над жидкой водой от температуры;

ОВ – кривая плавления, то есть кривая зависимости T плавления льда от давления;

АО – кривая сублимации, то есть кривая зависимости P насыщенного пара над льдом от температуры.

На диаграмме три поля, каждое из которых отвечает одному из агрегатных состояний воды. Точка на такой диаграмме имеет определенные координаты (P , T) и называется *фигуративной*. Определим число степеней свободы при разном числе фаз, находящихся в равновесии.

$$1) \text{ При } \varphi = 1, \quad \nu = 1 - 1 + 2, \quad \nu = 2,$$

то есть, если однокомпонентная система однофазна, то $\nu = 2$ и система двухвариантна. Это значит, что можно два параметра системы (давление и температуру) менять в известных пределах независимо один от другого, и система не выйдет из состояния равновесия, в ней не будут образовываться новые фазы, исчезать старые. Например, температуру жидкой воды можно менять в известных пределах как угодно, и при этом новой фазы не возникнет. Можно также одновременно в известных пределах менять независимо температуру и давление, и также никаких изменений в системе не будет.

$$2) \text{ При } \varphi = 2, \quad \nu = 1 - 2 + 2, \quad \nu = 1,$$

то есть, если однокомпонентная система двухфазна, то имеется только одна степень свободы – система одновариантна. Это означает, что изменяя число фаз, можно в известных пределах изменять температуру или давление. Причем при изменении одного из этих параметров другой не сохраняет своего прежнего значения. Двухфазные состояния однокомпонентной системы отражаются на диаграмме линиями.

Так, находясь на линии OA , то есть имея двухфазную равновесную систему жидкость – пар, можно изменять температуру, но при этом изменится и давление. При повышении температуры часть воды испарится, давление повысится и наоборот. Все это можно делать в пределах линии OA . То же самое можно сказать и о других состояниях двухфазной однокомпонентной системы.

$$3) \text{ При } \varphi = 3, \quad \nu = 1 - 3 + 2, \quad \nu = 0,$$

то есть однокомпонентная система в трехфазном состоянии безвариантна, все три фазы могут одновременно существовать в равновесии только при одном сочетании давления и температуры – это тройная точка. Малейшие отклонения от этой точки выводят сис-

тому из трехфазного состояния и делают ее двухфазной или однофазной. Иначе говоря, нельзя произвести никакого изменения температуры и давления и сохранить при этом все три фазы в равновесии.

Лед дает шесть модификаций, но одновременно в равновесии существуют не более трех фаз.

Рассмотрим диаграмму состояния серы (рис 2.2).

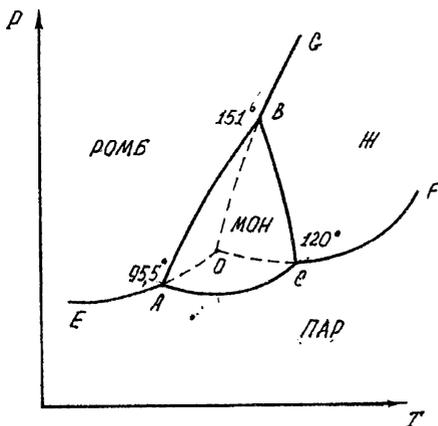


Рис.2.2. Диаграмма состояния серы.

AB	$S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{мои}}$
BC	$S_{\text{мои}} \leftrightarrow S_{\text{ж}}$
AC	$S_{\text{мои}} \leftrightarrow S_{\text{твр}}$
AE	$S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{твр}}$
BG	$S_{\text{ромб}} \leftrightarrow S_{\text{ж}}$
CF	$S_{\text{ж}} \leftrightarrow S_{\text{твр}}$

Твердая сера существует в двух кристаллических модификациях – ромбической и моноклинной. Поэтому число возможных фаз для серы равно четырем: две твердые фазы, жидкая и парообразная.

Каждая линия соответствует одновариантной системе. Имеется три тройных точки:

- A (ромбическая – пар – моноклинная),
- B (ромбическая – моноклинная – жидкость),
- C (моноклинная – пар – жидкость).

Кроме того, существует еще одна тройная точка O, в которой могут сосуществовать перегретая ромбическая сера, переохлажденная жидкая сера и пар, пересыщенный относительно пара, равновесного с моноклинической серой.

Химические потенциалы трёх фаз при температуре и давлении, отвечающих точке O, одинаковы. Благодаря этому три термодинамически неравновесные фазы могут образовать *метастабильную*

систему, т.е. систему, находящуюся в состоянии относительной устойчивости. Метастабильность заключается в том, что ни одна из трех фаз не стремится перейти в другую, однако при длительной выдержке или при внесении кристаллов моноклинической серы все три фазы переходят в моноклиническую серу, которая является единственной термодинамически устойчивой фазой при условиях, отвечающих точке О.

Метастабильные тройные точки могут давать только те вещества, которые образуют несколько кристаллических модификаций. Точно так же метастабильными являются двойные равновесия, которым соответствуют кривые ОА, ОВ и ОС.

Если одна кристаллическая модификация при повышении температуры должна перейти в другую, то возможен некоторый перегрев выше температуры устойчивого равновесия. Это объясняется тем, что переход из одной кристаллической модификации непосредственно в другую не может совершаться столь же легко, как плавление. Перегретая модификация должна быть выдержана некоторое время при достигнутой температуре для того, чтобы произошла перестройка кристаллической решетки. Если же кристаллы достигли температуры плавления, то перегрев невозможен, так как всякое дальнейшее подведение теплоты приводит к немедленному разрушению решетки.

С подобными зависимостями мы и встречаемся в случае серы. Если ромбическую серу нагревать достаточно быстро, то она не успевает перейти в серу моноклиническую. Вместе с тем кристаллическая решетка серы ромбической не может выдерживать неограниченного перегрева. При температурах, отвечающих кривой ОВ, кристаллы распадаются с образованием жидкой фазы, которая в данных условиях тоже неустойчива относительно серы моноклинической. В свою очередь кривые ОА и ОС представляют собой соответственно кривую возгонки перегретой ромбической серы и кривую кипения переохлажденной жидкой серы.

При температурах, близких к $95,5^{\circ}\text{C}$, возможен обратимый переход серы как из ромбической в моноклиническую, так и наоборот.

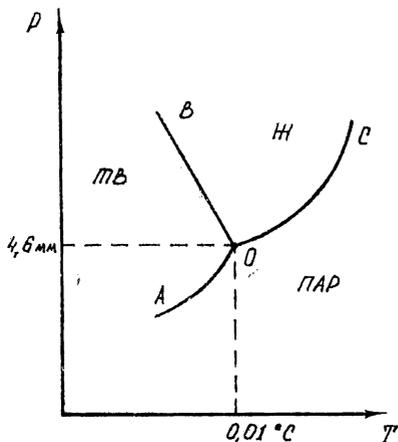
Такие взаимные превращения двух модификаций в прямом и обратном направлениях в зависимости от условий, называют *энантиотропными превращениями*.

Бывают случаи, когда превращения кристаллических фаз возможны только в одном из направлений (бензофенон, фосфор) – это *монотропные превращения*. Белый фосфор самопроизвольно переходит в красный, обратного самопроизвольного перехода нет.

2.2.3 Вопросы для самопроверки



1. Дайте определение однокомпонентной системе. Приведите примеры.
2. Объясните, почему ограничено максимальное число фаз, возможное в однокомпонентной системе. Определите это число с помощью правила фаз.
3. Почему диаграмму состояния однокомпонентной системы строят в плоскости?
- 4.



На диаграмме состояния воды

- а) укажите смысл всех полей, линий и точек;
- б) укажите на этой диаграмме фигуративную точку;
- в) покажите точку, для которой
 - $\varphi = 1, \nu = 2;$
 - $\varphi = 2, \nu = 1;$
 - $\varphi = 3, \nu = 0.$

Блок-схема „Равновесие в однокомпонентных системах“

Однокомпонентная система

Система, состоящая из одного вещества в, находящегося в разных фазах

Количество компонентов —
Мал. возможное число фаз —

$$K = 1$$

$$\varphi_{\max} = 3$$

Диаграмма состояния

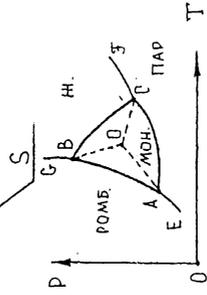
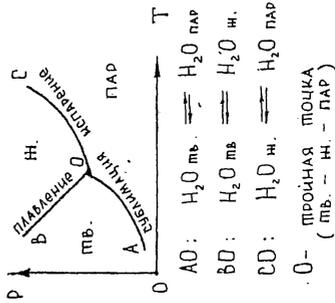


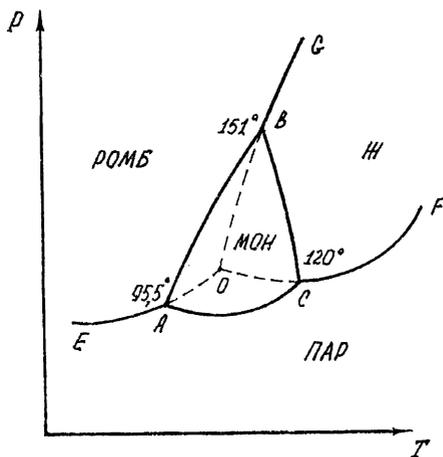
Диаграмма состояния — диаграмма, выражающая зависимость сосуществования системы (и фазовых равновесий в ней) от внешних условий или от состава системы.

Метастабильное равновесие — состояние неустойчивого равновесия, которое переходит в устойчивое вследствие извне (сосуществование переохлажденной жидкости, пересыщенного пара).

Энантиотропные превращения — взаимные превращения двух кристаллических модификаций в прямом и обратном направлениях в зависимости от условий.

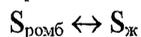
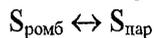
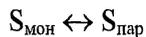
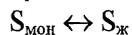
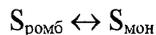
Монотропные превращения — превращения кристаллических фаз только в одном направлении.

5.



На диаграмме состояния серы

- укажите смысл всех полей, линий и точек.
- каким кривым соответствуют следующие равновесия:

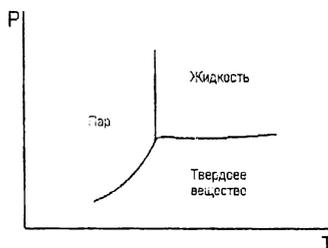
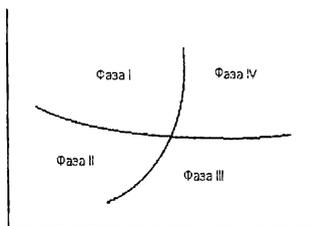


- между какими фазами существует равновесие в точках А, В, С?
- почему в точке О не может существовать равновесие всех четырех фаз?

6. Приведите примеры энантиотропных и монотропных превращений. К каким превращениям можно отнести переходы:

- белый фосфор → красный фосфор,
- лед → вода,
- алмаз → графит,
- моноклинная сера → ромбическая сера?

7. Укажите, какие ошибки допущены на диаграммах состояния для однокомпонентной системы:



2.3 Равновесия в двухкомпонентных системах

2.3.1 Общая характеристика двухкомпонентных систем



Если система состоит из двух компонентов, то наибольшее число степеней свободы в ней, по правилу фаз Гиббса, будет

$$\nu = 2 - 1 + 2 = 3.$$

Это значит, что в однофазной системе существуют три параметра, определяющие состояние системы. Такими параметрами являются температура, давление и концентрация одного из компонентов, причем концентрация другого компонента является зависимой.

2.3.2 Диаграмма состояния системы с одной эвтектикой



Уравнение состояния двухкомпонентной системы должно иметь четыре переменных: T , P , C_1 , C_2 . Поэтому для построения диаграммы нужно четырехмерное пространство, что изобразить невозможно. Зная, что в случае выражения концентрации через мольные доли

$$N_2 = 1 - N_1,$$

получают трехмерную диаграмму.

Практически пользуются еще более упрощенными диаграммами температура – состав, которые строятся для постоянного давления. Получаемые диаграммы называются *диаграммами состояния* или *фазовыми диаграммами*.

Диаграммы состояния двухкомпонентной системы ранее рассмотрены с точки зрения зависимости состава пара над гомогенной системой из двух жидких компонентов от температуры (или давления). Теперь рассмотрим диаграммы состояния для более низких температур, когда наблюдаются процессы кристаллизации компонентов, и из жидкой системы выделяются только чистые кристаллы каждого из компонентов. Например, это система кадмий – висмут.

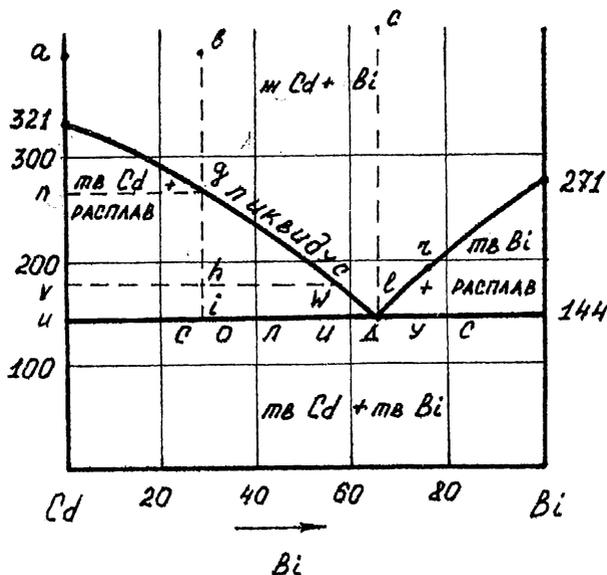


Рис. 2.3. Диаграмма состояния кадмий – висмут

При смешивании двух разных компонентов почти всегда температура кристаллизации системы будет ниже, чем температура кристаллизации каждого из компонентов в отдельности (*депрессия температуры плавления*).

Поэтому при добавлении в жидкий кадмий висмута температура плавления смеси будет все более и более понижаться по кривой ликвидуса 321-е. То же самое будет происходить при добавлении в висмут кадмия. Эти кривые пересекаются в точке е в средней части оси составов.

Рассмотрим отдельные точки и число фаз в разных областях диаграммы.

Точка а – это однокомпонентная система (Cd), однофазная (Cd_ж):

$$v_{\text{фаз}} = 1 - 1 + 1 = 1,$$

то есть можно произвольно менять один параметр температуру (давление – постоянно), и при этом не будет наблюдаться образования новых фаз, то есть система условно одновариантна.

К моменту достижения 321 °С все еще существует одна фаза, но при дальнейшем отнятии теплоты появляется вторая – в виде кристаллов кадмия, и

$$k = 1, \quad \varphi = 2; \quad v_{\text{уст}} = 0,$$

то есть в момент кристаллизации система инвариантна – идет кристаллизация при постоянной температуре. Таким образом, равновесие между жидкой и твердой фазами устанавливается при строго определенной температуре.

Дальнейшее снижение температуры сопровождается кристаллизацией кадмия, и существует фаза всего одна – твердая, поэтому

$$v_{\text{уст}} = 1,$$

то есть, имея твердый кадмий, можно в известных пределах менять температуру без появления новых фаз.

Теперь охладим бинарный расплав состава; отвечающий точке *e*. Здесь

$$k = 2, \quad \varphi = 1, \quad v = 2 - 1 + 1 = 2,$$

то есть можно менять температуру и состав.

При охлаждении до точки *g* все еще имеется одна фаза. Кривая, на которой находится точка *g*, называется *кривой ликвидуса*. Эта кривая отвечает началу кристаллизации. Выше этой кривой система однофазна (жидкая). Ниже кривой начинается кристаллизация кадмия.

Выпадение кадмия в виде кристаллов снижает его содержание в расплаве, и состав расплава уже иной. При дальнейшем понижении температуры имеется двухфазная система (твердый кадмий – расплав Cd–Bi).

Проводя изотерму через точку *h*, получим состав твердой фазы (*v*) и находящийся с ним в равновесии состав жидкой фазы (*w*), то есть состав сопряженных твердой и жидкой фаз. Прямая, соединяющая составы сопряженных фаз, называется *нодой*. При охлаждении фигуративная точка твердой фазы опускается по вертикали *k-v-u*, а фигуративная точка жидкой фазы – по кривой *g-l*, то есть кривая *g-l* – это путь кристаллизации расплава.

Аналогичные процессы происходят при понижении температуры жидкой фазы, образованной на основе висмута.

Линии ликвидуса пересекутся в точке l , где в равновесии находятся: жидкая фаза (расплав Cd–Bi), две твердых фазы (Cd и Bi). Здесь система инвариантна, то есть точка l для данной системы отвечает вполне определенному составу и температуре. При дальнейшем отнятии теплоты в точке l одновременно выпадают кадмий и висмут и система становится твердой двухфазной.

Эта точка, где происходит одновременная кристаллизация двух компонентов, называется *эвтектической точкой (эвтектикой)*. В этой точке в равновесии находится расплав и кристаллы. Расплав в этой точке называют *жидкой эвтектикой*, а при ее кристаллизации образуется *твердая эвтектика*. Так как кристаллизуются оба компонента одновременно, то, в отличие от других составов, эвтектика плавится при постоянной температуре, которая называется *эвтектической температурой*.

При движении от g до i происходит следующее: сначала система остается однофазной $\nu = 2$, при достижении точки g (кривой ликвидуса) появляется вторая фаза – твердый кадмий, $\nu = 1$.

При перемещении ниже g в равновесии находятся твердый кадмий и расплав состава w , $\nu = 1$.

В точке i в равновесии находятся две фазы – твердый кадмий и жидкая эвтектика, кристаллизация которой происходит при температуре 144 °С.

В процессе кристаллизации жидкой эвтектики система состоит из 3-х фаз: кристаллический кадмий, кристаллический висмут и жидкая эвтектика. По окончании кристаллизации в системе две фазы – твердые висмут и кадмий.

Линия, на которой находится эвтектика, называется *линией солидуса* или *линией эвтектики*. На этой линии заканчивается кристаллизация системы любого состава.

Фигуративные точки, выражающие состав двух равновесных фаз, называются сопряженными, а линии, их соединяющие, *нодами* или *коннодами*.

К таким диаграммам применимо правило рычага:

$$\frac{\text{Масса кристаллов}}{\text{Масса расплава}} = \frac{h w}{v h}$$

При изучении эвтектик обнаружено, что хотя они и плавятся при одной температуре как индивидуальные вещества, но представляют собой тонкую смесь кристаллов, то есть две фазы.

Подобные диаграммы состояния получают не только для металлов, но и для других веществ – оксидов металлов, солей, смесей солей с водой.

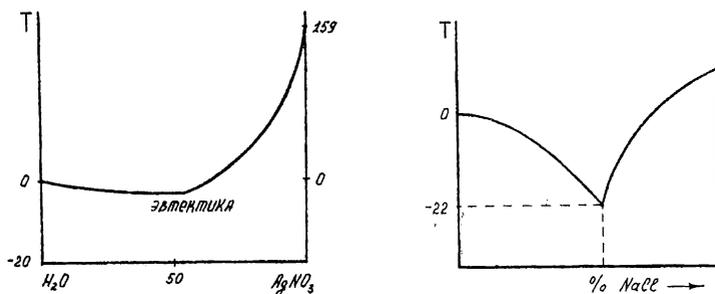


Рис. 2.4. Диаграммы состояния солей

Водные растворы солей тоже являются бинарными системами, не образующими во многих случаях химических соединений и дающих эвтектику, которая называется *криогидратной точкой*.

Этот термин появился при изучении температуры замерзания водных растворов солей, когда предполагалось, что в точке криогидрата образуется определенное химическое соединение, как и кристаллогидрат.

Смеси солей со льдом охлаждаются до криогидратной температуры и поэтому используются для приготовления охлаждающих смесей. Лед, постепенно плавясь, отнимает от системы теплоту, а

соль, растворяясь в образовавшейся при таянии льда воде, поддерживает в жидкой фазе концентрацию жидкой эвтектической смеси.

Диаграммы состояния строят двумя способами. Первый – это визуальный метод, когда наблюдают выпадение кристаллов при охлаждении расплава (раствора) или, наоборот, их исчезновение при нагревании твердого раствора, и отмечается соответствующая температура. Этот метод применим не всегда.

Наиболее универсальный метод – это метод кривых охлаждения, предложенный русским ученым Курнаковым. Он разработал специальный прибор – *пирометр*. Метод основан на том, что при равномерном охлаждении расплава пока не происходит каких-либо изменений, температура понижается равномерно. Появление в расплаве кристаллов сопровождается выделением теплоты, и ход кривых $T-t$ замедляется.

Изломы на кривых охлаждения свидетельствуют о наличии в системе каких-либо превращений.

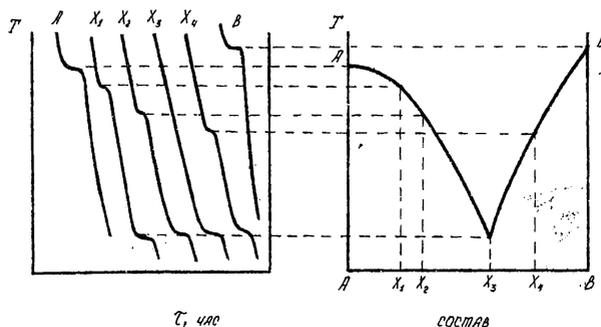


Рис. 2.5. Построение диаграммы состояния по кривым охлаждения

В методе кривых охлаждения используется принцип непрерывности и соответствия Курнакова: *при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы (температура, давление, концентрация), свойства ее отдельных фаз также изменяются непрерывно до тех пор, пока не изменится число или харак-*

тер ее фаз. При появлении новых или исчезновении существующих фаз свойства системы изменяются скачкообразно.

2.3.3 Диаграмма состояния системы с конгруэнтной точкой (плавление без разложения)



Вид диаграммы усложняется, если компоненты системы образуют химическое соединение определенного состава и с определенной температурой плавления. Если это соединение устойчиво и плавится без разложения, то такое плавление называется *конгруэнтным* (рис. 2.6).

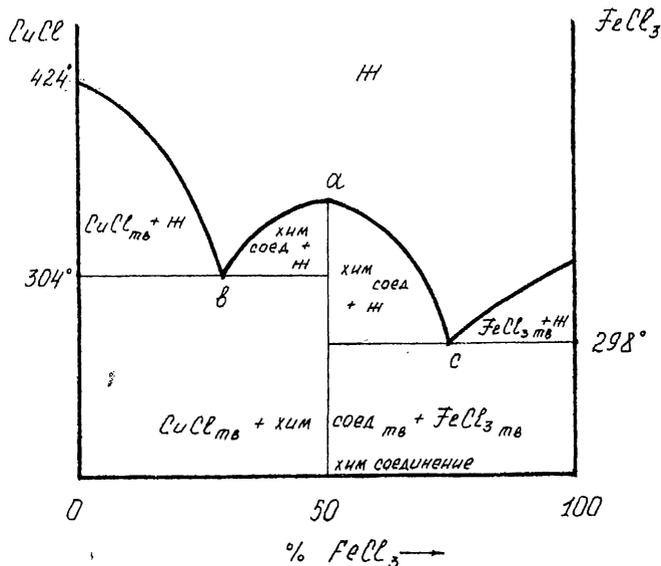


Рис. 2.6. Диаграмма состояния системы с конгруэнтной точкой: $\text{CuCl}-\text{FeCl}_3$

Эта система образует химическое соединение состава 1:1 (моль). Температура плавления химического соединения постоянна, и его плавление и затвердевание не отличаются от соответствующих процессов обычного индивидуального вещества. Посколь-

ку в точке *a* плавится устойчивое химическое соединение, то эту диаграмму можно рассматривать как две, соприкасающиеся по вертикальной линии, проходящей через точку *a*. Одна – это диаграмма состояния $\text{CuCl}-\text{CuCl}\cdot\text{FeCl}_3$, другая – $\text{CuCl}\cdot\text{FeCl}_3-\text{FeCl}_3$.

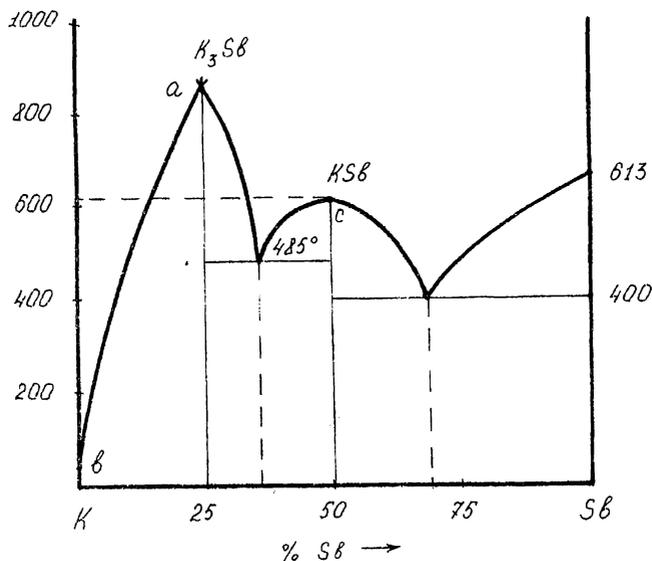
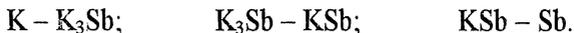


Рис. 2.7. Диаграмма состояния системы: К–Sb

Обе эти диаграммы имеют свои точки эвтектики. К каждой из двух частей общей диаграммы приложимо то, что относится к диаграммам с одной эвтектикой.

Если соединение, образующееся в бинарной системе, очень прочное и в условиях изучения диаграммы *не диссоциирует*, то на диаграмме появляется острая вершина, высшую точку которой называют *сингулярной*.

На диаграмме состояния К–Sb (рис. 2.7) имеется две конгруэнтные точки, одна из которых *a* – сингулярная. Диаграмма состояния распадается на три части:



Из диаграммы видно, что K_3Sb более прочное соединение. На любой точке диаграммы до 50% Sb нет свободной Sb, а существует только химическое соединение. На любой точке диаграммы, где $Sb > 50\%$ нет чистого K, а только его соединение – KSb .

Еще больше конгруэнтных точек образуется в системе Ag–Sr. Причем соединения устойчивы по-разному (рис. 2.8).

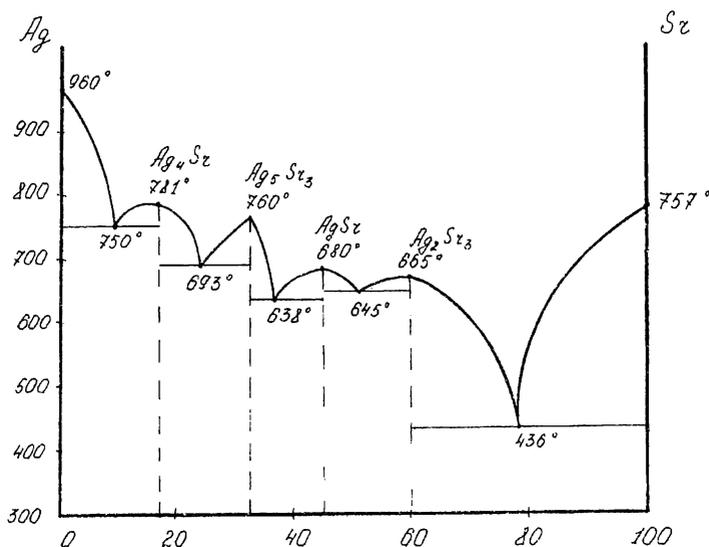
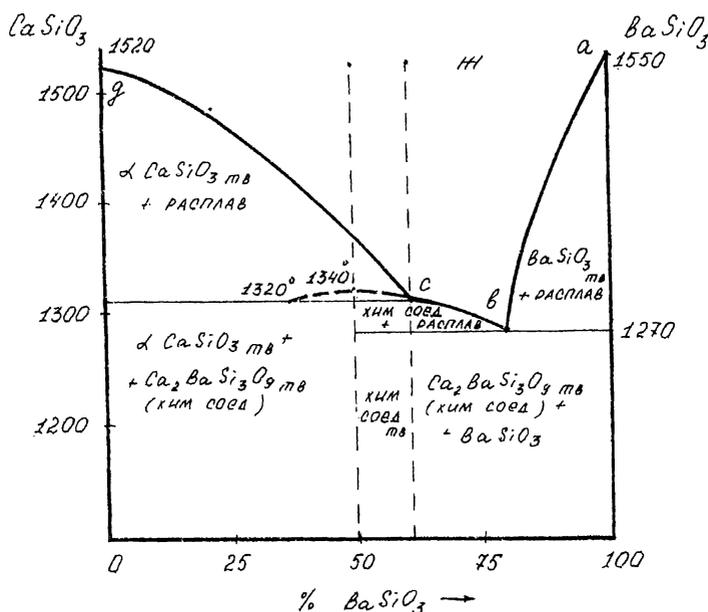


Рис. 2.8. Диаграмма состояния системы Ag–Sr

2.3.4 Диаграмма состояния системы с инконгруэнтной точкой (плавление с разложением)



Если конгруэнтное плавление не сопровождается разложением соединения и состав твердой и жидкой фазы одинаков, то в случае непрочных соединений при плавлении они разлагаются на кристаллические и жидкие фазы различного состава. Такое плавление называется *инконгруэнтным*.

Рис. 2.9. Диаграмма состояния CaSiO₃-BaSiO₃

Рассмотрим диаграмму состояния CaSiO₃-BaSiO₃. Известно, что в этой системе может образовываться химическое соединение состава 2CaSiO₃·BaSiO₃ с температурой разложения 1320 °C и предположительной температурой плавления 1340 °C (рис. 2.9):

- *ав* – начало кристаллизации из расплава BaSiO₃;
- *с* – *перетектика* – она отличается от эвтектики тем, что является нижней точкой затвердевания одного компонента (CaSiO₃) и верхней точкой затвердевания другого (BaSiO₃), тогда как эвтектика – это нижняя точка затвердевания обоих компонентов;
- *вс* – кристаллизация химического соединения.

Кривая *вс* должна была бы продолжаться так, как показано пунктиром до пересечения с линией *св* в точке 1340 °C (температура

плавления соединения). Однако при температуре 1320 °С это соединение распадается и образуются две фазы: α -CaSiO₃ и расплав. Поэтому в точке *c* наблюдается излом, а линия *cg* – это начало выделения кристаллов α -CaSiO₃.

Если расплав состава от 0 до 50% BaSiO₃ охлаждать, то сначала выпадет α -CaSiO₃, потом, начиная с 1320 °С, будет выделяться химическое соединение состава 50% CaSiO₃ и 50% BaSiO₃ (Ca₂BaSi₃O₉), при этом на его образование расходуется как твердый CaSiO₃, так и расплав.

2.3.5 Диаграмма состояния системы с ограниченной взаимной растворимостью конденсированных фаз. Правила Алексева



Системы из двух неограниченно растворимых жидкостей были рассмотрены при изучении равновесий: жидкий раствор – насыщенный пар. В этих системах жидкая фаза всегда находится в однофазном состоянии, независимо от внешних параметров системы. Иные закономерности наблюдаются при изучении систем из двух ограниченно растворимых жидкостей. При изучении давления пара частично смешивающихся жидкостей было найдено, что имеются области составов, где система однофазна, и области, где она двухфазна.

Первые систематические наблюдения в этой области провел в 1876-1884 годах В.Ф.Алексеев. Он обнаружил ряд закономерностей и вывел определенные правила для таких систем.

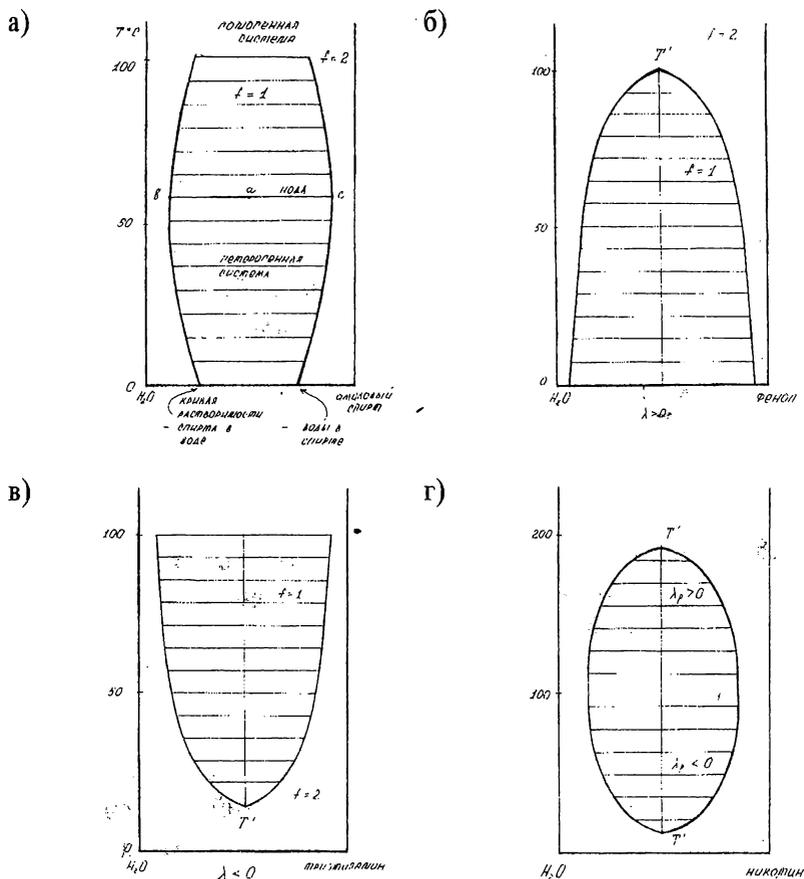


Рис. 2.10. Диаграммы состояния ограниченно растворимых жидкостей

Рассмотрим какую-либо систему из двух ограниченно растворимых друг в друге жидкостей. Если в пробирку поместить некоторое количество анилина и воды и встряхивать в течение определенного времени, то в системе установится равновесие, и жидкость после отстаивания будет состоять из двух слоев: верхний слой состоит из воды, в которой растворен анилин (3%), и нижний слой – анилин, в котором растворена вода (5%). Это насыщенные растворы одного компонента в другом.

Если добавлять в такую систему один из компонентов, например воду, объем водного слоя увеличится, часть анилина перейдет из нижней фазы в верхнюю, и в системе снова установится равновесие. При этом, *хотя относительные количества каждой из фаз изменились, состав каждого из равновесных слоев остался постоянным, если система находилась при постоянном давлении и температуре. Это первое правило Алексеева.* Однако, в виду малой сжимаемости жидкостей, давление сказывается лишь при больших его значениях, поэтому практическое значение имеет лишь влияние температуры.

Рассмотрим основные виды диаграмм состояния ограниченно растворимых жидкостей.

Поскольку при изменении температуры взаимная растворимость жидкостей изменяется и они могут расслаиваться или, наоборот, гомогенизироваться, то эти диаграммы называются *диаграммами расслоения*. Любая фигуративная точка внутри области, очерченной кривой расслоения, отвечает двухфазной системе, область вне этой кривой отвечает гомогенной однофазной системе (рис. 2.10).

Точки *b* и *c* на кривых расслоения отвечают составам равновесных растворов. Прямая, проведенная через эти точки, выражающие состав сопряженных растворов (равновесных между собой), называется связующей прямой, или нодой (коннодой). Нода, как правило, параллельна оси составов.

Таким образом, взяв любую точку внутри гетерогенной области, проведя ноду, можно найти состав равновесных между собой слоев. В зависимости от того, как меняется взаимная растворимость жидкостей с температурой, могут быть получены различные диаграммы состояния. Если жидкости во всем интервале температур, при которых возможно их исследование, остаются ограниченно растворимыми, то диаграмма будет иметь вид *a*). Иначе говоря, в таких системах не достигается с изменением температуры состояние полной взаимной растворимости. Например, это система вода – амиловый спирт или другие более высокомолекулярные спирты. Однако часто в определенном интервале температур жидкости становятся неограниченно растворимыми друг в друге. Так, в случае

системы вода – фенол, анилин – вода, анилин – октан с повышением температуры взаимная растворимость увеличивается, так что, начиная с некоторой температуры T , эти жидкости неограниченно растворимы друг в друге. Эта температура называется критической температурой растворения.

На диаграмме типа б) T' – *верхняя критическая температура*.

При критической температуре точки b и c сливаются в одну, то есть слои исчезают, система становится однофазной. В ряде случаев взаимная растворимость жидкостей повышается с понижением температуры, тогда диаграмма состояния имеет вид в).

Более редки случаи, когда взаимная растворимость жидкостей увеличивается как с ростом температуры, так и с ее понижением – диаграмма – г). Для таких систем имеется две критические температуры растворения – верхняя и нижняя. Вид диаграммы определяется зависимостью растворения от температуры.

Второе правило Алексеева – правило прямолинейного диаметра. *Середины нод, соединяющих фигуративные точки сопряженных равновесных растворов, располагаются на прямой, которая пересекает диаграмму состояния в критической точке.*

Однако, установлено, что это правило является лишь приближенным и соблюдается при выражении состава раствора в весовых процентах.

Определим число степеней свободы в разных точках:

- вне кривой расслоения (система двухкомпонентная, однофазная) $\nu = k - \varphi + 1 = 2 - 1 + 1 = 2$, то есть можно менять два параметра – температуру и состав – без появления новой фазы (при постоянном давлении);
- внутри кривой расслоения ($k = 2$, $\varphi = 2$) $\nu = k - \varphi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1$. Задав температуру, определяется и состав обеих фаз при постоянном давлении, так как взаимная растворимость зависит только от температуры;
- в критической точке ($k = 2$, $\varphi = 3$) $\nu = k - \varphi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$, система инвариантна.

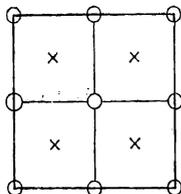
Причины разной взаимной растворимости жидкостей не установлены, поэтому заранее сказать, какой будет диаграмма состояния, нельзя.

2.3.6 Твердые растворы



Часто при кристаллизации из раствора твердая фаза не представляет собой кристаллов чистого компонента или химического соединения, а состоит из двух или более компонентов, одновременно участвующих в образовании твердой фазы. Подобные образования называются *смешанными кристаллами* или *твердыми растворами*. Это название подчеркивает, что образуется переменная однородная фаза, как в случае жидких растворов.

а)



б)

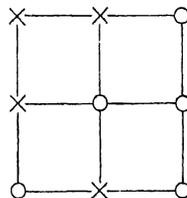


Рис. 2.11. Схема твердых растворов:

а – твердые растворы внедрения, б – твердые растворы замещения

Твердые растворы могут быть двух типов (рис 2.11).

Твердые растворы внедрения – это такие растворы, когда при их образовании атомы или молекулы растворяемого компонента размещаются в пустых местах кристаллической решетки растворителя, между ее узлами. Это возможно, когда размер атома растворяющегося компонента не более 0,6 размера атомов решетки, в которую происходит внедрение. Естественно, что образование твердых растворов внедрения не может происходить безгранично. Начиная с некоторого предела, такая растворимость прекращается, то есть имеет место ограниченная растворимость.

Другой тип твердых растворов – *твердые растворы замещения*. При образовании таких растворов атомы или другие частицы растворяемого вещества располагаются в узлах кристаллической решетки вместо атомов растворителя (изоморфизм). Для образования растворов замещения необходима близость размеров атомов кристаллической решетки растворяемого вещества и растворителя. При этом образование твердого раствора может происходить без возникновения каких-либо напряжений в кристаллической решетке, и поэтому образуется непрерывный ряд растворов.

Иногда наблюдается неограниченная (в одной области составов) и ограниченная (в другой) растворимость, то есть происходит разрыв сплошности твердых растворов. Это явление аналогично расщеплению жидких растворов.

При выделении твердых кристаллов из жидких систем, когда возможно образование твердых растворов, состав твердой и жидкой фаз не совпадает, как и в случае рассмотрения системы пар – жидкость для жидких растворов. Поэтому для твердых растворов диаграммы состояния имеют вид, аналогичный диаграммам состояния бинарных жидких растворов.

Рассмотрим систему серебро – золото, когда металлы при сплавлении дают неограниченный ряд твердых растворов замещения. Эти металлы имеют близкие параметры решетки и близкие размеры атомов.

Диаграмма состояния для системы Ag–Au (рис. 2.12) не имеет эвтектики, а состоит из двух плавных кривых, соединяющих температуры плавления.

Кривая ликвидус выражает *равновесие жидкость (расплав) – жидкость + твердый раствор*. **Кривая солидус** – выражает *равновесие жидкость + твердый раствор – твердый раствор*.

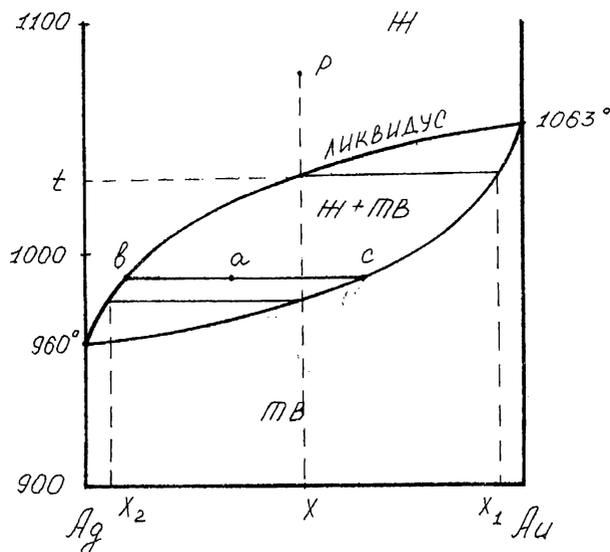


Рис. 2.12. Диаграмма плавкости системы Ag-Au

Выше линии ликвидуса и ниже линии солидуса система однофазна, между ними – двухфазна. Точке *a* соответствует прямая *bc*, описывающая состав равновесных фаз, на которые распадается система при кристаллизации. Соотношение между ними находится по правилу рычага. Видно, что точке *a* соответствует жидкая фаза, более обогащенная Ag, а твердая фаза более обогащена Au.

Аналогично закону Коновалова: *твердая фаза обогащена по сравнению с равновесной ей жидкой фазой более тугоплавким компонентом, а жидкая фаза обогащена менее тугоплавким компонентом.*

При охлаждении жидкой системы состава *x* (точка *p* на диаграмме) этот состав не меняется до достижения кривой ликвидуса. Дальнейшее охлаждение вызывает кристаллизацию, причем состав твердой фазы будет x_1 , то есть в ней больше золота.

Если процесс кристаллизации происходит при низких температурах, когда диффузия замедлена, то происходит образование кристаллов, все более богатых серебром, так как золото выпадает в

первые моменты кристаллизации. Получается *зональная структура сплава*.

В ряде случаев кривые солидуса и ликвидуса не имеют такого простого вида, как это изображено на диаграмме Ag–Au. Так, в некоторых системах возникают максимумы и минимумы на диаграммах состояния подобно тому, как это имело место при рассмотрении азеотропных растворов. Это характерно, когда температуры плавления веществ близки, поэтому отклонения от идеальности легко приводят к экстремуму, который тем ближе к середине оси составов, чем ближе друг к другу температуры плавления веществ.

Примеры диаграмм плавкости с минимумом и с максимумом приведены на рис. 2.13 и 2.14.

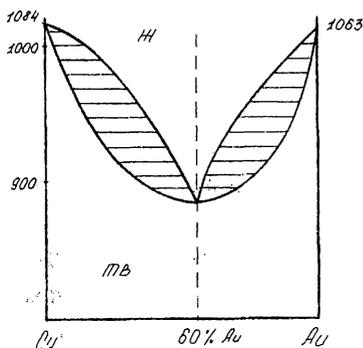


Рис. 2.13 Диаграмма плавкости системы Cu–Au

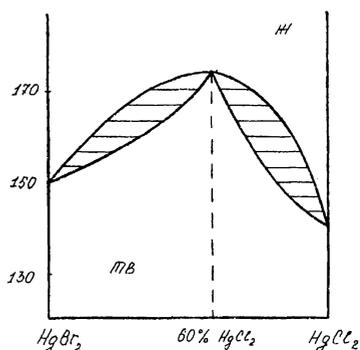


Рис. 2.14 Диаграмма плавкости системы HgBr₂–HgCl₂

В точке экстремума состав твердой фазы одинаков с составом жидкой фазы (аналогично в случае образования азеотропа состав жидкости и пара одинаков). Диаграммы на рисунках распадаются на две (по пунктирной линии):

- на рис. 2.13 – Cu – твердый раствор состава минимума, твердый раствор состава минимума – Au.
- на рис. 2.14 – HgBr₂ – твердый раствор состава максимума, HgCl₂ – твердый раствор состава максимума.

Но эту точку минимума и максимума нельзя путать с эвтектикой. Во-первых, эвтектика соответствует равновесию между тремя фа-

зами – двумя твердыми компонентами и их расплавом, а минимум и максимум – равновесию между двумя фазами: твердым раствором и жидким раствором. Во-вторых, в точке эвтектики вещества кристаллизуются индивидуально, а в точках минимума и максимума образуются твердые растворы.

В точке эвтектики $v = 0$, а в точках экстремума

$$v = k - \varphi + 1 = 2 - 2 + 1 = 1,$$

значит, задавшись составом в точке экстремума, изменение температуры не вызовет появления второй фазы, то есть расслоения. Но если принять, что в точках экстремума вещества кристаллизуются как один компонент, то $k = 1$ и $v = 0$, то есть, задавшись составом в точке минимума и максимума, мы строго определяем ее температуру.

Подобно фракционной перегонке, можно производить фракционную кристаллизацию сплавов и разделять компоненты. Но если на диаграмме плавкости твердых растворов имеется минимум или максимум, то разделить сплав можно только на один из компонентов и смесь, соответствующую по составу точке минимума и максимума.

2.3.7 Твердые растворы с ограниченной растворимостью



В тех случаях, когда компоненты системы в жидком виде неограниченно растворимы, а в твердом – ограниченно, на диаграмме плавкости появляются разрывы сплошности.

Один из подобных типов диаграмм (диаграмма Pb–Sn) приведен на рис. 2.15.

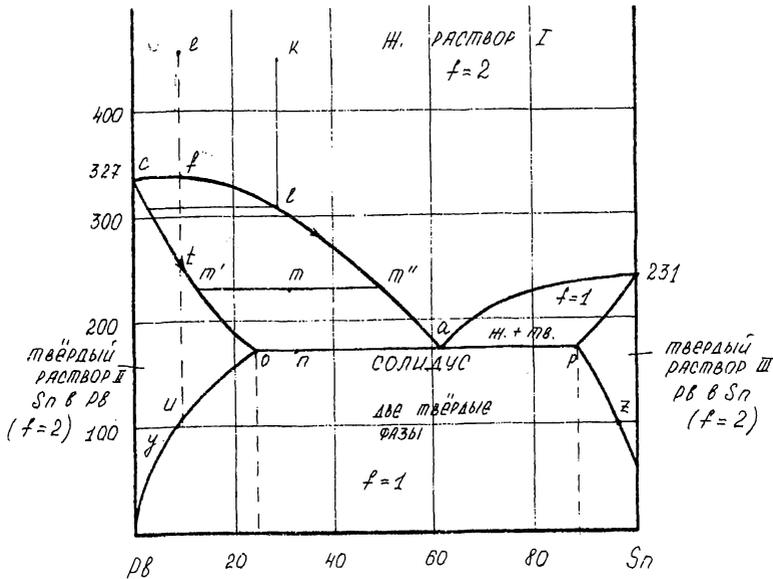


Рис. 2.15. Диаграмма плавления системы Pb-Sn

При охлаждении жидкого расплава, по составу соответствующего точке φ , до достижения точки l система однофазна. По достижении точки l происходит выделение твердых кристаллов – раствора, его состав изменяется по кривой солидуса so , а состав жидкого раствора изменяется по кривой ликвидуса ca . Любая фигуративная точка в поле I соответствует однофазной жидкой системе, в поле II – однофазному твердому раствору Sn в Pb, в поле III – однофазному твердому раствору Pb в Sn. Внутри кривых система гетерофазна. В точке m сосуществуют две равновесные фазы – жидкая состава m'' и твердая фаза состава m' . Соотношение этих фаз определяется по правилу рычага.

В точке a наблюдается равновесие между жидким раствором, твердым раствором состава o и твердым раствором состава p . По аналогии с диаграммой, где имеется эвтектика, этот раствор называют тоже жидкой эвтектикой. При кристаллизации в точке эвтектики выделяются два твердых раствора (o и p), в обычной эвтекти-

ке выделяются индивидуальные вещества. При дальнейшем охлаждении состав твердой фазы меняется и при температуре 100 °С образуются твердые растворы составов y и z .

Если будем охлаждать систему, двигаясь из фигуративной точки e , то до точки v , лежащей на кривой ликвидуса, система однофазна. При дальнейшем охлаждении образуются две фазы, подобно тому, как рассматривалось ранее – твердый раствор состава по кривой co и жидкий раствор состава по кривой ca . При температуре в точке t весь сплав затвердевает и образуется одна фаза – твердый раствор Sn в Pb. При дальнейшем охлаждении твердый раствор не изменяется, до точки u . Здесь происходит разрыв сплошности и выделяются две фазы: одна фаза – раствор Pb в Sn, другая – раствор Sn в Pb.

Аналогичный вид имеет диаграмма плавкости Ag–Cu (рис. 2.16).

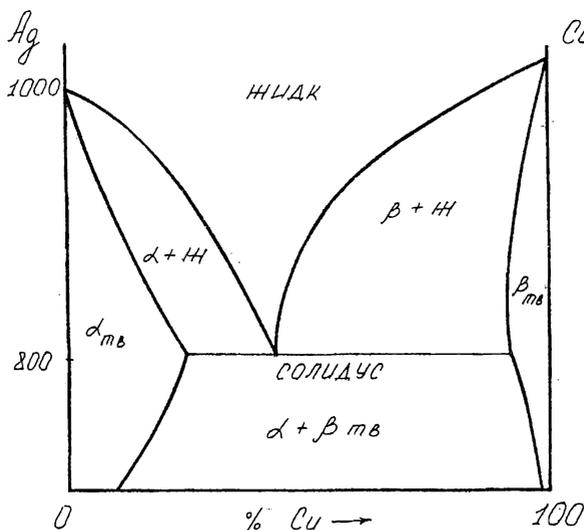


Рис. 2.16. Диаграмма плавкости системы Ag–Cu

Если металлы в жидком виде не растворимы друг в друге до определенной температуры, то диаграмма плавкости имеет вид, изображенный на рис. 2.17.

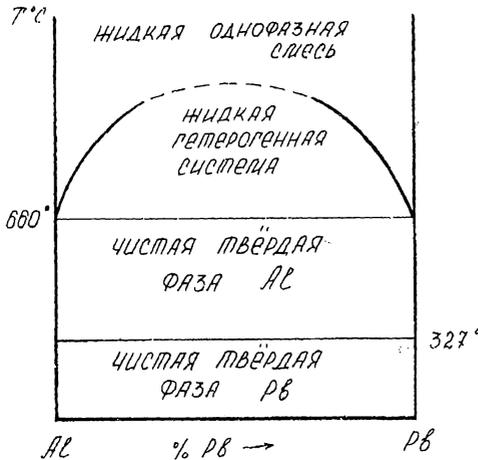


Рис. 2.17. Диаграмма плавкости системы Al-Pb

2.3.8 Вопросы для самопроверки

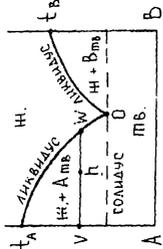


1. Вычислите число степеней свободы для двухкомпонентной системы. Сколькими параметрами определяется состояние системы? Какими именно?
2. В чем состоит явление депрессии температуры плавления смеси?
3. На диаграмме состояния бинарной системы (рис. 2.18) укажите: а) линию ликвидус, б) линию солидус, в) эвтектическую точку, г) смысл полей на диаграмме, д) смысл линий AC, BC, DF на диаграмме. Что происходит в точке C? Определите число степеней свободы для точек 1 – 5.

Блок - схема 77 Равновесие в двухкомпонентных системах 77

Диаграмма состояния:

1) Простая двухкомпонентная система с эвтектикой



Правило рычага:

$$\frac{\text{ЛТ кристаллов}}{\text{ЛТ расплава}} = \frac{h \cdot W}{V \cdot h}$$

Диктандус -

кривая, отвечающая температурам начала кристаллизации.

Солидус -

кривая, отвечающая температурам конца равновесной кристаллизации (полного отвердения).

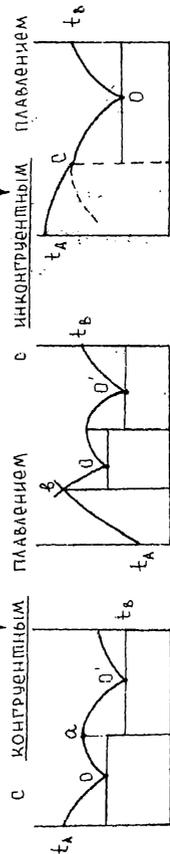
Эвтектическая точка (Э) -

соответствует равновесию между расплавом и двумя кристаллическими фазами.

Ноды (конноды) -

линии, соединяющие фигурирующие точки, выходящие состав двух равновесных фаз.

2) Двухкомпонентная система



хим. соединение

Конгруэнтная точка (α) - точка плавления устойчивого химического соединения.

Сингулярная точка (β) - высшая точка остри вершины диаграммы, соответствующая очень прочному соединению.

Перитектическая точка (с) - нижняя точка затвердения одного компонента и верхняя точка затвердения другого.

Диаграмма состояния - диаграмма, выходящая за пределы составов систем (и фазовых равновесий в ней) от внешних условий или от состава системы.

Криогидратная точка - эвтектическая точка для водных растворов солей.

Конгруэнтное плавление - плавление без разложения соединения.

Инконгруэнтное плавление - плавление с разложением соединения.

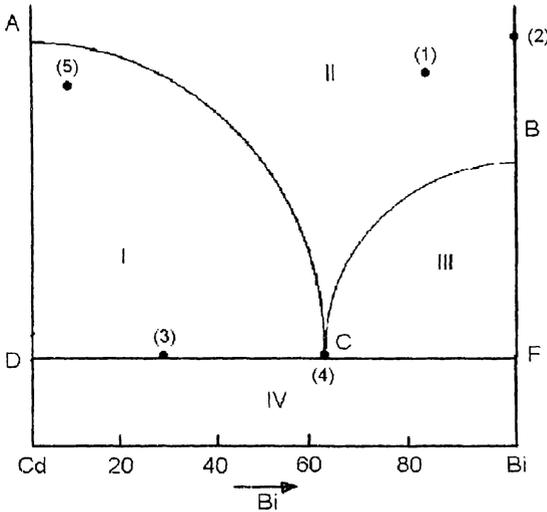


Рис. 2.18. Диаграмма состояния системы Cd-Bi

4. Что называется эвтектической смесью?
5. Какое плавление называют конгруэнтным? Приведите пример системы с конгруэнтной точкой.
6. Чем отличаются сингулярная и конгруэнтная точки на диаграмме плавления двухкомпонентной системы?
7. Какое плавление называют инконгруэнтным? Приведите примеры систем с инконгруэнтным плавлением.
8. Чем точка перетектики отличается от точки эвтектики?
9. Сформулируйте первое правило Алексева для системы из двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью.
10. Что такое диаграмма расслоения?

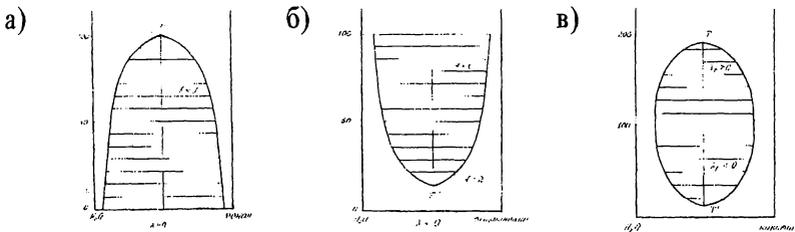


Рис. 2.19. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем с расслоением

Для диаграмм на рис. 2.19 найдите критические точки, укажите ноды.

11. Сформулируйте второе правило Алексеева. Является ли оно верным во всех случаях?
12. Что такое твердые растворы?
13. В чем отличие твердых растворов внедрения и замещения?

2.3.9 Примеры решения задач



Задача № 1

На рис. 2.20 приведена диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, состоящей из веществ А и Б. Определите, какое количество А необходимо добавить к 200 г сплава, содержащего 30% вещества А, чтобы повысить температуру начала кристаллизации до 360 °С.

Решение

Сплав, температура кристаллизации которого 360 °С, содержит 71% вещества А и 29% вещества В (точка С на диаграмме). Обозначим через x количество добавляемого к исходному сплаву вещества А. Тогда количество сплава, начинающего кристаллизоваться при 360 °С, выразится так:

$$71 = \frac{200 \cdot \frac{30}{100} + x}{200 + x} \cdot 100 = \frac{60 + x}{200 + x} \cdot 100\% ;$$

$$x = 283 \text{ г}$$

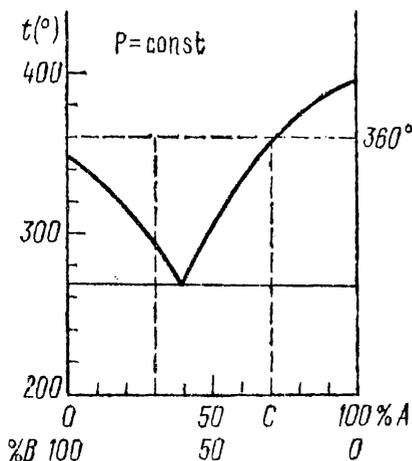


Рис. 2.20. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы с простой эвтектикой

Задача № 2

На рис. 2.21 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы. Используя ее, определите состав и массу твердой и жидкой фаз для системы, получаемой смешением 180 г вещества А и 20 г вещества В при 375°C .

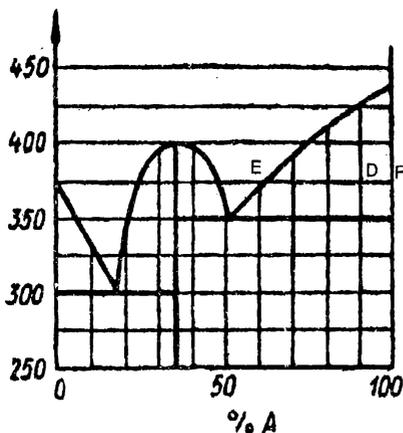


Рис. 2.21. Диаграмма состояния двухкомпонентной системы

Решение:

Определим массу смеси: $180 \text{ г (A)} + 20 \text{ г (B)} = 200 \text{ г (смесь)}$,

$$\omega\%(A) = \frac{180\text{г}}{200\text{г}} \cdot 100\% = 90\%.$$

При 375 °С:

$$\frac{\text{масса твердого вещества A}}{\text{масса раствора состава E}} = \frac{ED}{FD} = \frac{3}{1}.$$

Обозначим массу твердого вещества A через x

$$\frac{x}{200 - x} = \frac{3}{1},$$

$$x = 600 - 3x,$$

$$4x = 600,$$

$$x = 150 \text{ г} - \text{твердого вещества A}.$$

2.3.10 Задачи для самостоятельного решения



1. На рис. 2.22 приведена диаграмма плавкости двухкомпонентной системы. В каком соотношении необходимо взять эвтектические сплавы Э₁ и Э₂, чтобы при их сплавлении можно было получить химическое соединение? Ответ: 50% Э₁, 50% Э₂.

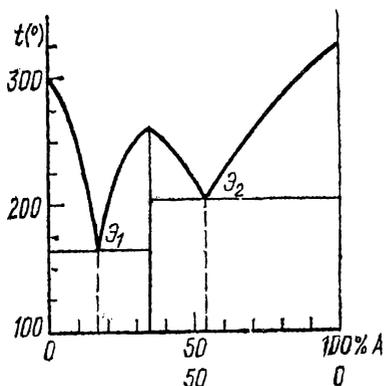


Рис. 2.22. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с двумя эвтектиками

2. На рис. 2.23 приведена диаграмма состояния двухкомпонентной системы. Пользуясь ею, определите, какой состав имеют жидкая

и твердая фазы, если система получена смешением 60 г вещества А и 140 г вещества В при 200 °С. Какова масса жидкой и твердой фаз? Ответ: 67 г А твердого и 133 г жидкости с 45 % А.

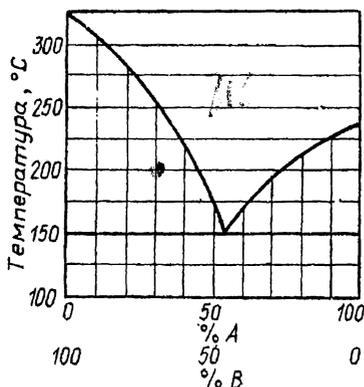


Рис. 2.23. Диаграмма плавления двухкомпонентной системы

3. На рис. 2.24 приведена диаграмма температура – состав ограниченно растворимых жидкостей анилин-гексан. Установите, из чего состоит система, полученная смешением 186 г анилина и 258 г гексана при 30 °С. До какой температуры необходимо нагреть смесь, содержащую 0,8 моль гексана и 0,2 моль анилина, чтобы она стала гомогенной?

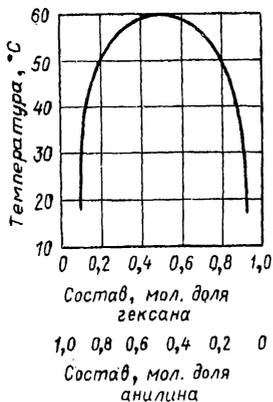


Рис. 2.24. Диаграмма состояния ограниченно растворимых жидкостей анилин-гексан

4. Указать смысл точек и линий на диаграмме (рис. 2.25):

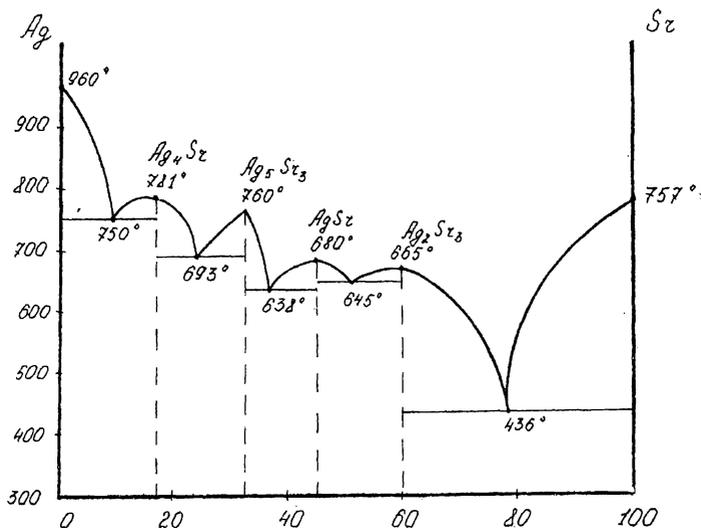


Рис. 2.25. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы Ag–Sr

5. По диаграмме состояния твердого раствора свинец-олово (рис. 2.15) рассчитайте число степеней свободы для точек φ , l , c , α , o , u .

2.4 Равновесия в трехкомпонентных системах

2.4.1 Общая характеристика трехкомпонентных систем



Чем сложнее система, тем, очевидно, больше вариантов ее состояния. Поэтому рассмотрим только некоторые случаи равновесия в трехкомпонентных системах. Наибольшее число сосуществующих в равновесии фаз, очевидно, такое, при котором число степеней свободы будет равно нулю.

В трехкомпонентной системе $\nu = 3 - \varphi + 2$; $\nu = 0$; $\varphi = 5$, то есть в равновесии могут одновременно существовать пять фаз. Рассчи-

таем наибольшее число степеней свободы, возможное в трехкомпонентной системе. Очевидно, что минимальное число фаз равно 1.

$$\nu = 3 - 1 + 2; \quad \nu_{\max} = 4.$$

Следовательно, для полного изображения состояния системы требуется диаграмма в четырехмерном пространстве (что невозможно). Независимыми переменными в этом случае будут: T , P и концентрации двух компонентов, концентрация третьего компонента будет зависимой величиной.

2.4.2 Принципы построения диаграмм состояния трехкомпонентной системы



Как мы уже выяснили, диаграмма состояния трехкомпонентной системы должна быть четырехмерной. Так как четырехмерное пространство нам недоступно, мы вынуждены понижать мерность системы, принимая одну из переменных постоянной. Если принять $P = \text{const}$, то будем иметь трехмерную диаграмму, которую уже можно построить. При этом на плоскости откладывают концентрации двух компонентов, а по вертикали T . При дальнейшем упрощении, если принять, что $T = \text{const}$, диаграмма становится плоской. Однако для того, чтобы был наглядно представлен состав системы по всем трем компонентам одновременно (чтобы не рассчитывать содержание третьего, как разницу между общим содержанием и суммой двух других), был предложен способ изображения диаграмм состояния в виде равностороннего треугольника.

СПОСОБ ГИББСА. Вершины равностороннего треугольника отвечают стопроцентному содержанию каждого из компонентов тройной системы A , B , C . Стороны треугольника отвечают составам двухкомпонентных систем $A-B$, $B-C$, $A-C$. Точки внутри треугольника отвечают трехкомпонентной системе.

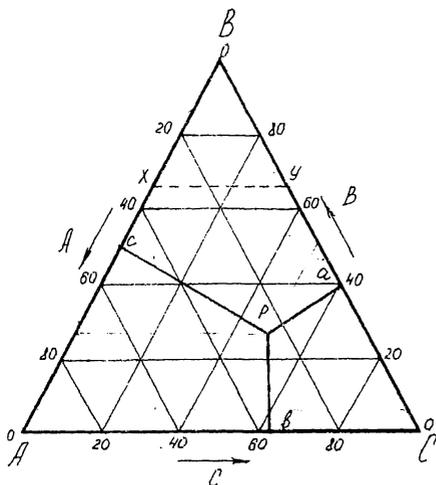


Рис. 2.26. Определение состава трехкомпонентной системы с помощью треугольника Гиббса

Свойство равностороннего треугольника:

сумма перпендикуляров, опущенных из любой точки внутри треугольника на каждую из его сторон, равна высоте треугольника.

Принимая, что длина всей высоты равна ста весовым или объемным процентам, состав всей системы можно выразить длиной соответствующих перпендикуляров. При этом содержанию данного компонента будет отвечать длина перпендикуляра, опущенного на сторону, находящуюся противоположно от вершины. Так, точка *P* соответствует составу (*pa*) *A*–25%, (*pb*) *B*–25%, (*pc*) *C*–50%.

Длину перпендикуляров легко оценить с помощью сетки на треугольнике. Сетка представляет собой линии трех групп, причем линии каждой из трех групп проведены перпендикулярно одной из высот треугольника. При этом каждая из высот делится этими перпендикулярами на пять-десять или сто равных частей.

СПОСОБ РОЗЕБОМА. Состав тройной системы в треугольной диаграмме можно представлять иначе, используя отрезки прямых, параллельных сторонам треугольника, исходящих из точки внутри треугольника, до пересечения с каждой из сторон.

Этот способ основан на том, что сумма построенных таким образом отрезков равна стороне треугольника.

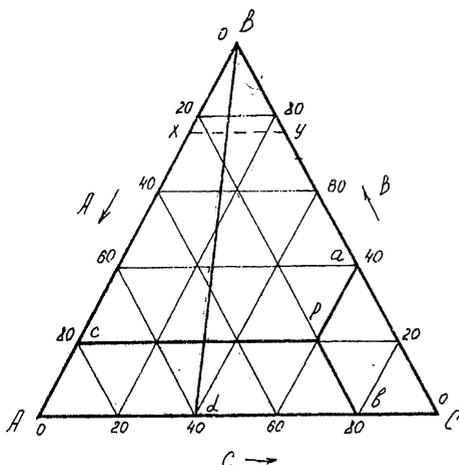


Рис. 2.27 Определение состава трехкомпонентной системы с помощью метода Розебома

На рис. 2.27 в треугольнике точкой p отмечен состав трехкомпонентной системы. Из точки p на все три стороны проведены линии, параллельные каждой из сторон: $pa \parallel AB$ и соответствует составу компонента $A(20\%)$; $pb \parallel BC$ и соответствует содержанию компонента $B(20\%)$; $pc \parallel AC$ и соответствует содержанию компонента $C(60\%)$. Длину этих отрезков можно оценить либо по длине их проекций на соответствующие стороны треугольника, либо с помощью сетки.

Свойства линий внутри треугольника

1. Линии, параллельные одной из сторон треугольника, представляют собой геометрические места точек, соответствующих ряду смесей с одинаковым содержанием одного из компонентов. Так линия xy отвечает содержанию компонента B в смесях 75% . Это видно из того, что любой перпендикуляр, опущенный на сторону треугольника, противоположную вершине B , будет равен по сетке 75 единицам (если пользоваться способом Гиббса).

2. Линия Bd , проведенная из вершины треугольника до пересечения с противоположной стороной, является геометрическим местом точек, соответствующих ряду систем с постоянным соотношением в содержании двух компонентов. Так, линия Bd отвечает системам с соотношением содержания между A и C 2:3. К треугольным системам применимо правило рычага.

2.4.3 Тройные жидкие системы



Если тройные системы состоят из жидкостей, которые ограничено взаимно растворимы, то на треугольных диаграммах, подобно диаграммам для бинарных систем, появляются области расслаивания. Фигуративной точке внутри области расслаивания отвечают фигуративные точки двух фаз, на которые расслаивается система. Разумеется, что поскольку температура влияет на взаимную растворимость жидкостей, то область расслаивания, то есть ее величина и очертания, зависят от температуры.

Рассмотрим диаграмму состояния для системы, где три компонента образуют две пары неограниченно растворимых систем и одну пару ограниченно взаимно растворимых. Это, например, система хлороформ – ацетон – вода, где ацетон и вода, а также ацетон и хлороформ дают взаимно неограниченно растворимые системы, а хлороформ и вода взаимно растворяются ограниченно.

Экспериментально эту систему изучают, например, путем приготовления серии растворов ацетон – хлороформ разных концентраций и далее, прибавляя к ним воду до начала расслоения, определяют состав тройной системы.

Полученные результаты пересчитывают на процентную концентрацию каждого из компонентов и наносят эти точки на треугольную диаграмму способом Гиббса или Розембома.

Так, если взять сначала растворы хлороформа с низким содержанием ацетона, то малейшее прибавление воды вызывает рас-

слоение в системе, то есть появление двух фаз. По мере увеличения количества ацетона все большее количество воды способно раствориться в системе без нарушения ее гомогенности.

Теперь возьмем систему ацетон – вода с разными концентрациями компонентов и будем прибавлять хлороформ, тогда малейшие прибавления хлороформа вызывают расслоения системы. При росте содержания ацетона при все больших концентрациях хлороформа будет наблюдаться расслоение. В результате исследования получается кривая расслоения или диаграмма состояния (рис. 2.28).

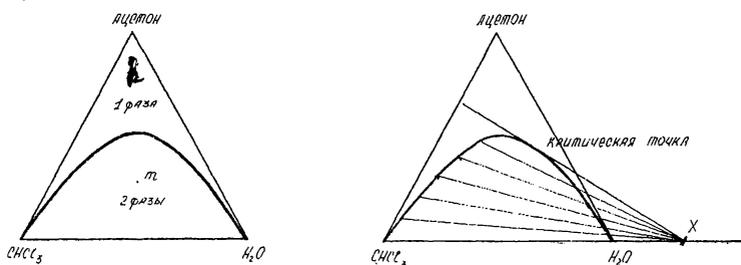


Рис. 2.28. Кривая расслоения тройной системы ацетон – хлороформ – вода

Полученная кривая расслоения называется *бинодальной кривой*, так как она связывает составы двух равновесных фаз.

На этой диаграмме точка k соответствует трехкомпонентной однофазной системе. При $P, T = const$ $v = k - \varphi = 3 - 1 = 2$, то есть в этой области в известных пределах можно менять состав всей системы (изменяем концентрации двух компонентов, тем самым определяем и концентрацию третьего компонента). В точке m , где система двухфазна, всего одна степень свободы, то есть можно менять только концентрацию одного из компонентов, не меняя числа и состава фаз. (При добавлении одного из компонентов к тройной смеси изменяется лишь объем фаз, но не их состав, который определяется константой распределения, а не их числом.)

В двухкомпонентной системе с ограниченной растворимостью направления связующих равновесные фазы линии найти было легко, проведя через точку гетерогенной области изотерму. Пересече-

ние этой ноды с кривой расслоения давало состав двух равновесно сосуществующих фаз. В случае тройной системы направление ноды определить без проведения эксперимента нельзя, то есть состав двух равновесно сосуществующих фаз можно найти только опытным путем. Это связано с тем, что вся плоскость треугольной диаграммы относится к одной и той же температуре, и любая линия будет изотермой.

Если бы ацетон поровну распределялся между водой и хлороформом, то ноды были бы параллельны основанию треугольника, а бинадаль строго симметрична. Но так как его концентрация в слое хлороформа больше, чем в слое воды, ноды идут наклонно.

Тарасенков установил правило, согласно которому *продолжения всех нод пересекаются в точке, которая лежит на продолжении соответствующей стороны треугольника, причем отрезок этой стороны, заключенной внутри бинадальной кривой, сам является нодой*. Используя правило Тарасенкова, можно, зная лишь состав сопряженных фаз для одного из составов, провести ноды. Для этого проводят линию до пересечения с продолжением стороны треугольника, а уже из нее проводят линии – ноды. Касательная, проведенная из точки x к бинадальной кривой, касается ее в точке, которую называют *критической*. Через нее проходят все ноды, и система становится гомогенной, то есть фазы перестают различаться.

Диаграммы состояния тройных систем можно использовать в аналитических целях. Например, если имеется неизвестная по составу двойная смесь ацетона и хлороформа и требуется найти ее состав, то смесь титруют водой до появления муты, то есть образования второй фазы. Зная диаграмму состояния этой системы, количество взятой смеси и количество прибавленной воды, легко определить количество ацетона и хлороформа в смеси, так как она расслаивается при строго определенном соотношении между всеми компонентами.

Если две пары жидкостей ограниченно растворимы, то диаграмма состояния имеет другой вид, представленный на рис. 2.29.

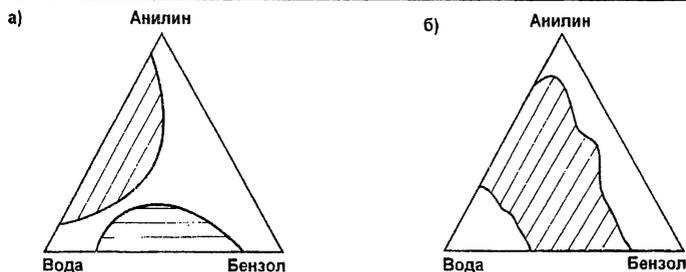


Рис. 2.29. Диаграмма состояния тройной системы с двумя парами ограниченно растворимых жидкостей анилин – вода – бензол: а) стандартная температура; б) пониженная температура

Вода – анилин и вода – бензол взаимно ограниченно растворимы и дают две бинодальные кривые. При повышении температуры их взаимная растворимость возрастает; при понижении температуры – уменьшается, кривые и их критические точки сливаются. Область расслоения на диаграмме шире.

Более редки случаи, когда три компонента в области одних концентраций дают взаимно ограниченные пары по растворимости, в другой области существует полная взаимная растворимость. Например, такой является система нитрилантарная кислота – вода – эфир. При повышении температуры их взаимная растворимость увеличивается, а области расслоения уменьшаются (рис. 2.30а). При понижении температуры взаимная растворимость падает и кривые расслоения сливаются, образуя систему из трех жидких фаз внутри области расслоения (рис. 2.30б).

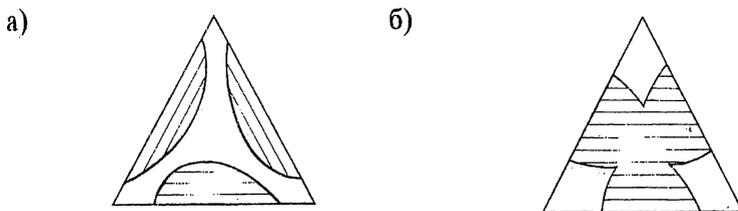


Рис. 2.30. Диаграмма состояния тройной системы нитрилантарная кислота – вода – эфир

2.4.4 Объемные диаграммы состояния



Диаграммы состояния трехкомпонентной жидкой системы в виде кривой расслоения на плоском треугольном поле являются сечением объемной диаграммы состояния при данной температуре.

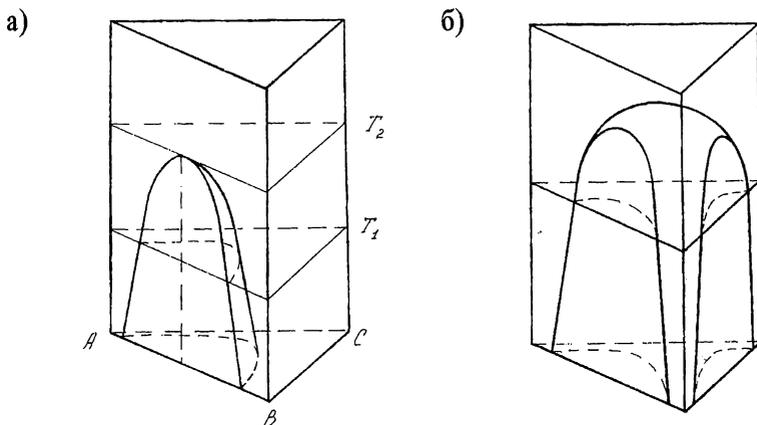


Рис. 2.31. Объемные диаграммы тройной жидкой системы:

а) с одной парой взаимно ограниченно растворимых жидкостей;

б) с двумя парами взаимно ограниченно растворимых жидкостей

Для построения объемной диаграммы необходимо по оси, вертикальной к плоскости треугольника, отложить температуру. Тогда диаграмме с одной парой взаимно ограниченно растворимых жидкостей ($A-B$) и двумя парами взаимно неограниченно растворимых жидкостей ($A-C$) и ($B-C$) будет соответствовать объемная диаграмма, представленная на рис. 2.31а.

Для твердых систем, когда изучаются кривые кристаллизации трех компонентов, каждая пара из которых дает диаграмму с одной простой эвтектикой, боковые грани объемной диаграммы также представляют собой диаграммы плавкости двойных систем (рис. 2.32).

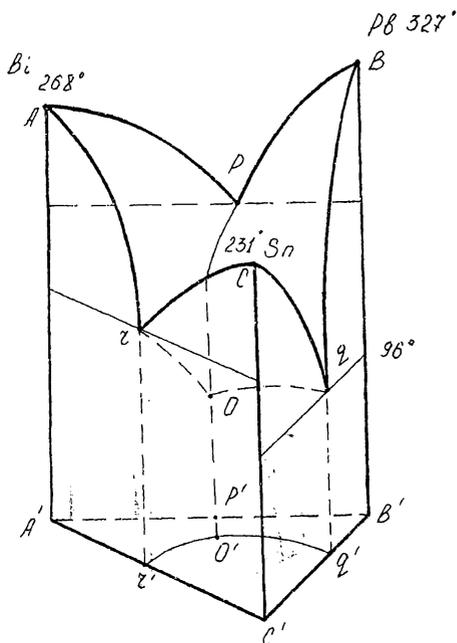


Рис. 2.32. Объемная диаграмма кристаллизации трехкомпонентной системы

Точки, отвечающие выделению кристаллов каждого из компонентов A , B , C из тройных расплавов, образуют три кривые поверхности Aop , $Broq$, $Croq$. Проекция этих кривых поверхностей на основании треугольной призмы дает кривые $r'o'$, $p'o'$, $q'o'$, при этом в области $A'p'o'r'$ выделяются кристаллы A в первую очередь и далее — соответственно диаграмме.

В точке тройной эвтектики O одновременно выделяются при охлаждении все три компонента. В этой точке в равновесии находятся все четыре фазы: расплав и три твердых компонента. При постоянном давлении

$$\nu = k - \varphi + 1 = 3 - 4 + 1 = 0,$$

то есть система неинвариантна. Иначе говоря, координаты тройной эвтектики строго заданы. Сечение диаграммы при температуре ниже всех бинарных солидусов, но выше общей эвтектики даст следующую плоскую диаграмму (рис. 2.33):

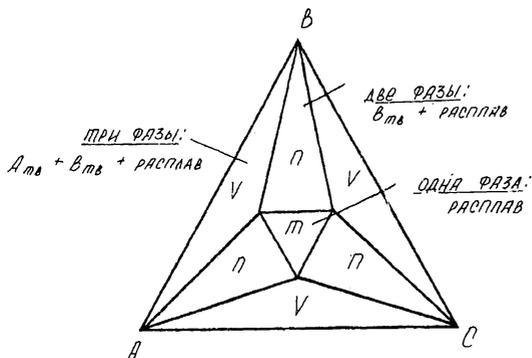


Рис. 2.33. Плоская диаграмма кристаллизации тройной системы

2.4.5 Распределение растворенного вещества между двумя фазами



При прибавлении третьего вещества к системе, состоящей из двух жидких фаз, происходит его распределение с различными равновесными концентрациями в каждой из фаз. Если при прибавлении третьего вещества его количество достаточно мало (область разбавленных растворов), то отношение концентраций вещества в двух фазах остается постоянным и не зависит от концентрации.

Для примера приведем данные по распределению Br_2 между $CHCl_3$ и H_2O .

$C_{Br_2} (в H_2O) = C_1$	0,0075	0,015	0,022	0,029	0,0366
$C_{Br_2} (в CHCl_3) = C_2$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
$k = \frac{C_2}{C_1}$	66,7	66,7	68,2	69,0	69,5

Отношение концентраций третьего компонента в первых двух постоянно и называется *коэффициентом распределения*. Выведем закон распределения при равновесии вещества в двух фазах.

Распределение компонента между несмешивающимися жидкостями широко используется при экстракции. Особенно это относится к препаративной органической химии, когда необходимо извлечь продукт синтеза. Так, если какой-либо углеводород в результате синтеза получен в неуглеводородной среде, то его легко извлечь другим углеводородом, в котором он легко растворяется.

При экстракции данным объемом растворителя из данного объема раствора будет извлечено больше вещества при разделении растворителя на несколько порций и применении ряда растворителей.

Пусть V_1 – объем раствора, содержащий определенное количество q_0 растворенного вещества, которое надо экстрагировать при помощи второго растворителя, не смешивающего с первым; V_2 – объем растворителя, употребляемый на каждое экстрагирование.

Предположим, что после первого экстрагирования в исходном растворе останется q_1 растворенного вещества, тогда количество экстрагированного вещества, заключенного в объеме V_2 , равно $q_{э,1} = q_0 - q_1$.

Если экстрагируемое вещество не диссоциирует и не ассоциирует ни в одном из растворителей, то равновесные концентрации его в первом и втором растворителях будут:

$$C_1 = \frac{q_1}{V_1}; \quad C_2 = \frac{q_0 - q_1}{V_2}.$$

Согласно закону распределения,

$$k = \frac{C_1}{C_2} = \frac{q_1 \cdot V_2}{(q_0 - q_1) \cdot V_1}, \quad \text{откуда} \quad q_1 = q_0 \cdot \frac{k \cdot V_1}{k \cdot V_1 + V_2}.$$

Если после отделения экстрагированного вещества от растворителя снова повторить экстрагирование, добавив тот же объем растворителя, то в него экстрагируется

$$q_{э,2} = q_1 - q_2,$$

где q_2 – количество вещества, оставшееся после второй экстракции в растворе.

После второго экстрагирования имеем:

$$k = \frac{q_2 \cdot V_2}{(q_1 - q_2) \cdot V_1}, \quad q_2 = q_1 \cdot \frac{k \cdot V_1}{k \cdot V_1 + V_2}.$$

Если вместо q_1 поставить его значение, получим:

$$q_2 = q_0 \cdot \left(\frac{k \cdot V_1}{k \cdot V_1 + V_2} \right)^2.$$

После n экстрагирований в исходном растворе останется

$$q_n = q_0 \cdot \left(\frac{k \cdot V_1}{k \cdot V_1 + V_2} \right)^n$$

Количество экстрагированного вещества определяется выражением

$$q_{\text{Э},n} = q_0 - q_n = q_0 \cdot \left[1 - \left(\frac{k \cdot V_1}{k \cdot V_1 + V_2} \right)^n \right],$$

так как $\frac{k \cdot V_1}{k \cdot V_1 + V_2} < 1$, то чем больше n , то есть число экстрагирований, тем меньше количество вещества, остающегося в растворе.

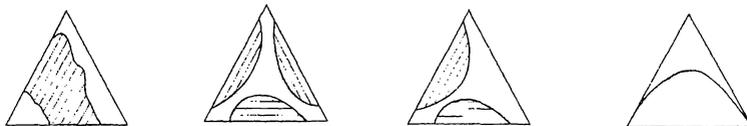
Таким образом, многократное экстрагирование определенным объемом растворителя выгоднее, чем однократное этим же объемом растворителя.

2.4.6 Вопросы для самопроверки



1. Дайте характеристику трехкомпонентной системе с точки зрения правила фаз Гиббса.
2. Возможно ли построить диаграмму состояния трехкомпонентной системы, не принимая постоянными давление и температуру, почему?

3. Сравните способы построения диаграмм состояния трехкомпонентной системы по Гиббсу и Розебому. Что общего и чем отличаются эти способы?
4. Какие свойства равностороннего треугольника использовал Гиббс для нахождения состава системы в каждой точке?
5. Какие свойства равностороннего треугольника использовал Розебом для построения диаграмм состояния системы?
6. От каких параметров тройной жидкой системы зависят величина и очертания области расслаивания?
7. Приведите примеры систем, которым отвечают следующие диаграммы состояния:



Как практически строят диаграммы состояния таких систем?

8. Для чего используют правило Тарасенкова? Как оно звучит?
9. Как из плоской диаграммы состояния получить объемную?
10. Что называется коэффициентом распределения? Приведите примеры, в которых используется процесс экстракции. Почему многократное экстрагирование проводить выгоднее, чем однократное?

Блок-схема "Равновесие в трёхкомпонентных системах"

Трёхкомпонентная система

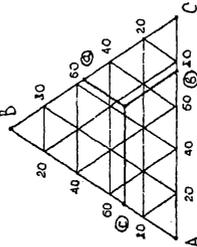
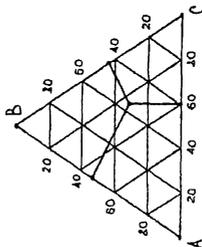
- Число компонентов — $K = 3$
- Мак число фаз — $\varphi_{\text{max}} = 5$
- Мак число степеней свободы — $V = 4$

Диаграмма состояния

$$P = \text{const}$$

$$T = \text{const}$$

Способ Гиббса Способ Розенбума



Различия:

1. За 100% — высота треугольника.
 2. Содержание компонента — длина перпендикуляра, опущенного на сторону, противоположную соответствующей компоненту вершине.
- Сходства:
1. Вершина треугольника соответствует 100% компонента.
 2. Пощка на стороне выражает состав бинарной смеси.
 3. Пощка внутри выражает состав тройной системы.

Диаграмма состояния — диаграмма, выражающая зависимость состояний системы (и фазовых равновесий) в ней от внешних условий или от состава системы.

Фигуративная пощка — любая пощка на диаграмме состояния.

3. Равновесия в адсорбционных процессах

3.1 Адсорбция. Основные понятия.

Адсорбционные силы

3.1.1 Основные термины и понятия



Любые гетерогенные процессы, например, разложение или образование твердого химического соединения, растворение твердых тел, газов и жидкостей, испарение, возгонка, а также важные процессы гетерогенного катализа и электрохимические процессы, проходят через *поверхности раздела* твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, твердое тело – твердое тело, жидкость – жидкость или жидкость – газ. Состояние вещества у поверхности раздела соприкасающихся фаз отличается от его состояния внутри этих фаз вследствие различия молекулярных полей в разных фазах. Это различие вызывает особые *поверхностные явления* на границе раздела фаз, например, на границе жидкости с газом или с другой жидкостью действует *поверхностное натяжение*. Поверхностное натяжение определяет ряд важных свойств, таких как шарообразная форма пузырьков газа или капель жидкости (в туманах, эмульсиях, при расплавлении расплавленных стекол, при образовании новых фаз и т. п.).

В случаях, когда поверхности раздела фаз невелики, особенностями свойств вещества у поверхности раздела по сравнению со свойствами самих соприкасающихся фаз большой массы можно было пренебречь. Однако в тех случаях, когда поверхность раздела фаз велика, особенно в случае высокодисперсных систем, отличиями свойств вещества у поверхности раздела пренебречь уже нельзя, и по мере увеличения поверхности раздела (увеличения *степени дисперсности*) эти отличия начинают играть в системе определяющую роль.

Поверхностные явления представляют большой теоретический и практический интерес. Изучая эти явления, можно судить об энергии и природе взаимодействия молекул. Практическое значение поверхностных явлений обусловлено тем, что вещества с вы-

сокоразвитой поверхностью весьма распространены в природе (например, в почвах, растительных и животных тканях) и широко используются в технике (например, наполнители резин и других пластических масс, пигменты, твердые смазки и многие другие вещества, используемые в таких важных в химической промышленности процессах, как гетерогенный катализ или разделение, очистка и анализ газов и жидкостей). Поверхностные явления играют важную роль в полупроводниковой технике, металлургии, электрохимии, при защите от коррозии, диспергировании различных материалов, при крашении, моющем действии, а также в устойчивости туманов и т.д.

Представим себе поверхность твердого тела на границе с газом. Внутри твердого тела частицы (атомы, ионы или молекулы), образующие его решетку, правильно чередуются в соответствии с кристаллической структурой, причем их взаимодействия уравновешены. Состояние же частиц, находящихся на поверхности, иное, их взаимодействия не уравновешены, и поэтому поверхность твердого тела притягивает молекулы вещества из соседней газовой фазы. В результате концентрация этого вещества на поверхности становится больше, чем в объеме газа, газ *адсорбируется* поверхностью твердого тела. Таким образом, *адсорбция* представляет собой концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (твердая – жидкая, твердая – газообразная, жидкая – жидкая, жидкая – газообразная). Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется *адсорбентом*, а поглощаемое из объемной фазы вещество называется *адсорбатом*. Адсорбция из смесей связана с конкуренцией молекул различных компонентов. Например, при адсорбции из бинарного жидкого раствора увеличение концентрации у поверхности одного компонента (сильнее адсорбирующегося) приводит к уменьшению концентрации другого (слабее адсорбирующегося).

Адсорбент поглощает из объемной фазы тем больше вещества, чем больше его поверхность. Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называется *удельной поверхностью*. Активные, то есть хорошо поглощающие адсорбенты, обладают весьма большой

удельной поверхностью. Величина удельной поверхности у разных адсорбентов может быть весьма различной. Непористые тела с удельной поверхностью от нескольких $\text{м}^2/\text{г}$ до сотен $\text{м}^2/\text{г}$ представляют пигменты и наполнители, например, пигментная двуокись титана, аэросил – высокодисперсный кремнезем, применяемый в качестве наполнителя многих пластических масс и покрытий (его получают при действии воды на SiCl_4 при высоких температурах), сажи, используемые как пигменты и как наполнители резин. Еще большее увеличение поверхности связано обычно с наличием в твердом теле узких пор; примерами таких высокодисперсных пористых тел с удельной поверхностью до нескольких сотен и даже до тысячи $\text{м}^2/\text{г}$ являются активный уголь, силикагель, пористые кристаллы цеолитов, применяемых в качестве молекулярных сит (поры молекулярных сит доступны для молекул небольших размеров и недоступны для больших молекул).

Явление адсорбции было открыто во второй половине XVIII века. Шееле в 1773 г. в Швеции и Фонтана в 1777 г. во Франции наблюдали поглощение газов углем, а Ловитц в 1785 г. в России наблюдал поглощение углем органических веществ из водных растворов. Явление адсорбции газов активным углем было использовано Н.Д.Зелинским при создании противогаза для защиты от отравляющих веществ, применявшихся во время первой империалистической войны: в противогазе пары отравляющих веществ хорошо адсорбировались из потока воздуха активным углем. Разделение веществ на основе их различной адсорбируемости широко используется в настоящее время как в промышленности, так и для аналитических целей. Впервые возможность использования адсорбции смесей для их анализа была открыта М.С.Цветом в 1903 г. в Варшаве, который применил адсорбенты для разделения окрашенных биологически активных веществ и в связи с этим назвал этот метод хроматографическим адсорбционным разделением смесей. В настоящее время хроматографические методы широко используются для анализов сложных смесей и для автоматического регулирования технологических процессов.

3.1.2 Адсорбционные силы



Какова природа сил, вызывающих адсорбционное взаимодействие?

В настоящее время установлено, что взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом может иметь различный характер, то есть связь адсорбент–адсорбат может быть различна.

Рассмотрим отдельные виды сил, играющих важную роль в адсорбции.

3.1.2.1 Силы межмолекулярного взаимодействия или силы Ван-дер-Ваальса

3.1.2.1.1 Дисперсионные силы



В простейшей трактовке в рамках классической физики происхождение дисперсионных сил следующее. Допустим, что молекула адсорбата имеет один электрон. Так как он двигается в среднем на некотором конечном расстоянии от ядра, в каждый данный момент времени в молекуле возникает так называемый мгновенный диполь. В случае электрически симметричной молекулы он равен в среднем нулю, но в каждый данный момент он не равен нулю. (В рамках квантово-механических воззрений в каждый данный момент можно в электрически нейтральной молекуле выделить места с повышенной электронной плотностью.)

Такая электрически нейтральная и симметричная молекула, подходя к адсорбенту, индуцирует мгновенный диполь противоположного знака на поверхности адсорбента.

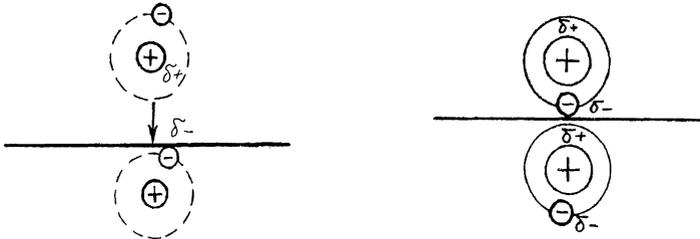


Рис. 3.1. Схема возникновения дисперсионных сил

Взаимодействие между мгновенными диполями в молекуле адсорбата и на поверхности адсорбента приводит к притягиванию адсорбата. Вот эти силы, обусловленные притяжением во взаимодействующих частицах мгновенных диполей, и называются дисперсионными силами межмолекулярного взаимодействия. Эти мгновенные диполи при сближении молекул согласованно флуктуируют, то есть колеблются по направлению и знаку. Это вызывает дисперсию света, почему эти силы и назвали дисперсионными.

В простейшем случае для энергии дисперсионного взаимодействия сферических симметричных молекул можно записать:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{c}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} - \text{эмпирическое уравнение Леннарда-Джонса,}$$

где: c – константа, связанная с энергией ионизации молекул и их поляризуемостью; r – межмолекулярное расстояние; $\frac{B}{r^{12}}$ – член, учитывающий отталкивание при очень малых расстояниях.

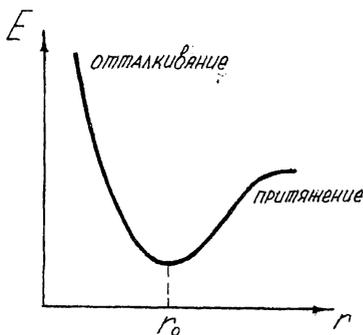


Рис. 3.2. График изменения энергии дисперсионного взаимодействия в зависимости от межмолекулярного расстояния

При больших расстояниях, когда электронные оболочки не перекрываются, преобладают силы притяжения, и второй член уравнения мал, при малых расстояниях начинают действовать силы отталкивания, и первый член уравнения невелик. Для каждой системы адсорбент-адсорбат r , где E_{\min} , имеет свое значение.

Таким образом, хотя дисперсионные силы имеют электростатическую природу в своей первооснове, они с расстоянием убывают быстрее, чем силы электростатического взаимодействия по закону Кулона:

$$E_{\text{кул}} = -\frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \text{ — закон Кулона}$$

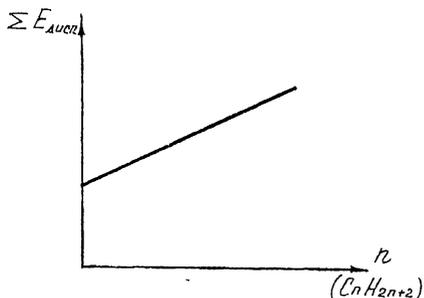


Рис. 3.3. Вид суммарной зависимости суммарной энергии дисперсионного взаимодействия от числа углеродных атомов в молекулах предельных углеводородов

Величина энергии дисперсионного взаимодействия связана с тем, что адсорбирующаяся молекула взаимодействует не с одним центром на поверхности адсорбента (ионом, атомом или молекулой, образующими его решетку), но со многими соседними центрами. При этом суммарное взаимодействие молекулы адсорбата со всем адсорбентом, обусловленное дисперсионными силами, всегда больше взаимодействия ее с одним центром адсорбента, а суммарное электростатическое взаимодействие может быть и меньше электростатического взаимодействия с одним центром адсорбента (если, например, диполь молекулы адсорбата, притягиваемый катионом решетки, испытывает отталкивание со стороны соседних с этим катионом анионов, образующих вместе с катионами знакопеременную поверхность адсорбента).

3.1.2.1.2 Ориентационные силы

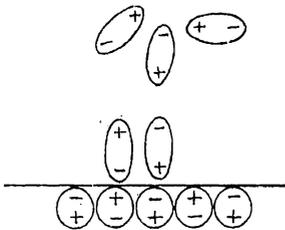


Эти силы проявляются при адсорбции полярных молекул на поверхностях, несущих постоянные электростатические заряды. Эти силы получили название ориентационных потому, что электростатические силы, возникающие между заряженной поверхностью и противоположно заряженным концом диполя молекулы адсорбата стремятся так ориентировать молекулу в пространстве, чтобы обеспечить максимальное притяжение, то есть максимально снизить запас энергии во взаимодействующих частицах. Ориентационные силы также обусловлены электростатическим взаимодействием, они, как и дисперсионные силы, убывают с расстоянием, но для простых полярных молекул по закону, аналогичному закону Кулона:

$$E_{\text{ориент}} = -\frac{c'\mu'}{r^2},$$

где: c' – константа, включающая T^{-1} и заряд поверхности адсорбента, μ – дипольный момент адсорбата.

а)



б)

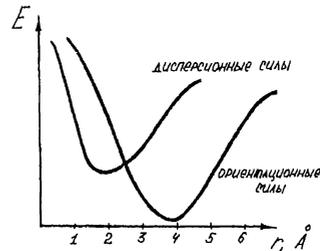


Рис. 3.4. Схема возникновения ориентационных сил (а), график зависимости $E_{\text{ориент}}$ и $E_{\text{дисп}}$ от межмолекулярного расстояния (б)

Как правило $E_{\text{ориент}} > E_{\text{дисп}}$.

Для сложных молекул, имеющих не диполи, а мультидиполи, эти зависимости усложняются, и $E_{\text{ориент}}$ убывает с расстоянием быстрее, чем r в более высоких степенях r^{-3} , r^{-6} .

3.1.2.1.3 Индукционные силы



Они также имеют электростатическую природу, но обусловлены тем, что, например, в адсорбирующихся неполярных молекулах под влиянием зарядов на поверхности индуцируются дипольные моменты. Может наблюдаться случай, когда адсорбирующаяся полярная молекула на неполярном адсорбенте наводит, индуцирует на нем диполь. Для случая адсорбции полярной молекулы на неполярном адсорбенте энергия взаимодействия за счет индукционных сил будет равна

$$E_{\text{инд}} = -\frac{c'' \mu^2}{r^6},$$

где: c'' – постоянная для данного адсорбента, характеризующая его поляризуемость; μ – дипольный момент молекулы адсорбата.

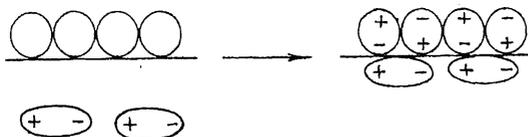


Рис. 3.5. Схема возникновения индукционных сил

Индукционные силы, так называемые силы зеркального отображения, играют важную роль при адсорбции на металле.

Предельным случаем индукционного взаимодействия является адсорбция дипольных молекул на металлах. Рассматривая металл, как изотропное море электронов и положительных ионов (остов), получим, что при подходе полярной молекулы к металлу в нем индуцируются заряды, противоположные по знаку диполью, то есть как бы зеркальное отображение.

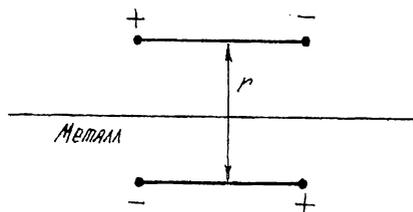


Рис. 3.6. Схема возникновения сил зеркального отображения на металле

$$E_{\text{инд}} = -\frac{c''\mu^2}{(2r)^3},$$

то есть аналогично закону Кулона, но не r^2 , а r^3 .

Все указанные силы межмолекулярного взаимодействия называются силами Ван-дер-Ваальса. Первой особенностью межмолекулярного взаимодействия при адсорбции, например, газов на твердых поверхностях, является то, что при адсорбции молекула адсорбата взаимодействует не с одной молекулой на поверхности адсорбента, а со многими одновременно. Это связано, в частности, с тем, что кристалл адсорбента следует рассматривать как макромолекулу с «обобщенным электронным хозяйством». По этой причине суммарное взаимодействие в системе адсорбент–адсорбат всегда больше, чем какой-либо из видов взаимодействия по отдельности.

Другой особенностью адсорбции газов на твердых поверхностях является очень тесное сближение молекул (или других частиц адсорбата) с частицами, находящимися на поверхности адсорбента, так как эти расстояния соизмеримы с теми, что имеются в конденсированных телах (жидкостях, твердых телах). Это и не удивительно, так как природа сил по сути одна и та же и в случае адсорбции, и в случае межмолекулярного взаимодействия (ассоциация, сольватация) в жидкостях.

Силы Ван-дер-Ваальса действуют только на достаточно малых расстояниях ($3\text{--}5\cdot 10^{-8}$ см) и убывают с расстоянием практически по одному закону $\frac{1}{r^n}$ ($6 > n > 2$). Их энергия имеет величину 0,4–4,2 кДж/моль, что меньше энергии межмолекулярных сил.

3.1.2.1.4 Специфические силы. Хемосорбция

3.1.2.1.4.1 Водородная связь



Следует отметить, что при адсорбции часто наблюдается особый вид межмолекулярного взаимодействия, а именно, образование водородной связи.

Если межмолекулярное вандерваальсово взаимодействие часто называют неспецифическим, так как в нем мало проявляется специфика химического взаимодействия, и силы, вызывающие его, в основном физические, то водородную связь считают более специфичной, то есть более приближающейся к химической. Это связано не только с тем, что водородная связь значительно прочнее сил Ван-дер-Ваальса (4-10 ккал/моль против 1-2 ккал/моль), но и с тем, что при образовании водородной связи происходит перекрывание электронных облаков, как и при образовании химической связи, поэтому особенности строения молекул, их химическая специфика сказываются сильнее. Одна из причин образования водородной связи может быть связана с электростатикой, но в последнее время водородная связь трактуется как донорно-акцепторная. В молекулах ароматических соединений в образовании водородной связи участвует сопряженная система π-электронов.

Рассмотрим, например, адсорбцию различных молекул (вода, спирт, бензол) на гидроксильированном силикагеле. Силикагель – это полимер кремневой кислоты.

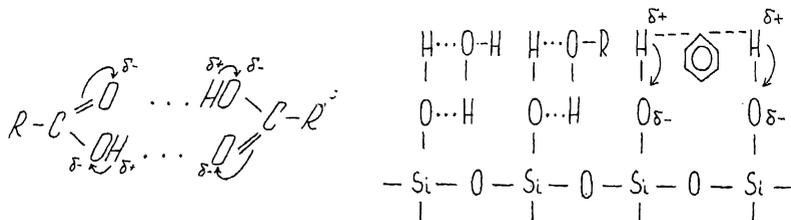


Рис. 3.7. Схема образования водородной связи при адсорбции различных молекул (воды, спирта, бензола) на силикагеле

Точнее адсорбцию бензола можно показать так (с учетом плоского расположения C_6H_6 (рис. 3.8):

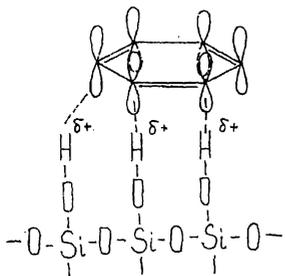


Рис. 3.8. Схема адсорбции молекул бензола на силикагеле

При адсорбции на силикагеле водород гидроксильных групп адсорбента образует водородные связи с кислородом воды, спиртов, эфиров. За счет локализации положительного заряда на водородных атомах в гидроксильных группах силикагеля возможно образование водородной связи его поверхности с ароматическими или другими молекулами, имеющими π -электроны или вообще участки с повышенной электронной плотностью. В последнем случае атомы водорода предоставляют свои орбиты, а π -электроны занимают их.

Очевидно, что чем более легко образуется водородная связь и чем на более низкий энергетический уровень при этом переходит система, тем прочнее эта связь. То же самое можно сказать и о других силах межмолекулярного взаимодействия. Поэтому если может происходить одновременная адсорбция нескольких компонентов, то в первую очередь будут адсорбироваться молекулы, наиболее сильно взаимодействующие с адсорбентом.

3.1.2.1.4.2 Силы химического средства

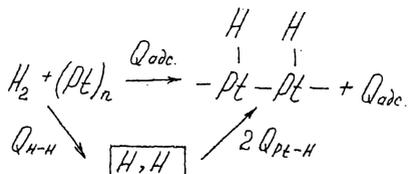


Крайним случаем специфического взаимодействия при адсорбции является адсорбция за счет сил химического средства. Это — хемосорбция. При адсорбции между молекулой адсорбата и адсорбента могут возникать прочные химические связи с образованием

поверхностного химического соединения. Это соединение образуется не в виде отдельной фазы, а только в виде поверхностного соединения.

Хемосорбция происходит за счет остаточных валентных или координационных сил, имеющихся в поверхностных слоях адсорбента. Хемосорбция, как и вообще адсорбция, как правило, экзотермична. Так при хемосорбции водорода, кислорода на металлах платиновой группы тепловой эффект достигает в среднем 20 ккал/моль.

Какова же энергия связи адсорбент-адсорбат, если $Q_{\text{адс}}=20$ ккал/моль, и происходит адсорбция водорода на платине?



$$Q_{\text{Pt-H}} = ?$$

$$Q_{\text{адс}} = 20 \text{ ккал/моль,}$$

$$Q_{\text{H-H}} = -104 \text{ ккал/моль,}$$

$$Q_{\text{адс}} = Q_{\text{H-H}} + 2 \cdot Q_{\text{Pt-H}}$$

$$Q_{\text{Pt-H}} = 0,5 \cdot (Q_{\text{адс}} - Q_{\text{H-H}}) = 0,5 \cdot (20 - (-104)) = 62 \text{ ккал/моль.}$$

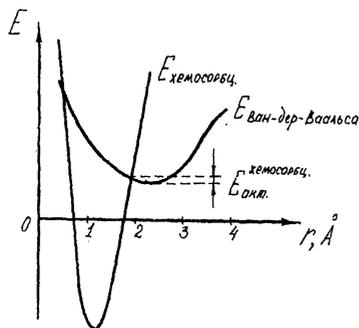


Рис. 3.9. Зависимость энергии взаимодействия от межмолекулярного расстояния при адсорбции молекул

Как видим, энергия связи адсорбент-адсорбат весьма велика и по своей величине приближается к обычной энергии химической связи. Таким образом можно приближенно считать, что энергия

сил Ван-дер-Ваальса, водородной и хемосорбционной связи относятся между собой как:

1 – 2	5 – 10	50 – 100
силы Ван-дер-Ваальса	водородная связь	силы хемосорбции

Однако надо учесть, что при хемосорбции не образуется соединений, подчиненных стехиометрическим законам.

При хемосорбции образуется «общее электронное хозяйство» в системе адсорбент–адсорбат (рис. 3.10).

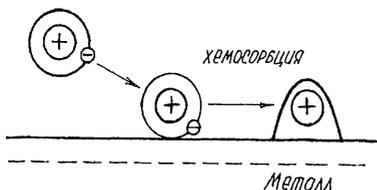


Рис. 3.10. Схема адсорбции молекулы на металле

Особый вид хемосорбции – это хемосорбция с образованием ионной связи, то есть за счет кулоновских сил. Так, если поместить в вакуум вольфрамовую и платиновую проволоку, то на их поверхности легко фиксируется некоторый отрицательный заряд за счет электронных облаков, выходящих за пределы поверхности металла на расстоянии нескольких Å . Если теперь в эту систему впустить пары, например, щелочного металла, то происходит образование хемосорбционного слоя с ионной связью $Me-Na$.

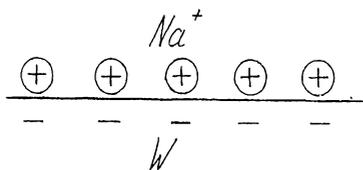


Рис. 3.11. Схема образования хемосорбционного слоя

Однако это уже конечный результат. Вначале атомы Na адсорбируются за счет сил зеркального отображения, а уже потом за счет высокого сродства $W(Pt)$ к электрону происходит переход электрона с Na на W и образуется ионная связь.

Таким образом, тип связи при адсорбции, прочность связи адсорбент–адсорбат могут со временем изменяться. Следует учитывать, что часто невозможно определить, какой точно тип связи при адсорбции. При адсорбции часто одновременно действуют несколько сил, но одна из них превалирует, то есть ответственна в основном за адсорбцию. Кроме того, во времени может наблюдаться переход одного вида адсорбционной связи в другой. Все это говорит о большой сложности адсорбционных явлений, до конца еще не изученных.

3.1.3 Вопросы для самопроверки



1. Какие явления называют поверхностными?
2. В чем причина проявления аномальных свойств у поверхности?
3. Что такое адсорбция? Приведите примеры адсорбции в природе, технике, химии.
4. Что называется адсорбентом, адсорбатом, адсорбтивом?
5. Какая характеристика адсорбента дает возможность оценить его адсорбционные свойства? Приведите примеры и классификацию адсорбентов.
6. Какова природа сил, вызывающих адсорбционное взаимодействие?
7. Что такое силы Ван-дер-Ваальса? Чем механизм действия ориентационных сил отличается от действия индукционных сил?
8. Что такое мгновенный диполь? С действием сил какого вида связано это понятие?
9. Какие силы называют специфическими? Сравните энергию взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента при действии сил Ван-дер-Ваальса и специфических сил.
10. Действием каких сил обусловлено явление хемосорбции?
11. Приведите примеры практического использования явлений адсорбции, хемосорбции.

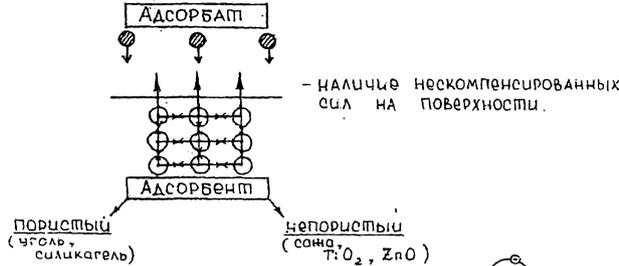
12. Верны ли следующие высказывания:

- 1) На поверхности адсорбента адсорбируются вещества, понижающие поверхностное натяжение его относительно окружающей среды.
- 2) Адсорбция может быть как самопроизвольным, так и не самопроизвольным процессом.
- 3) На поверхности раздела двух фаз адсорбируются преимущественно те вещества, которые по своей полярности занимают промежуточное место между веществами, образующими эти фазы.
- 4) Чем выше пористость адсорбента, тем лучше его адсорбционная способность.
- 5) Понятия «адсорбент» и «адсорбтив» эквивалентны.
- 6) В различных случаях адсорбции играют роль как физическое, так и химическое взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом.
- 7) Адсорбент может быть твердым, жидким и газообразным.
- 8) Адсорбат может быть твердым, жидким и газообразным.
- 9) Адсорбция зависит от физических и химических свойств адсорбента, но не зависит от свойств молекул адсорбата.
- 10) Причина адсорбции – наличие на поверхности тел нескомпенсированных сил, направленных по касательной к поверхности.
- 11) Дисперсионные силы действуют как на больших, так и на малых расстояниях.
- 12) Ориентационные силы действуют только при адсорбции полярных молекул.
- 13) При действии межмолекулярных сил взаимодействие молекул адсорбата и адсорбента осуществляется попарно.
- 14) Энергии водородной связи и хемосорбционной связи сравнимы между собой по величине.

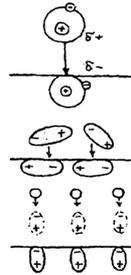
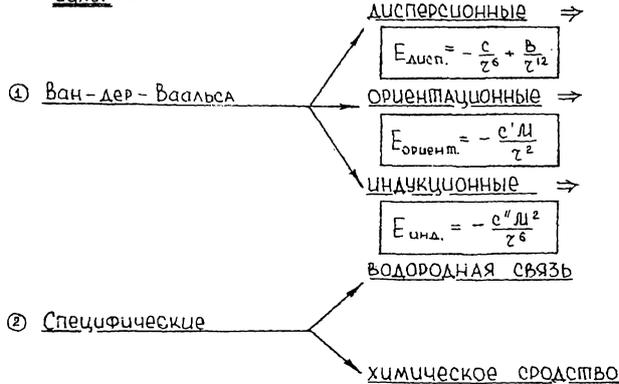
Блок-схема "Адсорбция - основные понятия"

Адсорбция - увеличение концентрации компонента на поверхности тела.

Причина адсорбции -



Адсорбционные силы -



Адсорбент - вещество, на поверхности которого происходит увеличение концентрации.

Адсорбат - вещество, которое поглощается из объёма.

Удельная поверхность - поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента.

Дисперсионные силы - силы взаимодействия мгновенных диполей.

Ориентационные силы - электростатические силы, возникающие между заряженной поверхностью и противоположно заряженным концом диполя молекулы адсорбата.

Индукционные силы - электростатические силы взаимодействия заряженной поверхности с мгновенным диполем адсорбата.

3.2 Изотермы адсорбции

3.2.1 Изотерма Генри



Изотермой адсорбции называют уравнение, связывающее между собой концентрацию адсорбата на поверхности адсорбента с концентрацией адсорбата в объемной фазе при постоянной температуре.

Обычно поверхность активных адсорбентов неоднородна, что связано с особенностями их получения и строения. Неоднородность поверхности сильно усложняет трактовку явления адсорбции. Поэтому для получения простейших закономерностей обращаются к однородным поверхностям.

Для упрощения рассуждений примем, что поверхность адсорбента однородна, то есть все участки, на которых может происходить адсорбция, обладают одинаковым запасом поверхностной энергии. Пример почти однородной поверхности – поверхность сажи, прокаленная до 3000 °С. При низких температурах для адсорбции азота поверхность правильных кристаллов кварца и горной слюды также однородна. Будем считать, что при адсорбции на непористых адсорбентах также происходит образование мономолекулярного слоя адсорбата на адсорбенте. При всех принятых допущениях адсорбционное равновесие можно рассматривать как равновесие распределения молекул адсорбата между газовой фазой и поверхностью адсорбента:

молекула в объеме газа ↔ адсорбционный комплекс.

Если активность молекул в газе $a_{\text{газ}}$, а в адсорбированном состоянии $a_{\text{адс}}$, то коэффициент распределения, аналогично распределению третьего вещества между двумя несмешивающимися фазами, можно записать так:

$$K = \frac{a_{\text{адс}}}{a_{\text{газ}}} = \frac{\gamma_{\text{адс}} \cdot c_{\text{адс}}}{\gamma_{\text{газ}} \cdot c_{\text{газ}}}. \quad (3.1)$$

$$\mu_{i,\text{газ}} = \mu_{i,\text{газ}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{газ}},$$

$$\mu_{i,\text{адс}} = \mu_{i,\text{адс}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{адс}} .$$

При равновесии $\mu_{i,\text{газ}} = \mu_{i,\text{адс}}$

$$\mu_{i,\text{газ}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{газ}} = \mu_{i,\text{адс}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{адс}} ,$$

$$\ln \frac{a_{\text{адс}}}{a_{\text{газ}}} = \frac{\mu_{i,\text{газ}}^{\circ} - \mu_{i,\text{адс}}^{\circ}}{RT} ,$$

$$\frac{a_{\text{адс}}}{a_{\text{газ}}} = e^{\frac{\mu_{i,\text{газ}}^{\circ} - \mu_{i,\text{адс}}^{\circ}}{RT}} = K ,$$

где: γ – соответствующие коэффициенты активности; K – коэффициент распределения – является для данной адсорбционной системы (адсорбент–адсорбат) величиной, зависящей только от температуры, то есть при $T = \text{const}$ $K = \text{const}$.

Видно, что K сохраняется постоянной. При увеличении концентрации газа одновременно должна увеличиться $c_{\text{адс}}$, и наоборот. Решая (3.1) относительно $c_{\text{адс}}$, получим:

$$c_{\text{адс}} = K \cdot \frac{\gamma_{\text{газ}}}{\gamma_{\text{адс}}} \cdot c_{\text{газ}} \quad (3.2)$$

Это уравнение связывает концентрацию газа в адсорбированном состоянии с его концентрацией в объеме газовой фазы при постоянной температуре, то есть является изотермой адсорбции. Качественно уравнение (3.2) показывает, что чем больше $c_{\text{газ}}$, тем выше $c_{\text{адс}}$. Судить о том, каков вид аналитической или графической зависимости, трудно, так как в общем случае γ зависит от c .

Если принять, что $c_{\text{газ}}$ невелика, то есть небольшие давления, и $c_{\text{адс}}$ тоже невелика, то $\gamma \approx 1$, поэтому (3.2) можно упростить:

$$c_{\text{адс}} = K \cdot c_{\text{газ}} \quad (3.3)$$

Таким образом видно, что концентрация в поверхностном слое прямо пропорциональна концентрации в объеме газа.

Для идеального газа:

$$pV = nRT, \quad c_{\text{адс}} = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}, \quad c_{\text{газ}} = K \frac{p}{RT}, \quad c_{\text{адс}} = K_G \cdot p \quad (3.4)$$

Таким образом, при принятых условиях (малые концентрации газа в объеме, низкое давление и небольшие концентрации молекул в адсорбированном состоянии) между концентрацией адсорбционных комплексов и давлением газа в объеме существует линейная связь. Соотношение (3.4) аналогично уравнению Генри для растворимости газов и носит название изотермы адсорбции Генри. Это простейшая из всех изотерм.

Обозначим толщину адсорбционного слоя τ , удельную поверхность адсорбента S , тогда объем адсорбционного слоя будет $V_a = S \cdot \tau$. Концентрация адсорбата — $c_{\text{адс}}$, тогда произведение $c_{\text{адс}} \cdot V_a$ даст количество адсорбата в г, приходящееся на 1 г адсорбента, то есть

$$a = V_a \cdot c_{\text{адс}} = c_{\text{адс}} \cdot S \cdot \tau,$$

где: S — $\text{см}^2/\text{г}$, $c_{\text{адс}}$ — $\text{г}/\text{см}^3$, $a = V_a \cdot c_{\text{адс}} = \frac{\Gamma}{\text{см}^3} \cdot \frac{\text{см}^3}{\text{г}}$, a — безразмерная величина, г адсорбата на г адсорбента, τ — см, $V_a = S \cdot \tau$ — $\text{см}^3/\text{г}$

Тогда уравнение Генри запишем так:

$$c_{\text{адс}} = K_G \cdot p, \quad a = K_G \cdot S \cdot \tau \cdot p = K'_G \cdot p.$$

Концентрацию адсорбционных комплексов можно выразить и через количества адсорбата, приходящегося на единицу поверхности адсорбента α (α имеет размерность $\frac{\Gamma_{\text{адсорбента}}}{M_{\text{адсорбата}}^2}$):

$$\alpha = \frac{a}{S} = \frac{c_{\text{адс}} \cdot S \cdot \tau}{S} = c_{\text{адс}} \cdot \tau, \quad \left[\frac{\Gamma}{\text{см}^3} \cdot \text{см} \right] = \frac{\Gamma}{\text{см}^2}.$$

Тогда уравнение Генри можно переписать:

$$\alpha = c_{\text{адс}} \cdot \tau; \quad c_{\text{адс}} = \frac{\alpha}{\tau}; \quad c_{\text{адс}} = K_G \cdot p;$$

$$\frac{\alpha}{\tau} = K_G \cdot p; \quad \alpha = \underbrace{K_G \cdot \tau}_{K''_G} \cdot p; \quad \alpha \doteq K''_G \cdot p.$$

Все эти уравнения выражают один закон: при малых давлениях газа величина адсорбции пропорциональна давлению адсорбата в газовой фазе. Величины a и α называют абсолютными величинами адсорбции. Они являются константами, характеризующими данный адсорбент относительно данного адсорбата.

Чаще вместо абсолютных величин адсорбции удобнее пользоваться относительными:

$$\frac{c_{\text{адс}}}{c_{\text{адс, макс}}} = \frac{a}{a_{\text{макс}}} = \frac{\alpha}{\alpha_{\text{макс}}} \cong \Theta,$$

где: Θ – степень заполнения, $c_{\text{адс, макс}}$, $a_{\text{макс}}$, $\alpha_{\text{макс}}$ – максимальные в данных условиях (температура, газ) количества, концентрации адсорбата, которые могут адсорбироваться на данном адсорбенте.

Поскольку мы исходим из предположения, что адсорбция происходит в виде мономолекулярного слоя, то эти максимальные величины соответствуют мономолекулярному максимально плотному заполнению поверхности адсорбента.

Уравнение Генри можно переписать, используя Θ :

$$\Theta = K''_Г \cdot p;$$

при $p = 0$, $\Theta = 0$, то есть адсорбции нет;

при $p = 1$, $\Theta = K'_Г$, то есть $K'_Г$ – это Θ при единичном давлении.

Степень заполнения в принятых условиях пропорциональна давлению адсорбата в газовой фазе.

Область давлений, где выполняется закон Генри, располагается, как правило, до 1 атм; далее наступают отклонения от закона Генри. Пример – адсорбция бензола на саже, азота на оксиде кремния.

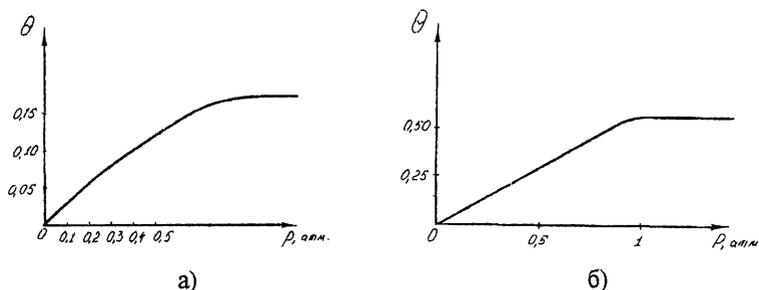


Рис. 3.12. Изотерма Генри для адсорбции бензола на саже (а), азота на оксиде кремния (б)

Область давлений, где соблюдается пропорциональность между p и Θ , называется *областью Генри*. Следует подчеркнуть, что изотерма адсорбции в области Генри полностью обратима. Это под-

тверждает то, что при такой адсорбции имеют место чисто физические процессы, которые можно в известной мере уподобить процессам распределения вещества между двумя фазами.

Одна из причин отклонения от линейности, то есть от уравнения Генри – это отсутствие равенства γ единице (по аналогии с тем, что $\gamma \neq 1$ для реальных растворов). Это можно связать с взаимодействием молекул адсорбата между собой, когда они находятся в адсорбционном слое. При увеличении Θ силы притяжения между молекулами адсорбата исчезают и при $\Theta \rightarrow 1$ сменяются силами отталкивания. Таким образом даже при адсорбции на однородной поверхности легко объяснимо отклонение от уравнения Генри, а также появление сложных видов изотерм адсорбции. Так, зависимость γ при адсорбции бензола на саже представлена на рис. 3.13.

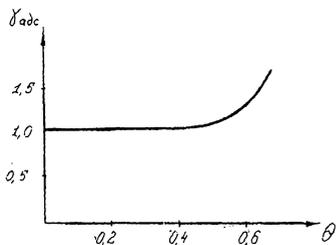


Рис. 3.13 Зависимость $\gamma_{\text{адс}}$ при адсорбции бензола на саже от Θ

Эта зависимость нелинейна, что и осложняет зависимость Θ от p даже в небольшой области давлений.

3.2.2 Изотерма Лэнгмюра



Число мест на поверхности, на которой могут разместиться молекулы адсорбата, ограничено. Иными словами, концентрация c_a в мономолекулярном слое может быть повышена лишь до некоторого предельного значения c_{max} , при котором все места, пригодные для адсорбции данного вещества, уже заняты.

При выводе изотермы адсорбции американский ученый Ирвинг Лэнгмюр исходил из следующих предположений (основные положения теории мономолекулярной локализованной адсорбции на однородной поверхности):

1. Число мест на поверхности адсорбента ограничено и строго определено, поэтому на данном адсорбенте может адсорбироваться строго определенное количество адсорбата, равное a_{\max} , что соответствует c_{\max} (или $\Theta_{\max} = 1$); $\Theta = 1$ соответствует монослою.
2. Поверхность адсорбента энергетически однородна, то есть энергия связи с адсорбатом на всех участках поверхности адсорбента одинакова.
3. Молекулы адсорбируются только на свободных местах поверхности. Независимо от природы связи адсорбент-адсорбат, образующийся адсорбционный комплекс локализован на поверхности. Это означает, что адсорбированные молекулы не перемещаются по поверхности. Существует также и нелокализованная адсорбция, но ее Лэнгмюр не рассматривал.
4. Адсорбированные молекулы, находясь на поверхности, друг с другом не взаимодействуют и не влияют на имеющиеся на поверхности адсорбента свободные незанятые места. (В известной мере их поведение уподобляется поведению молекул идеальных газов.)
5. Процесс адсорбции динамичен, и при данных условиях устанавливается равновесие между адсорбцией и десорбцией.

3.2.2.1 Кинетический вариант вывода изотермы Лэнгмюра



Сумма занятых и свободных мест на поверхности адсорбента равна общему числу мест на поверхности:

$$\alpha + \alpha_0 = \alpha_m \quad \text{или,} \quad \text{вводя } \Theta = \frac{\alpha}{\alpha_m},$$

где α соответствует сумме занятых мест, α_0 – свободных, α_m – максимально занятых,

$$\Theta + \Theta_0 = 1,$$

где Θ_0 – доля свободной поверхности, $\Theta_0 = 1 - \Theta$.

Скорость адсорбции пропорциональна константе скорости этого процесса, давлению газа и числу свободных мест на поверхности:

$$V_{\text{адс}} = K_{\text{адс}} (1 - \Theta) p.$$

Скорость десорбции зависит в большей мере от количества адсорбированного газа и в малой – от других факторов при постоянной температуре:

$$V_{\text{дес}} = K_{\text{дес}} \Theta.$$

При равновесии

$$V_{\text{дес}} = V_{\text{адс}}, \quad \text{то есть}$$

$$K_{\text{адс}} (1 - \Theta) p = K_{\text{дес}} \Theta;$$

$$p K_{\text{адс}} - p K_{\text{адс}} \Theta = K_{\text{дес}} \Theta; \quad p K_{\text{адс}} = (K_{\text{адс}} p + K_{\text{дес}}) \Theta;$$

$$\Theta = \frac{p \cdot K_{\text{адс}}}{K_{\text{дес}} + p \cdot K_{\text{адс}}}.$$

Если $\frac{K_{\text{адс}}}{K_{\text{дес}}} = k$ – адсорбционный коэффициент или $K_{\text{равн}}$ про-

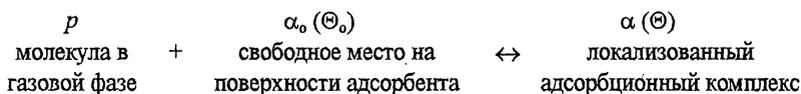
цесса *адсорбция* \leftrightarrow *десорбция*, то

$$\Theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p} \text{ -- изотерма адсорбции Лэнгмюра.}$$

3.2.2.2 Термодинамический вариант вывода



Рассмотрим равновесие при адсорбции как следующий химический (если адсорбция химическая) или квазихимический (если адсорбция физическая) процесс в равновесии:



Константа равновесия этой реакции $k = \frac{\alpha}{p \cdot \alpha_o}$, или, переходя к

$$\Theta = \frac{\alpha}{\alpha_{\max}}; \quad k = \frac{\Theta}{p \cdot \Theta_o};$$

$$\Theta + \Theta_o = 1; \quad \Theta_o = 1 - \Theta; \quad k = \frac{\Theta}{p \cdot (1 - \Theta)};$$

$$k p (1 - \Theta) = \Theta; \quad k p - k p \Theta = \Theta; \quad k p = (k p + 1) \Theta; \quad \boxed{\Theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}}$$

$$\boxed{\alpha = \alpha_m \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}}$$

$$\boxed{a = a_m \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}}$$

Все выведенные формулы выражают уравнение адсорбции Лэнгмюра.

Графически вид найденных зависимостей будет таким:

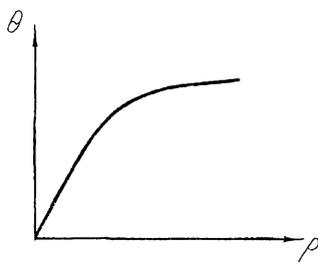


Рис. 3.14. Графический вид изотермы Лэнгмюра

Видно, что вид полученной криволинейной зависимости более сложен, чем в случае изотермы Генри. Из внешнего вида кривой изотермы Лэнгмюра видно, что она имеет в начале линейный участок, а в конце — насыщение адсорбционного слоя. Эти два крайних случая проанализируем отдельно.

1. Если вещество адсорбируется слабо, то $K_{\text{адс}} \ll K_{\text{дес}}$, то есть $k \ll 1$. Если при этом еще и давление невелико, то $k \cdot p \ll 1$. $\Theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}$, при $k \cdot p \ll 1$, этой величиной в

знаменателе можно пренебречь. $\Theta = k \cdot p$, то есть получается уравнение Генри. Таким образом, начальный линейный участок изотермы Лэнгмюра отвечает изотерме Генри: адсорбция при этом пропорциональна давлению (концентрации) молекул в объемной фазе.

2. Если адсорбция значительна, то есть равновесие сдвинуто в сторону образования адсорбционных комплексов ($K_{\text{адс}} \gg K_{\text{дес}}$), то есть $k > 1$ и давления, при которых происходит адсорбция, тоже значительны по величине, то $k p \gg 1$. Поэтому в уравнении Лэнгмюра $\Theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}$ в знаменателе

можно пренебречь единицей, тогда $\lim \Theta = 1$. Это уравнение асимптоты кривой.

Этот анализ показывает, что только вначале Θ (α , a) растет пропорционально p , C , но потом этот рост замедляется, изотерма

искривляется и при больших p , C адсорбция достигает предела, то есть мономолекулярного максимально плотного слоя.

Уравнение Лэнгмюра можно привести к линейному виду, удобному для проверки его выполнимости (поделим все члены уравнения на Θ):

$$\Theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p}; \quad \frac{\Theta}{k \cdot \Theta} + \frac{\Theta \cdot k \cdot p}{k \cdot \Theta} = \frac{k \cdot p}{k \cdot \Theta}; \quad \frac{1}{k} + p = \frac{p}{\Theta}; \quad \frac{p}{\Theta} = \frac{1}{k} + p.$$

График в координатах $\frac{p}{\Theta} - p$ должен представлять в случае выполнения изотермы адсорбции Лэнгмюра прямую линию.

Имеются такие данные по адсорбции азота на слюде:

$p_{\text{атм}}$	0,05	0,10	0,15	0,30	0,35
Θ	0,15	0,25	0,35	0,55	0,60
$\frac{p}{\Theta}$	0,33	0,38	0,45	0,55	0,60

Это выражается графически так:

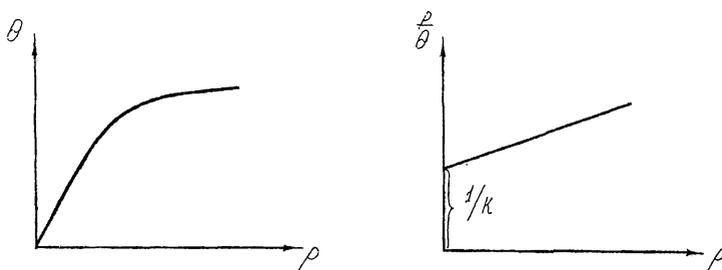
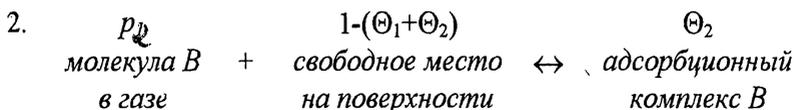
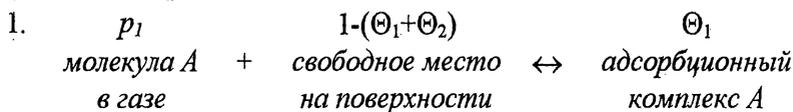


Рис. 3.15. Изотермы Лэнгмюра при адсорбции азота на слюде

3.2.2.3 Изотерма Лэнгмюра при адсорбции нескольких компонентов



Рассмотрим случай, когда одновременно происходит адсорбция нескольких компонентов. Предположим, для простоты рассуждений, что происходит адсорбция компонентов бинарной газовой смеси: A и B . При этом можно принять, что одновременно протекают два независимых параллельных процесса: взаимодействие молекул A с поверхностью и взаимодействие молекул B с поверхностью. Допустим, что эти молекулы адсорбируются на одних и тех же местах поверхности. Тогда можно записать наличие следующих двух равновесий:



Для каждого из равновесий запишем константу:

$$k_1 = \frac{\Theta_1}{p_1(1 - \Theta_1 - \Theta_2)}; \quad k_2 = \frac{\Theta_2}{p_2(1 - \Theta_1 - \Theta_2)},$$

где Θ_1, Θ_2 – степени заполнения поверхности компонентами A и B ;

p_1, p_2 – их парциальные давления в газовой фазе;

$\Theta_1 + \Theta_2$ – сумма всех занятых мест;

$1 - (\Theta_1 + \Theta_2)$ – доля поверхности, свободная от A и B .

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\Theta_1 \cdot p_2 \cdot (1 - \Theta_1 - \Theta_2)}{p_1 \cdot \Theta_2 \cdot (1 - \Theta_1 - \Theta_2)}, \quad \frac{\Theta_1 \cdot p_2}{p_1 \cdot \Theta_2} = \frac{k_1}{k_2} \quad \boxed{\begin{array}{l} \Theta_1 = p_1 \cdot k_1 \\ \Theta_2 = p_2 \cdot k_2 \end{array}}$$

Видно, что при совместной адсорбции степень покрытия выше для того компонента, для которого больше k (при равных p) или p (при равных k).

$$\Theta_2 = \Theta_1 \frac{p_2 \cdot k_2}{p_1 \cdot k_1}; \quad k_1 = \frac{\Theta_1}{p_1(1 - \Theta_1 - \Theta_1 \frac{p_2 \cdot k_2}{p_1 \cdot k_1})};$$

$$k_1 p_1 - k_1 p_1 \Theta_1 - k_1 p_1 \Theta_1 \frac{p_2 k_2}{p_1 k_1} = \Theta_1;$$

$$k_1 p_1 - k_1 p_1 \Theta_1 - k_2 p_2 \Theta_1 = \Theta_1; \quad \Theta_1 + k_1 p_1 \Theta_1 + k_2 p_2 \Theta_1 = k_1 p_1;$$

$$\Theta_1 (1 + k_1 p_1 + k_2 p_2) = k_1 p_1;$$

$$\Theta_1 = \frac{k_1 \cdot p_1}{1 + k_1 \cdot p_1 + k_2 \cdot p_2},$$

Аналогично:

$$\Theta_2 = \frac{k_2 \cdot p_2}{1 + k_1 \cdot p_1 + k_2 \cdot p_2}.$$

Видно, что адсорбция из бинарной смеси тем выше, чем выше давление интересующего нас компонента и чем выше его адсорбционная способность. Наличие другого компонента в адсорбирующемся газе подавляет адсорбцию первого компонента. При $p_2 = 0$ для Θ_1 и при $p_1 = 0$ для Θ_2 выведенное уравнение переходит в обычное уравнение Лэнгмюра.

Совершенно аналогично для адсорбции смеси i компонентов получим:

$$\Theta_i = \frac{k_i \cdot p_i}{1 + \sum_1^i k_i \cdot p_i}$$

Изотерма адсорбции Лэнгмюра относится к идеальному случаю адсорбции на однородной поверхности в соответствии с принятыми допущениями. Несмотря на это, такие изотермы встречаются довольно часто, хотя столь же часты и отклонения от них. Природа этих отклонений может быть различна, но основные причины это:

- неоднородность поверхности;
- невыполнение предположения о не взаимодействии между адсорбированными молекулами.

В этом смысле значение изотермы Лэнгмюра для развития теории адсорбционных явлений можно сравнить с тем значением, которое имеет закон идеальных газов для развития кинетической теории газов.

3.2.3 Изотерма БЭТ для полимолекулярной адсорбции



Одно из основных положений теории Лэнгмюра заключается в том, что при адсорбции образуется мономолекулярный слой. Однако экспериментально было обнаружено, что имеются случаи, когда адсорбция не заканчивается образованием монослоя, а продолжается дальше. Это особенно характерно при адсорбции паров каких-либо веществ (рис. 3.16).

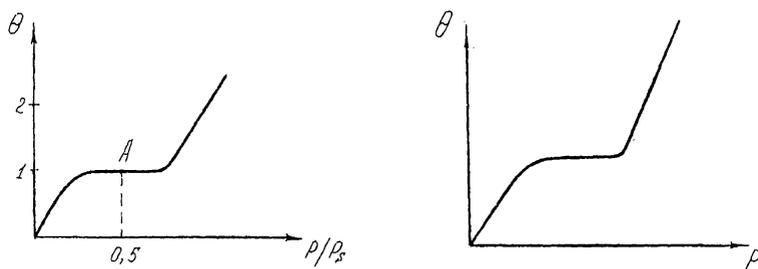


Рис. 3.16. Изотерма адсорбции бензола на угле
(p_s – давление насыщенного пара)

Изотерма имеет перегиб и состоит вначале из лэнгмюровского участка. Из таких изотерм видно, что к теории Лэнгмюра необходимо сделать поправку, а именно допустить образование полимолекулярных слоев.

Теория полимолекулярной адсорбции была развита тремя американскими учеными в 30-40 гг. XX века: Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ). По их теории, от точки перегиба на изотерме начинается заполнение 2-го слоя. Подобно Лэнгмюру, они считали:

1. что поверхность адсорбента однородна;
2. адсорбированные молекулы не взаимодействуют в пределах одного слоя (по горизонтали), но взаимодействуют по вертикали к поверхности.

Именно это взаимодействие по вертикали и приводит к образованию 2-го, 3-го и т.д. слоев. Здесь возникает как будто противоречие: взаимодействия молекул по горизонтали нет, а по вертикали есть.

Это противоречие можно устранить, приняв, что взаимодействие с поверхностью в 1-м слое много сильнее с адсорбентом, чем молекул между собой (хотя оно и существует, но им в 1-ом слое пренебрегают). Во 2-ом слое уже нет взаимодействия между молекулами 2-го слоя и поверхностью, так как это взаимодействие проявляется на очень малых расстояниях. Здесь уже необходимо считаться с взаимодействием молекул между собой, но это взаимодействие учитывается только по вертикали, так как по горизонтали расстояния между адсорбированными молекулами больше.

По теории БЭТ принимается следующая модель полимолекулярной адсорбции. При адсорбции паров, когда значительная часть поверхности покрыта мономолекулярным слоем, молекулы попадают на уже занятые места, но не покидают поверхность, а образуют кратные адсорбционные комплексы.

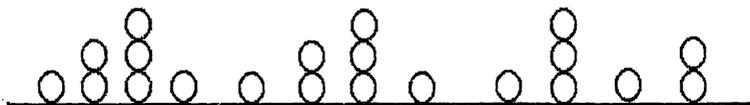
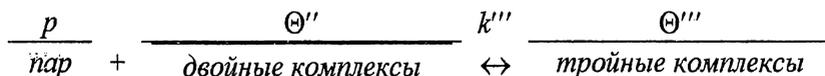
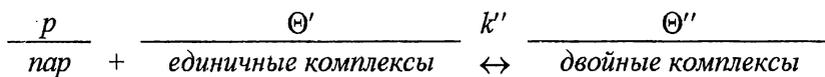
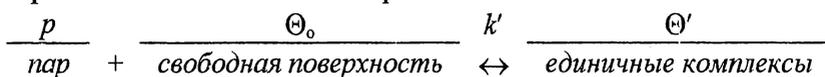


Рис. 3.17. Схема полимолекулярной адсорбции

Эта теория особенно хорошо описывает адсорбцию паров. При этом с ростом давления пара сначала преимущественно образуются одинарные комплексы, а число свободных мест на поверхности падает. По мере приближения давления пара p к p_s , то есть к давлению насыщенного пара жидкости при данной температуре, почти полностью исчезают свободные места; далее с ростом давления начинает уменьшаться число единичных комплексов за счет уве-

личения числа двойных и т.д. При достижении $p = p_s$ создаются условия для объемной конденсации, то есть поверхность становится покрытой объемной пленкой жидкости (адсорбат ведет себя в полимолекулярных слоях как двумерная жидкость), и адсорбция может увеличиваться бесконечно.

Полимолекулярную адсорбцию по теории БЭТ рассмотрим как серию таких квазихимических равновесий:



и так далее ...

С учетом того, что при мономолекулярной адсорбции

$$\Theta = \frac{a}{a_{\max}}, \quad a = a_{\max} \cdot \Theta, \quad \text{можно записать для общей величины по-$$

лимолекулярной адсорбции с учетом кратности каждого комплекса

$$a = a_{\max} (\Theta' + 2 \Theta'' + 3 \Theta''' + \dots),$$

где a_{\max} — емкость одного плотного слоя.

Запишем выражения для констант равновесия:

$$k' = \frac{\Theta'}{p \cdot \Theta_0}; \quad k'' = \frac{\Theta''}{p \cdot \Theta'}; \quad k''' = \frac{\Theta'''}{p \cdot \Theta''} \quad \text{и так далее,}$$

$k' \gg k''$, так как мы приняли, что взаимодействие между поверхностью и молекулой сильнее, чем взаимодействие между молекулой и объемной фазой и уже имеющимся адсорбированным комплексом, а

$$k'' \approx k''' = \dots = k_L,$$

где k_L — константа конденсации ($k_L = \frac{1}{p_s}$).

При равновесии

$$\begin{matrix} p_{\text{пар}} \\ \text{пар} \end{matrix} \leftrightarrow \begin{matrix} a_{\text{ж}} \\ \text{жидкость} \end{matrix} \quad k_L = \frac{a_o}{p_{\text{пар}}} \quad \text{или} \quad k_L = \frac{1}{K_{\text{исп}}}$$

При равновесии

$$\text{жидкость} \leftrightarrow \text{пар} \quad K_{\text{исп}} = \frac{p_{\text{пар}}}{a_c}, \quad K_{\text{исп}} = p_{\text{пар}} = p_s, \quad \text{так как } a_{\text{ж}} = 1.$$

То есть в теории БЭТ делается допущение, что взаимодействие в кратных комплексах аналогично взаимодействию при конденсации.

Это подтверждается следующей зависимостью $\bar{Q}_{\text{адс}}$ от Θ .

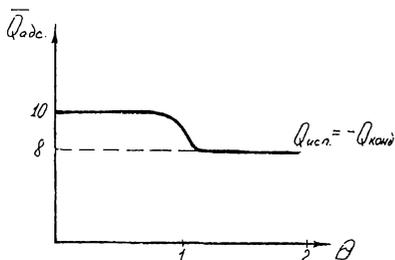


Рис. 3.18. Зависимость теплоты адсорбции ($\bar{Q}_{\text{адс}}$) от степени заполнения (Θ) при адсорбции бензола на саже

При таком допущении получим:

$$\Theta'' = k'' \cdot p \cdot \Theta' = k_L \cdot p \cdot \Theta' = \frac{P}{p_s} \Theta' = \frac{P}{p_s} k' \cdot p \cdot \Theta_o;$$

$$\Theta''' = k''' \cdot p \cdot \Theta'' = k_L \cdot p \cdot \Theta'' = \frac{P}{p_s} \cdot \frac{P}{p_s} \Theta' = \left(\frac{P}{p_s}\right)^2 \cdot \Theta' = \left(\frac{P}{p_s}\right)^2 \cdot k' \cdot p \cdot \Theta_o;$$

$$\Theta^{(4)} = k^{(4)} \cdot p \cdot \Theta''' = \left(\frac{P}{p_s}\right)^3 \cdot \Theta' = \left(\frac{P}{p_s}\right)^3 \cdot k' \cdot p \cdot \Theta_o, \quad \text{и так далее.}$$

С учетом этих выражений получим для общей величины полимолекулярной адсорбции:

$$a = a_m (\Theta' + 2\Theta'' + 3\Theta''' + \dots) = a_m \left[\Theta' + 2 \frac{p}{p_s} \Theta' + 3 \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 \Theta' + \dots \right];$$

$$\Theta' = k' \cdot p \cdot \Theta_0;$$

$$a = a_m \left[k' \cdot p \cdot \Theta_0 + 2 \frac{p}{p_s} k' \cdot p \cdot \Theta_0 + 3 \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 k' \cdot p \cdot \Theta_0 + \dots \right];$$

$$a = a_m \cdot k' \cdot p \cdot \Theta_0 \cdot \left[1 + 2 \frac{p}{p_s} + 3 \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 + \dots \right].$$

С учетом того, что $\Theta_0 + \Theta' + \Theta'' + \Theta''' + \dots = 1$, можно получить:

$$\Theta_0 + k' \cdot p \cdot \Theta_0 + \frac{p}{p_s} k' \cdot p \cdot \Theta_0 + \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 k' \cdot p \cdot \Theta_0 + \left(\frac{p}{p_s} \right)^3 k' \cdot p \cdot \Theta_0 + \dots = 1;$$

$$\Theta_0 \left[1 + k' \cdot p \cdot \left\{ 1 + \frac{p}{p_s} + \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 + \left(\frac{p}{p_s} \right)^3 + \dots \right\} \right] = 1;$$

$$1 + \frac{p}{p_s} + \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 + \dots = \frac{1}{1 - \frac{p}{p_s}} \quad (\text{из свойств убывающей геометрической прогрессии}).$$

Из свойств рядов следует:

$$1 + 2 \frac{p}{p_s} + 3 \left(\frac{p}{p_s} \right)^2 + \dots = \frac{1}{\left(1 - \frac{p}{p_s} \right)^2};$$

$$a = \frac{a_m \cdot k' \cdot p \cdot \Theta_0}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^2}; \quad \Theta_0 = \frac{1}{1 + \frac{k' \cdot p}{1 - \frac{p}{p_s}}} = \frac{1 - \frac{p}{p_s}}{1 + k' \cdot p - \frac{p}{p_s}};$$

$$\Theta = \frac{k' \cdot p}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left(1 + k' \cdot p - \frac{p}{p_s}\right)} - \text{уравнение БЭТ.}$$

Если адсорбирующееся вещество трудно конденсируется, то есть давление его насыщенного пара велико, а мы изучаем адсорбцию при очень низких давлениях ($p < 1$), то величина $\frac{p}{p_s}$ очень мала. Тогда в первой части произведения в знаменателе величиной $\frac{p}{p_s}$ можно пренебречь в сравнении с 1, а во второй части в сравнении с 1 и $k'p$, поэтому в этих условиях получается изотерма Лэнгмюра, то есть мономолекулярная адсорбция.

При p_s , соизмеримых с p , то есть при давлении, соизмеримом с давлением насыщенного пара жидкости, из которой образуются адсорбирующиеся пары, адсорбция в мономолекулярном слое достигает максимальной величины, а a_m изменяется с p быстрее, чем в уравнении Лэнгмюра. При дальнейшем повышении давления (и снижении p_s , то есть когда пар легко конденсируется, то есть при $p = p_s$ $\frac{p}{p_s} = 1$) числитель растет быстрее знаменателя

и $a \rightarrow \infty$, то есть наступает полимолекулярная адсорбция.

Уравнение БЭТ используется при определении истинной поверхности адсорбентов. Для этого определяют адсорбцию каких-либо паров, способных к образованию полимолекулярной адсорбционной пленки. По точке перегиба на изотерме определяют a_{\max}

для монослоя и далее, зная площадь одной молекулы, определяют поверхность адсорбента.

3.2.4 Свободная энергия и константа адсорбционного равновесия



Адсорбционное равновесие, как мы уже условились, можно уподобить химическому. Поэтому для адсорбции можно записать:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p, \quad \Delta F^{\circ} = -RT \ln K_c.$$

Ввиду того, что адсорбция проходит чаще всего с изменением давления, то есть не в изобарных, а в изохорных условиях, пользуются последним выражением, где K – константа адсорбционного равновесия

$$\begin{aligned} \Delta F^{\circ} &= \Delta U^{\circ} - T\Delta S^{\circ}; & RT \ln K &= -\Delta U^{\circ} + T\Delta S^{\circ}; \\ \ln K &= -\frac{\Delta U^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}; & K &= e^{\frac{\Delta S^{\circ}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta U^{\circ}}{RT}}, \end{aligned}$$

где: $-e^{\frac{\Delta S^{\circ}}{R}} = k_0$ – энтропийный или предэкспоненциальный множитель,

$$-\Delta U^{\circ} = \bar{Q}_{\text{адс}} - \text{теплота адсорбции, тогда } k = k_0 \cdot e^{\frac{\bar{Q}_{\text{адс}}}{RT}}$$

Так как $\bar{Q}_{\text{адс}} > 0$, то есть процессы адсорбции всегда экзотермичны, то очевидно, что с ростом температуры величина K должна уменьшаться, то есть с ростом температуры при данном p (V) степень заполнения поверхности будет уменьшаться, поэтому зависимость Θ (или a , α) от температуры при данном давлении, то есть изобара адсорбции, имеет, как правило, такой вид (рис. 3.19).

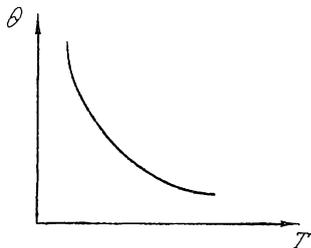


Рис. 3.19 Зависимость степени заполнения поверхности от температуры

3.2.5 Изостера адсорбции



При равновесии изобарные потенциалы единицы массы чистого вещества, находящегося в двух фазах, равны между собой, то есть $G_1 = G_2$ или $dG_1 = dG_2$. Для процесса адсорбции $dG_{\text{газ}} = dG_{\text{адс}}$.

Запишем полные дифференциалы изобарных потенциалов газа в газовой фазе ($dG_{\text{г}}$) и в адсорбционном комплексе ($dG_{\text{а}}$) (изменения давления и температуры не независимые, а такие, чтобы сохранилось равновесие адс \leftrightarrow газ).

$$dG_{\text{г}} = V_{\text{г}} dp - S_{\text{г}} dT,$$

$$dG_{\text{а}} = V_{\text{а}} dp - S_{\text{а}} dT,$$

$$V_{\text{г}} dp - S_{\text{г}} dT = V_{\text{а}} dp - S_{\text{а}} dT,$$

$$(V_{\text{г}} - V_{\text{а}}) dp = (S_{\text{г}} - S_{\text{а}}) dT,$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\text{г}} - S_{\text{а}}}{V_{\text{г}} - V_{\text{а}}}.$$

При равновесном и изотермическом процессе $\Delta S = \frac{Q}{T}$, $V_{\text{г}} \gg V_{\text{а}}$, то есть $V_{\text{г}} - V_{\text{а}} \approx V_{\text{г}}$.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{\text{а}}}{T \cdot V_{\text{г}}}.$$

Принимая, что газ идеальный, $pV = RT$, отсюда следует, что

$$V = \frac{RT}{p}.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_a \cdot p}{T \cdot RT}; \quad \frac{dp}{p} = \frac{Q_a}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}; \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q_a}{R \cdot T^2}.$$

Поскольку $Q_{\text{адс}}$ может зависеть от Θ , то для определенности

$$\left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_{\Theta} = \frac{Q_a}{R \cdot T^2}; \quad Q_a = RT^2 \cdot \left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_{\Theta},$$

где $Q_{\text{адс}}$ – изостерическая теплота адсорбции, то есть $Q_{\text{адс}}$ при данной Θ .

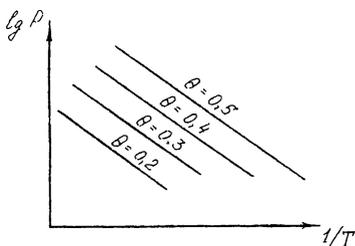


Рис. 3.20. Графическое изображение изостеры адсорбции

Изостеры – линии, выражающие зависимость $\ln p$ (равновесного) от $\frac{1}{T}$ при одинаковой Q , $\ln p = -\frac{Q}{RT} + const$. Иначе говоря, изостера – это уравнение, выражающее рост $p_{\text{газ}}$, необходимый для сохранения одинаковой Θ при увеличении температуры.

Для расчета $Q_{\text{адс}}$ необходимо определить $p_{\text{равн}}$ по крайней мере при 2-х температурах для одной и той же степени заполнения:

$$\int_1^2 d \ln p = \int_1^2 \frac{Q_{\text{адс}}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}; \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{Q_{\text{адс}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$Q_{\text{адс}} = \left(\ln \frac{p_2}{p_1} \right) \cdot R \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1}.$$

Для более точных определений теплоты адсорбции адсорбционные равновесия используются при нескольких температурах. Например, получают несколько изотерм адсорбции. Проводя изо-

стеры, получают серии значений равновесного давления p при разных температурах. Откладывая соответствующие значения $\ln p$ в функции $\frac{1}{T}$, изображают изостеры в виде линий, наклоны которых позволяют найти $\bar{Q}_{\text{адс}}$:

$$-\frac{Q_{\text{адс}}}{R} = \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\text{с}}$$

Теплота адсорбции мало зависит от температуры, поэтому изостеры в координатах $\ln p$, $\frac{1}{T}$ выражаются обычно прямыми линиями, что весьма облегчает определение $\bar{Q}_{\text{адс}}$.

3.2.6 Учет взаимодействия адсорбированных молекул между собой



При выводе как изотерм Генри и Лэнгмюра, так и изотермы БЭТ принималось, что адсорбированные молекулы между собой вдоль поверхности не взаимодействуют. Однако вполне очевидно, что такого взаимодействия исключить нельзя. Молекулы адсорбата притягиваются не только к адсорбенту, но и друг к другу.

Поэтому дальнейшее развитие теории адсорбции было связано с тем, чтобы найти способ учесть данное взаимодействие. Иначе говоря, отрицалось еще одно из положений теории Лэнгмюра. Экспериментально наличие взаимодействия адсорбат-адсорбат было обнаружено при изучении адсорбции полярных молекул на полярных и неполярных адсорбентах.

Полярные молекулы, находясь как в объемной фазе, так и на поверхности, могут взаимодействовать, в частности, притягивать-

ся друг к другу за счет ван-дер-ваальсовых сил, а также за счет образования водородной связи.

По этой причине как в объеме, так и на поверхности в адсорбированном слое наступают отклонения от идеальности, что выражается в отклонении γ от 1. Поскольку взаимодействие адсорбат–адсорбат может проявиться тем сильнее, чем больше (до определенного предела) адсорбционных комплексов на поверхности, то можно ожидать, что теплота адсорбции по мере увеличения Θ (до определенного предела) будет возрастать, если взаимодействие притягательное (рис. 3.21).

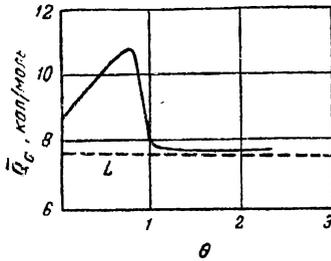


Рис. 3.21. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции \bar{Q}_a пара четыреххлористого углерода от заполнения Θ поверхности графитированной сажи.

Пунктиром показана теплота конденсации L .

Сначала, по мере заполнения поверхности молекулами CCl_4 , условия для проявления взаимодействия адсорбат–адсорбент улучшаются, и поэтому измеряемая $Q_{\text{адс}}$, включающая в себя $Q_{\text{адс}}$ (чистую), $Q_{\text{конд}}$ и $Q_{\text{взаим}}$, возрастает. При достижении $\Theta \approx 1$ $Q_{\text{адс}}$ падает и становится близкой к $Q_{\text{конд}}$, так как происходит образование полимолекулярных слоев. В общем случае:

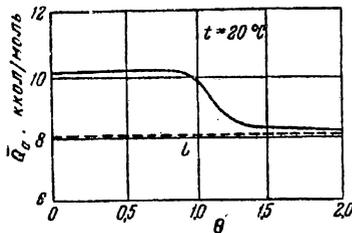


Рис. 3.22. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции \bar{Q}_a пара бензола от заполнения Θ поверхности графитированной сажи.

Пунктиром показана теплота конденсации L .

$$Q_{\text{адс, измер}} = Q_{\text{адс, чист}} + Q_{\text{взаим}} + Q_{\text{конд}}$$

При адсорбции бензола на саже картина зависимости $Q_{\text{адс}}$ от Θ иная: увеличения $Q_{\text{адс}}$ не наблюдается. (рис. 3.22).

Это связано с тем, что при адсорбции молекул CCl_4 происходит их сильное взаимодействие в адсорбционном слое с образованием ассоциатов за счет дисперсионных сил. При адсорбции бензола дисперсионного взаимодействия почти не наблюдается, так как при адсорбции молекулы бензола ориентированы параллельно к плоскости адсорбента. Поэтому условия для возникновения дисперсионных сил неблагоприятны, и в результате этого взаимодействие адсорбент–адсорбат почти не наблюдается.

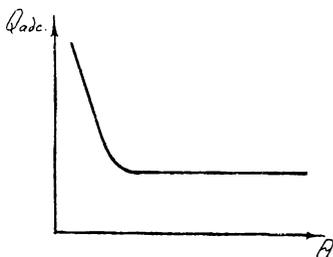


Рис. 3.23. Общий вид графика зависимости $Q_{\text{адс}}$ от Θ при адсорбции молекул с отталкивательным взаимодействием

При адсорбции молекул бензола на поверхности адсорбента наблюдается отталкивающее взаимодействие, таким образом последующие порции C_6H_6 должны растолкать уже имеющиеся на поверхности адсорбированные молекулы, чтобы «сесть» на поверхность. На это затрачивается теплота, поэтому чем выше Θ , тем ниже $Q_{\text{адс}}$.

3.2.6.1 Изотерма Фрумкина



Фрумкин показал, что взаимодействие адсорбат–адсорбат может быть учтено, если к $Q_{\text{адс}}$ ввести поправку на ее изменение с Θ . В первом приближении $Q_{\text{адс}}$ линейно изменяется с Θ , то есть

$$Q_{\text{адс}} = Q_0 + \beta' \Theta,$$

где: Q_0 – теплота адсорбции при $\Theta = 0$, то есть Q_0 – часть теплоты адсорбции, обязанная только взаимодействию с адсорбентом; β' – постоянная (аттракционная).

Тогда: $k = k_o \cdot e^{\frac{\bar{Q}_{адс}}{RT}} = k_o \cdot e^{\frac{Q_o + \beta \Theta}{RT}} = k'_1 \cdot e^{\frac{\beta \Theta}{RT}} = k_1 \cdot e^{\beta \Theta}$, ($Q_o, T = const$, внесены в k_1).

Уравнение Лэнгмюра необходимо дополнить членом, учитывающим взаимодействие адсорбат-адсорбат.

Изотерма Фрумкина:

$$p \cdot k_1 \cdot e^{\beta \Theta} = \frac{\Theta}{1 - \Theta}; \quad k_1 \cdot p = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)} e^{-\beta \Theta},$$

при отсутствии взаимодействия $\beta = 0$ и $k \cdot p = \frac{\Theta}{1 - \Theta}$, то есть уравнение Фрумкина переходит в уравнение Лэнгмюра.

Следует отметить, что β может иметь и положительный знак (при притяжении адсорбат-адсорбат), и отрицательный (при отталкивании). В зависимости от величины и знака β получаются изотермы различного вида.

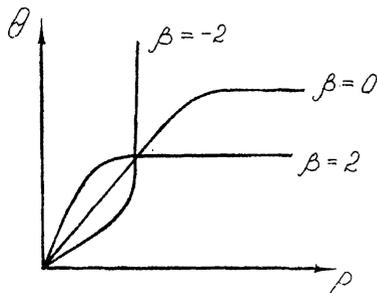


Рис. 3.24. Изотермы Фрумкина, учитывающие взаимодействие адсорбат - адсорбат

Вид изотермы адсорбции при наличии сильного взаимодействия адсорбат-адсорбат отличается от обычной изотермы полимолекулярной адсорбции более резким перегибом, причем, начиная с некоторого $\frac{p}{p_s}$ кривая идет почти вертикально; это означает, что адсорбция увеличивается при постоянстве внешнего давления (или концентрации молекул в объеме).

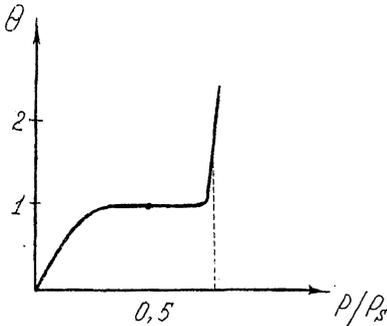


Рис. 3.25 Вид изотермы адсорбции при сильном взаимодействии молекул адсорбата

Это возможно только в случае, когда при определенных $\frac{p}{p_s}$ или Θ начинается двумерная конденсация, то есть в адсорбированном состоянии молекулы начинают вести себя не как двумерный газ, а как двумерная жидкость.

3.2.7 Об энергетической неоднородности поверхности адсорбентов



Большое число фактов показывает, что очень часто поверхность адсорбентов в энергетическом смысле неоднородна. При этом неоднородность встречается столь часто, что об однородности поверхности следует говорить как об особых случаях.

Наличие энергетической неоднородности реальных поверхностей часто связывают с их дефектами, наличием трещин, дислокаций, поликристаллическим строением, выходом разных граней на поверхность и так далее, а вследствие этого – разным энергетическим запасом различных участков поверхности.

Экспериментально уже давно было замечено падение теплот адсорбции по мере заполнения поверхности адсорбента. В таблице приведены данные Треннела по адсорбции водорода на вольфрамовой нити.

№ порции введенного газа	1	2	3	4
Количество адсорбированных молекул, 10^{14}	1,19	1,18	1,17	0,84*
$Q_{\text{адс}}$, ккал /моль	34,2	28,5	20,3	17,5
Θ	0,42	0,55	0,82	1

*) адсорбция 4-ой порции дала остаточное давление

На основании экспериментальных данных построены изотермы Лэнгмюра (рис. 3.26).

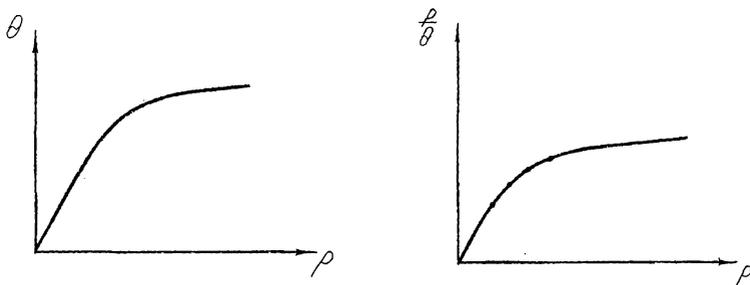


Рис. 3.26. Изотермы адсорбции водорода на вольфраме (изотерма Лэнгмюра не выполняется – нет горизонтального участка)

Падение теплоты адсорбции с ростом заполнения поверхности может быть объяснено тем, что на поверхности имеются центры с разной адсорбционной способностью. Первые порции газа занимают наиболее активные из них, а последующие – все менее активные, и поэтому $Q_{\text{адс}}$ с Θ падает. Так как $k_{\text{адс}} = k_o \cdot e^{\frac{\bar{Q}}{RT}}$ и $\bar{Q}_{\text{адс}}$ с ростом Θ уменьшается, то уменьшается и $k_{\text{адс}}$.

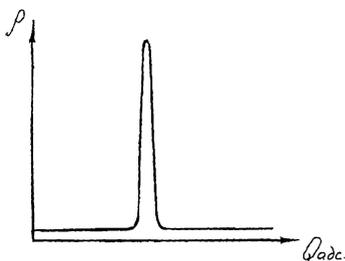


Рис. 3.27. Зависимость доли активных центров от теплоты адсорбции (поверхность энергетически однородна)

Для трактовки таких данных было введено понятие распределения центров адсорбента по энергии (ρ). Мерой адсорбционной энергии является теплота адсорбции. При этом если все центры адсорбции обладают одинаковой энергией, т. е. поверхность однородна, то графически вид распределения показан на рис 3.27.

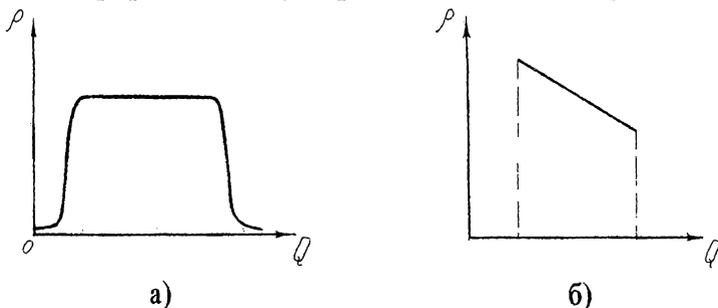


Рис. 3.28. Зависимость доли активных центров от теплоты адсорбции:
 а – энергетически равномерно неоднородная поверхность;
 б – линейно неоднородная поверхность

При неоднородной поверхности распределение активных центров может быть различным.

Энергетически равномерно неоднородная поверхность – это такая поверхность, на которой поровну всех центров с разной энергией адсорбции (рис. 3.28а), линейно неоднородная поверхность – это такая поверхность, на которой доля активных центров с увеличением энергии адсорбции изменяется линейно (рис. 3.28б).

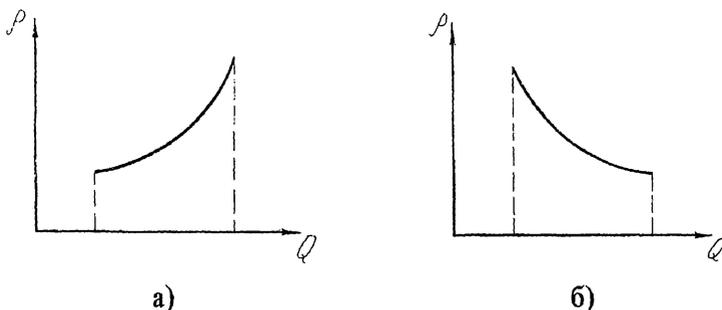


Рис. 3.29. Зависимость доли активных центров от теплоты адсорбции:
 а, б – экспоненциально неоднородная по энергии адсорбции поверхность:
 (а – менее вероятно; б – более вероятно)

На экспоненциально неоднородной поверхности (а) выше доля центров, имеющих более высокую энергию, а на поверхности (б), наоборот, выше доля центров, имеющих более низкую энергию.

Для случая неоднородной поверхности $Q_{\text{адс}}$ уменьшается с Θ линейно:

$$Q_{\text{адс}} = Q_m - f\Theta, \text{ где } f \text{ -- фактор неоднородности поверхности.}$$

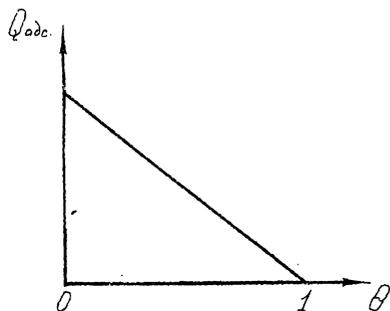


Рис. 3.30. График зависимости $Q_{\text{адс}}$ от Θ для энергетически равномерно неоднородной поверхности

При экспоненциально неоднородной поверхности $Q_{\text{адс}}$ также снижается с Θ , но по более сложному закону:

$$Q_{\text{адс}} = Q_m - f \lg \Theta.$$

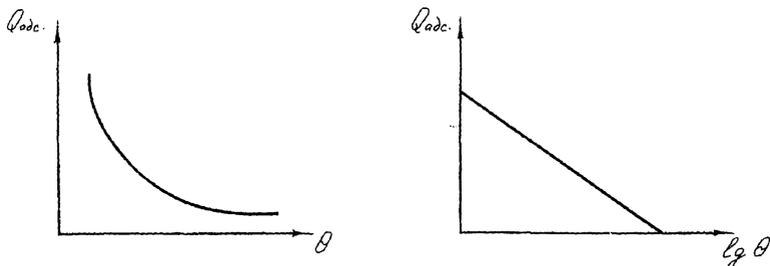


Рис. 3.31. График зависимости $Q_{адс}$ от Θ для энергетически экспоненциально неоднородной поверхности

Для равномерно неоднородной поверхности, где $Q_{адс} = Q_{max} - f \Theta$, изотерму адсорбции предложил Темкин.

На совокупности центров с близкими $Q_{адс}$, то есть $Q_{адс} \approx const$, выполняется изотерма Лэнгмюра:

$$\Theta_i = \frac{k_i p}{1 + k_i p}; \quad k_i = k_{o_i} \cdot e^{\frac{\bar{Q}_i}{RT}};$$

$$\Theta = \int_s \Theta_i = \int_s \frac{k_{o_i} \cdot p \cdot e^{\frac{\bar{Q}_i}{RT}}}{1 + k_{o_i} \cdot p \cdot e^{\frac{\bar{Q}_i}{RT}}} = \int_s \frac{k_{o_i} \cdot p \cdot e^{\frac{(Q_{max} - f\Theta)}{RT}}}{1 + k_{o_i} \cdot p \cdot e^{\frac{(Q_{max} - f\Theta)}{RT}}}$$

Приближенное интегрирование дает $e^{\Theta} = e^A p^B$;

$\Theta = A + B \ln p$ – логарифмическая изотерма Темкина.

Недостаток изотермы Темкина – ее приложимость только к средним Θ , хотя она и выполняется в очень широком интервале давлений:

при $p=0$ $\ln p = -\infty$ и $\Theta \rightarrow -\infty$, что неверно;
 при $p \rightarrow \infty$ $\Theta \rightarrow +\infty$, что тоже неверно.

Для экспоненциально неоднородной поверхности $Q_{адс} = Q_m - f \lg \Theta$, изотерму адсорбции предложил Фрейндлих. Согласно изотерме Лэнгмюра

$$\Theta = \int_s \Theta_i = \int_s \frac{k_o \cdot p \cdot \exp(Q_m - f \lg \Theta)}{1 + k_o \cdot p \cdot \exp(Q_m - f \lg \Theta)},$$

интегрирование дает: $\Theta = B \cdot p^{\frac{1}{n}}$, $\lg \Theta = \lg B + \frac{1}{n} \lg p$ – изотерма Фрейндлиха.

3.2.7.1 Вывод уравнения изотермы Темкина (для энергетически равномерно неоднородной поверхности)



$$Q_{\text{адс}} = Q_{\text{max}} - f \Theta,$$

$$f = \frac{Q_{\text{max}} - Q_{\text{адс}}}{\Theta} \text{ – фактор неоднородности}$$

$$\Theta = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p} = \frac{k_1 \cdot p \cdot e^{-f\Theta}}{1 + k_1 \cdot p \cdot e^{-f\Theta}}; \quad f\Theta < 1; \quad e^{-f\Theta} \ll 1,$$

поэтому величиной $k_1 p e^{-f\Theta}$ в знаменателе можно пренебречь.

$$\Theta = k_1 p e^{-f\Theta}; \quad \ln \Theta = \ln k_1 + \ln p - f\Theta; \quad \Theta < 1; \quad \ln \Theta \ll 1,$$

величиной $\ln \Theta$ можно пренебречь.

$$\Theta = \frac{1}{f} \ln k_1 + \frac{1}{f} \ln p; \quad \frac{1}{f} \ln k_1 = A; \quad \frac{1}{f} = B$$

$$\boxed{\Theta = A + B \ln p} \text{ – изотерма Темкина.}$$

3.2.7.2 Вывод уравнения изотермы Фрейндлиха



Изотерма адсорбции Фрейндлиха соответствует экспоненциально неоднородной поверхности адсорбента. Она применима только для области средних заполнений.

$$Q_{\text{адс}} = Q^M - f \ln \Theta; \quad \Theta = \frac{k \cdot p \cdot e^{-f \cdot \ln \Theta}}{1 + k \cdot p \cdot e^{-f \cdot \ln \Theta}};$$

$f \ln \Theta \ll 1$, $e^{-f \ln \Theta} \ll 1$, поэтому величиной $k p e^{-f \ln \Theta}$ в знаменателе можно пренебречь.

$$\Theta = k \cdot p \cdot e^{-f \ln \Theta}; \quad \ln \Theta = \ln k + \ln p - f \ln \Theta;$$

$$(1 + f) \ln \Theta = \ln k + \ln p;$$

$$\Theta^{1+f} = k \cdot p;$$

$$\Theta = \underbrace{k}_{B}^{\frac{1}{1+f}} p^{\frac{1}{1+f}}; \quad \frac{1}{1+f} = \frac{1}{n}; \quad \boxed{\Theta = B \cdot p^{\frac{1}{n}}}$$

Данные, подтверждающие изотерму Лэнгмюра, обычно получались в интервале давлений не более 1 - 2 порядков. Изменения в более широком интервале, впервые проведенные Фрейндлихом, показали наличие серьезных отклонений, особенно в средней части изотерм.

Однако уравнение Фрейндлиха не дает состояния насыщения и показывает бесконечное увеличение $\Theta(a)$ с увеличением p , что не согласуется с экспериментальными данными.

Экспериментально уравнение Фрейндлиха проверяют после логарифмирования: $\lg \Theta = \lg B + \frac{1}{n} \lg p$. В координатах $\lg \Theta - \lg p$ должна получаться прямая (рис. 3.32).

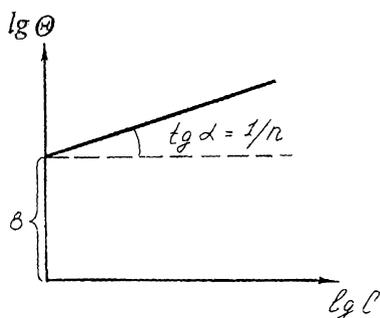


Рис. 3.32. Изотерма Фрейндлиха

Следует заметить, что один и тот же адсорбент может иметь различный вид неоднородности для разных адсорбатов. Так, адсорбция углеводородов на угле происходит как на однородной поверхности, адсорбция кислорода – как на равномерно – неоднородной, а адсорбция уксусной кислоты – как на экспоненциально неоднородной.

3.2.8 Вопросы для самопроверки



1. Что называется изотермой адсорбции?
2. Какие из следующих допущений –
 - a) поверхность адсорбента энергетически неоднородна;
 - b) число мест на поверхности адсорбента ограничено;
 - c) адсорбированные на поверхности молекулы не взаимодействуют друг с другом;
 - d) происходит образование мономолекулярного слоя адсорбата на адсорбенте;
 - e) поверхность адсорбента энергетически неоднородна;
 - f) адсорбция молекул происходит только на свободных участках поверхности;
 - g) устанавливается равновесие между процессами адсорбции и десорбции;
 - h) адсорбированные молекулы не взаимодействуют по горизонтали, но взаимодействуют по вертикали
 принимаются при выводе
 - a) изотермы Генри; $c \propto v \propto d \propto q$
 - b) изотермы Лэнгмюра; $c \propto v \propto \frac{q}{1 - q}$
 - в) изотермы БЭТ; $\ln \frac{c}{v} \propto \frac{1}{v}$
 - г) изотермы Фрейндлиха; $\ln \frac{c}{v} \propto \ln v$
 - д) изотермы Темкина? $\ln \frac{c}{v} \propto \frac{1}{v}$
3. Что называется областью Генри?
4. Дайте определение степени заполнения. Может ли она быть больше единицы?

5. Какая поверхность называется энергетически неоднородной, равномерно неоднородной, экспоненциально неоднородной, линейно неоднородной? Приведите градацию этих понятий.
6. Выведите уравнение для расчета степени заполнения при мономолекулярной адсорбции нескольких компонентов.
7. Что такое изостера адсорбции? Постройте изостеру адсорбции в координатах $\ln P, \frac{1}{T}$.
8. Влияют ли на величину адсорбции температура и давление адсорбирующегося газа. Приведите уравнения, подтверждающие Ваши выводы.
9. Верны ли следующие утверждения:
 - 1) величина степени заполнения поверхности может быть целой и дробной;
 - 2) повышение давления не влияет на количество адсорбируемого газа;
 - 3) когда степень заполнения достигает 1, изотерма полимолекулярной адсорбции становится прямолинейной и уходит на ∞ ;
 - 4) изотерма адсорбции Генри выполняется в большом интервале давлений;
 - 5) при адсорбции в области Генри могут идти как физические, так и химические процессы;
 - 6) одна из причин отклонения от уравнения Генри – отсутствие равенства γ единице;
 - 7) при выводе изотермы Генри, Лэнгмюра и БЭТ получают, что поверхность адсорбента энергетически однородна;
 - 8) недостаток изотермы Лэнгмюра – не выполняется при больших давлениях;
 - 9) изотерму Лэнгмюра можно построить прямолинейной в координатах $\frac{P}{\Theta} = f(P)$;

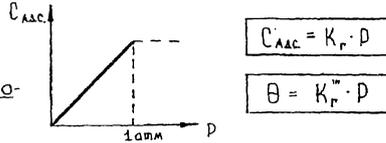
- 10) начальный линейный участок изотермы Лэнгмюра отвечает уравнению Генри;
- 11) при адсорбции нескольких компонентов лучше адсорбируется тот, который имеет более высокое давление и большую адсорбционную способность;
- 12) единственная причина отклонения от изотермы Генри, Лэнгмюра, БЭТ – энергетическая неоднородность поверхности;
- 13) при отсутствии взаимодействия адсорбат-адсорбат ($\beta=0$) уравнение изотермы Фрумкина переходит в уравнение Лэнгмюра;
- 14) при наличии сильного взаимодействия адсорбат-адсорбат кривая изотермы полимолекулярной адсорбции имеет более резкий перегиб;
- 15) мерой адсорбционной энергии является теплота адсорбции;
- 16) изотерма Темкина выполняется в некотором интервале давлений и степеней заполнения;
- 17) изотерма Фрейнлиха описывает процесс адсорбции на экспоненциально неоднородной поверхности.

Блок-схема „Изомеры адсорбции”

Изотерма — уравнение, связывающее концентрацию адсорбата на поверхности с его концентрацией в объемной фазе при $T = \text{const}$

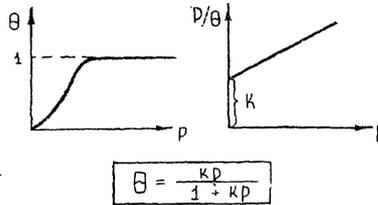
I Изотерма Генри:

1. Поверхность адсорбента энергетически однородна.
2. Происходит образование мономолекулярного слоя адсорбата на адсорбенте.



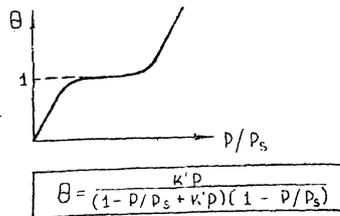
II Изотерма Ленгмюра:

1. Поверхность адсорбента энергетически однородна.
2. Число мест на поверхности адсорбента ограничено и строго определено.
3. Молекулы адсорбируются на поверхности только на свободных местах.
4. Адсорбированные на поверхности молекулы друг с другом не взаимодействуют.
5. Процесс адсорбции динамичен, устанавливается равновесие между адсорбцией и десорбцией.



III Изотерма БЭМ:

1. Поверхность адсорбента энергетически однородна.
2. Адсорбированные на поверхности молекулы не взаимодействуют в пределах одного слоя по горизонтали, но взаимодействуют по вертикали к поверхности.



Адсорбент — вещество, на поверхности которого происходит увеличение концентрации.

Адсорбат — вещество, которое поглощается из объема.

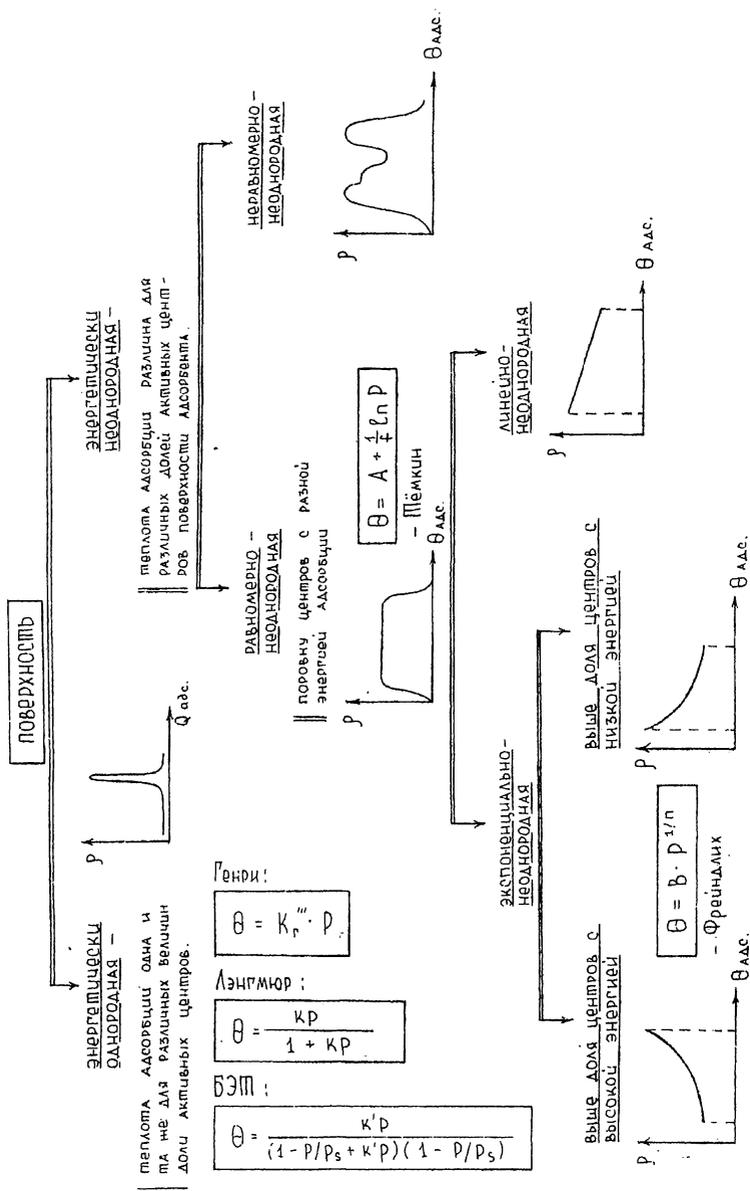
Область Генри — область давлений, где выполняется пропорциональность между давлением и степенью заполнения поверхности.

Величина адсорбции (Γ) — величина, показывающая, сколько граммов адсорбата приходится на 1 грамм адсорбента.

Степень заполнения (θ) — относительная величина, которая определяется числом свободных мест на поверхности адсорбента.

$$V = \frac{C_{\text{адс}}}{C_{\text{адс. макс}}} = \frac{\alpha}{\alpha_{\text{max}}} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}}$$

Блок-схема "Об энергетической неоднородности поверхности"



3.3 Термодинамическое равновесие и изменение термодинамических функций при адсорбции



Рассмотрим в более общем виде равновесие поверхностного слоя с двумя соседними объемными фазами. Вследствие изменения концентраций компонентов в поверхностном слое по сравнению с однородными соседними фазами в этом слое создаются некоторые избытки этих концентраций, положительные или отрицательные, в зависимости от свойств того или иного компонента и свойств соседних объемных фаз. Условия равновесия адсорбционного слоя с соприкасающимися объемными фазами являются обобщением условий гетерогенного равновесия системы, состоящей из однородных объемных фаз. При этом обобщении учитывается наличие промежуточного слоя между однородными фазами.

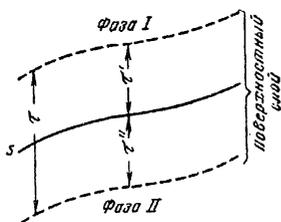


Рис. 3.33. Схема поверхностного слоя между двумя однородными фазами.

Общим условием равновесия любой замкнутой системы при постоянных значениях общей энтропии, общего объема и общего количества каждого из компонентов является минимум ее внутренней энергии. Поэтому для равновесия замкнутой системы, состоящей из двух объемных фаз (I и II) и поверхностного слоя между ними, должно соблюдаться условие:

$$d(U' + U'' + U) = dU' + dU'' + dU = 0 \quad (3.1)$$

где: dU' и dU'' – изменения внутренней энергии объемных фаз I и II, а dU – изменение внутренней энергии поверхностного слоя между ними.

Выражение для изменения внутренней энергии нам неизвестно; его нужно составить.

Представим себе неоднородный (в направлении нормали к поверхности раздела) слой с поверхностью s между объемными фазами I и II. Толщина этого слоя τ невелика, так как разность молекулярных сил у поверхности раздела, вызывающая неоднородность поверхностного слоя, быстро падает с расстоянием от поверхности. Выберем толщины этого слоя τ' и τ'' по обе стороны поверхности раздела такими, чтобы за их пределами фазы I и II были бы вполне однородны.

Изменения внутренней энергии соприкасающихся с поверхностным слоем объемных фаз I и II могут быть записаны так:

$$dU' = T' dS - P' dV' + \sum \mu'_i dn'_i, \quad (3.2)$$

$$dU'' = T'' dS - P'' dV'' + \sum \mu''_i dn''_i, \quad (3.3)$$

где факторы емкости $S', S''; V', V''; n'_1, n'_2, \dots; n''_1, n''_2, \dots$ — представляют соответственно энтропии и объемы фаз I и II и числа молей образующих их компонентов, а факторы интенсивности $T', T''; P', P''; \mu'_1, \mu''_1, \dots; \mu'_i, \mu''_i$ — соответственно температуры и давления этих фаз и химические потенциалы образующих их компонентов i .

Рассмотрим теперь два важных случая.

Поверхность раздела не изменяется. Примем сначала, что положение поверхности s фиксировано, так что $dV' = dV'' = 0$. В этом случае внутренняя энергия поверхностного слоя U , как и для объемных фаз, зависит от энтропии S этого слоя и количества образующих его компонентов n_i :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_1, \dots} dS + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}, \dots} dn_i, \quad (3.4)$$

где факторы интенсивности $\frac{\partial U}{\partial S} = T$ — температура слоя, $\frac{\partial U}{\partial n_i} = \mu_i$ — химический

потенциал компонента i в этом слое.

Складывая выражения для dU', dU'' и dU , для минимума внутренней энергии нашей системы условие

$$\begin{aligned}
 & T'dS' + \mu'_1 dn'_1 + \dots + \mu'_i dn'_i + \dots + \dots \\
 & + T''dS'' + \mu''_1 dn''_1 + \dots + \mu''_i dn''_i + \dots + \dots \\
 & + TdS + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_i dn_i + \dots = 0.
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

Внешние условия, наложенные на рассматриваемую систему, как на замкнутую, таковы: постоянства общего объема системы, общей энтропии системы и общего количества каждого компонента. Эти условия выражаются формулами:

$$dV' + dV'' = 0 \tag{3.6}$$

$$dS' + dS'' + dS = 0 \tag{3.7}$$

$$dn'_1 + dn''_1 + dn_1 = 0$$

.....

$$dn'_i + dn''_i + dn_i = 0 \tag{3.8}$$

В рассматриваемом частном случае, кроме условия (3.6), еще и $dV' = dV'' = 0$.

Учитывая равенства (3.7) и (3.8), общее условие равновесия (3.5) можно свести к следующим частным необходимым и достаточным условиям термического и химического равновесия. При соблюдении равенства (3.7) для обращения в нуль суммы величин, входящих во второй столбец уравнения (3.5), необходимо и достаточно, чтобы

$$T' = T'' = T, \tag{3.9}$$

то есть температура во всех частях системы, включая поверхностный слой, при равновесии должна быть одинакова. При соблюдении равенства (3.8) для обращения в нуль суммы величин, входящих во второй столбец уравнения (3.5), необходимо и достаточно, чтобы

$$\mu'_1 = \mu''_1 = \mu_1 \tag{3.10}$$

$$\mu'_i = \mu''_i = \mu_i,$$

то есть химические потенциалы каждого компонента во всех частях системы, включая поверхностный слой, при равновесии должны быть одинаковыми. Таким образом, условия термического и

химического равновесия аналогичны соответствующим условиям равновесия объемных фаз.

Изменение поля молекулярных сил, происходящее в неоднородном поверхностном слое между объемными фазами I и II, приводит к отличию величин энергии, энтропии и чисел молей компонентов этого слоя (в объемах $s\tau'$ и $s\tau''$) от соответствующих величин внутри соседних фаз I (в объеме, равном $s\tau'$) и II (в объеме, равном $s\tau''$). Поэтому удобно говорить не о всей внутренней энергии или энтропии поверхностного слоя и не о всем количестве каждого компонента i в этом слое, но лишь об избытках энергии, энтропии и чисел молей компонентов i в объеме поверхностного слоя $s\tau$ над соответствующими величинами энергии, энтропии и чисел молей компонентов i в соответствующих объемах внутри фаз I и II, то есть в объеме, равном $\tau's$ в фазе I, и в объеме, равном $\tau''s$ в фазе II. Именно эти избытки энергии, энтропии и чисел молей компонентов характеризуют отличие поверхностного слоя от объемных фаз. Эти избытки могут быть как положительными, так и отрицательными. Например, компонент I может находиться преимущественно у поверхности раздела s (положительный избыток), а компонент 2 может находиться в объеме поверхностного слоя в меньшем количестве, чем в равном объеме фаз I или II (отрицательный избыток).

Обозначив эти избытки внутренней энергии, энтропии и чисел молей компонентов i через $U^{(s)}$, $S^{(s)}$, $n_i^{(s)}$, можно выразить их через разности всей энергии, энтропии и чисел молей компонентов i поверхностного слоя τs и соответствующих величин в объемах $\tau's$ и $\tau''s$ внутри объемных фаз I и II:

$$U^{(s)} = U - U' - U'' \quad (3.11)$$

$$S^{(s)} = S - S' - S'' \quad (3.12)$$

$$n_i^{(s)} = n_i - n_i' - n_i'' \quad (3.13)$$

Будем называть величину $U^{(s)}$ полной поверхностной энергией слоя, величину $S^{(s)}$ – поверхностной энтропией слоя и величины $n_i^{(s)}$ – величинами избытков компонентов i в слое.

Ранее под величиной адсорбции газа мы понимали полное количество данного компонента в поверхностном слое. При адсорбции газов и паров под обычными давлениями концентрация в газовой объемной фазе обычно много меньше концентрации в поверхностном слое. Поэтому величина избытка данного компонента в поверхностном слое практически совпадает с полным количеством данного компонента в этом слое. Эти величины существенно различаются только при адсорбции из концентрированных объемных фаз (сильно сжатых газов и из концентрированных растворов).

Аналогично уравнению (3.4), выражающему изменение всей внутренней энергии слоя dU , можно написать выражение для изменения избытка внутренней энергии слоя:

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + \sum \mu_i dn_i^{(s)}. \quad (3.14)$$

Поверхность раздела изменяется. Поверхность раздела при достижении адсорбционного равновесия не остается постоянной, она изменяется, то есть и объемы граничных прилегающих слоев не остаются постоянными

Тогда $dU^{(s)} = TdS^{(s)} - pdV + \sum \mu_i dn_i^{(s)}$. (3.15)

Таким образом, в этих условиях $U^{(s)} = f(s, V, n_i)$.

Полный дифференциал этого выражения

$$dU^{(s)} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{n, S} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V} dn_i.$$

Или с учетом, что $V = \tau s$ или $dV = \tau ds$

$$dU^{(s)} = TdS - p\tau ds + \sum \mu_i dn_i, \quad (3.16)$$

$$U^{(s)} = f(S, s, n_i),$$

$$dU^{(s)} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{s, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial s} \right)_{S, n_i} ds + \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, s} dn_i. \quad (3.17)$$

Сопоставляя (3.16) и (3.17), видим, что

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial n_i} = \mu_i, \quad \frac{\partial U}{\partial s} = -p\tau$$

Величина $p\tau$ аналогична величине давления в объемной фазе и есть частная производная U по s . Смысл ее аналогичен давлению в объемной фазе, эту величину называют поверхностным натяжением σ

$$-p\tau = \sigma, \quad [\sigma] = \left[\frac{\text{ДИН} \cdot \text{СМ}}{\text{СМ}^2} \right] = \left[\frac{\text{ДИН}}{\text{СМ}} \right].$$

Поэтому при адсорбционном равновесии с изменением границы раздела к термическим и химическим условиям равновесия должно добавиться механическое, а именно, связанное со смещением поверхности s между граничными фазами.

Найдем это условие.

Допустим, что смещение поверхности раздела вызовет изменение объема двух фаз I и II на dV' и dV''

Поскольку общий объем системы при этом остается постоянным $dV' + dV'' = \text{const}$, то есть $dV' + dV'' = 0$, то $dV'' = -dV'$.

Это вызовет дополнительное изменение внутренней энергии фаз I и II на величины $-p'dV'$ и $-p''dV''$ ($dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i$). Помимо изменения объемов фаз смещение поверхности раздела s вызовет также изменение внутренней энергии за счет наличия поверхностного натяжения σ , то есть это изменение связано с работой образования новой единицы поверхности σds . Общее изменение энергии произойдет на величину

$$-p'dV' - p''dV'' + \sigma ds.$$

Общее же изменение энергии при смещении поверхности раздела s в равновесии должно быть равно нулю, то есть

$$-p'dV' - p''dV'' + \sigma ds = 0$$

$$\text{или так как } dV'' = -dV' \quad -p'dV' + p''dV' + \sigma ds = 0$$

$$dV'(p'' - p') = -\sigma ds$$

$$dV'(p' - p'') = \sigma ds$$

$$p' - p'' = \frac{\sigma \cdot ds}{dV'}, \text{ то есть } p' - p'' \neq 0, \text{ или } p' \neq p'';$$

$$dV'' = \tau' ds, \quad p' - p'' = \frac{\sigma}{\tau'}.$$

То есть при адсорбции, в отличие от объемных равновесий, гидростатические давления в объемных фазах не равны друг другу. Разность этих давлений равна произведению σ на изменение поверхности раздела и обратно пропорциональна изменению объема фаз при адсорбции (или обратно пропорциональна толщине слоя при адсорбции).

Если поверхность раздела s представляет собой шар, то очевидно, что, чем больше радиусы шаров, тем меньше их поверхность раздела; чем меньше радиусы шаров, то есть больше их кривизна, тем больше и поверхность раздела (кривизна $k = \frac{1}{r}$).

Чем больше кривизна шаров, тем больше их поверхность (для данной массы веществ). Чем больше кривизна, тем меньше толщина переходного слоя, то есть $k \sim \frac{1}{r} \sim \frac{1}{\tau}$. Если поверхность раз-

дела сферическая, то можно считать, что $r_1 + r_2 = \tau_1 + \tau_2$,
 $\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} = k_1 + k_2$.

Из $(p' - p'')dV'' = \sigma ds$ можно окончательно получить $p' - p'' = \sigma(k_1 + k_2)$ (центры кривизны лежат в одной фазе), то есть разность гидростатических давлений в смежных фазах пропорциональна поверхностному натяжению и кривизне поверхности. В тех случаях, когда кривизны поверхности нет ($k = 0$), то есть поверхность раздела плоская $p' = p''$; $p'' - p' \neq 0$ показывает, что при механическом равновесии подвижных жидких поверхностей давления внутри фаз не равны, их разность уравнивается σ .

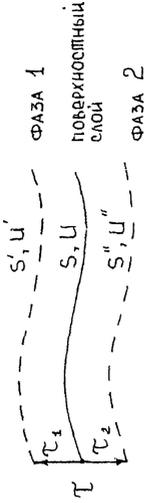
Блок - схема " Условия равновесия при адсорбции "

Общие условия равновесия -

$$S_1, V_1, n_1 = S_2, V_2, n_2$$

$$U \rightarrow \text{min}$$

$$dU_{\text{общ.}} = 0$$



Условия равновесия

при $dS = 0$ поверхность раздела фазами не меняется между фазами, при $dS \neq 0$ поверхность раздела фазами меняется

$$T' = T'' = T$$

1. При адсорбционном равновесии температуры всех частей системы, в том числе и поверхностного слоя, должны быть одинаковыми.

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu$$

2. Химические потенциалы каждого из компонентов во всех частях системы, включая поверхностный слой, при равновесии будут одинаковы.

$$p' - p'' = \sigma (K_1 + K_2)$$

3. Разность гидростатических давлений в смежных фазах пропорциональна поверхностному натяжению и кривизне поверхности.

РАВНОВЕСИЕ -

термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменность не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.

ФАЗА -

совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых во всех точках по составу, физическим и химическим свойствам.

Частным случаем равновесия поверхностного слоя с объемными фазами, когда при адсорбционном равновесии гидростатические давления в смежных фазах не равны друг другу, являются капиллярные явления.

3.3.1 Вопросы для самопроверки



1. Что называется состоянием равновесия (химическим, термодинамическим, механическим)?
2. Каковы общие условия равновесия в изолированной системе?
3. Назовите условия адсорбционного равновесия для случая когда поверхность раздела постоянная? А если поверхность раздела изменяется?
4. Оцените правильность следующих высказываний:
 - 1) поверхностный адсорбционный слой по свойствам всегда отличается от объемной фазы;
 - 2) общее условие равновесия в замкнутой системе при постоянстве масс, объема и энтропий каждого из компонентов – это максимум внутренней энергии;
 - 3) внутренняя энергия – экстенсивная величина, поэтому для гетерогенной системы, состоящей из двух объемных фаз и адсорбционного слоя, общий запас внутренней энергии будет равен произведению внутренних энергий объемных фаз и поверхностного слоя;
 - 4) при адсорбционном равновесии двух фаз температура всех объемных частей системы и поверхностного слоя должна быть одинакова;
 - 5) одно из условий химического равновесия системы $\sum \mu_i dn_i = 0$;
 - 6) для характеристики поверхностного слоя вводят понятие “избыток” энергии, энтропии и количества молей компонентов;

- 7) вне зависимости от того, меняется ли поверхность раздела фаз, необходимыми и достаточными условиями адсорбционного равновесия являются термическое, химическое и механическое;
- 8) при адсорбции гидростатические давления в объемных фазах не равны друг другу.

3.3.2 Капиллярные явления



При рассмотрении адсорбционного равновесия в условиях возможности изменения поверхности, разделяющей фазы, был сделан вывод, что механическое равновесие при этом характеризуется неравенством давления по разные стороны адсорбционного слоя, то есть разность гидростатических давлений в смежных фазах пропорциональна поверхностному натяжению и кривизне поверхности ($k = \frac{1}{r}$):

$$P'' - P' = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{центр кривизны в фазе II}),$$

$$P' - P'' = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{центр кривизны в фазе I}).$$

Это вызывает появление так называемых капиллярных явлений, своеобразие которых связано с различием давлений в 2-х объемных фазах, разделенных искривленной поверхностью. Качественно это можно наблюдать на примере мыльного пузыря. Если открыть трубку с пузырем, то он уменьшится в размерах и втянется в трубку. Поэтому для поддержания равновесного состояния давление внутри пузыря должно быть немного больше внешнего, атмосферного.

Это пример того, что газовая фаза, находящаяся по обе стороны искривленной поверхности в состоянии равновесия имеет неодинаковые давления, причем внутри вогнутой поверхности давление

всегда больше, чем над выпуклой. Это можно представить как наличие какой-то стягивающей силы, обязанной своим происхождением поверхностному натяжению и действующей в поверхностной пленке.

Рассмотрим отдельные случаи капиллярных явлений.

Давление газа внутри сферического пузырька. Для внутренней сферической поверхности раздела – газ I – жидкая плёнка II

$$P_{\text{газ внутри}} - P_{\text{жидкость}} = \frac{2\sigma}{r}$$

Для внешней сферической поверхности раздела – жидкая пленка II – газ III

$$P_{\text{жидкость}} - P_{\text{газ внутри}} = \frac{2\sigma}{r + dr}$$

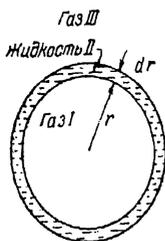


Рис. 3.34. Пузырек газа I, отделенный жидкой пленкой II от наружного газа III

Пренебрегая величиной dr , которая мала по сравнению с величиной r , и складывая эти уравнения, получаем:

$$P_{\text{газ внутри}} - P_{\text{газ снаружи}} = \frac{4\sigma}{r}$$

Таким образом, давление внутри пузырька больше внешнего давления на величину $\frac{4\sigma}{r}$. Для воды при 20 °С ($\sigma=73$ дин/см) эта величина составляет:

при $r = 1$ см	292 дин/см ² ,	или $2,89 \cdot 10^{-4}$ атм;
при $r = 1 \cdot 10^{-4}$ см (1μ)	$2,92 \cdot 10^6$ дин/см ² ,	или 2,89 атм;
при $r = 1 \cdot 10^{-6}$ см (100 ^o Å)	$2,92 \cdot 10^8$ дин/см ² ,	или 289 атм.

Следовательно, эта разность давлений при размерах пузырька, соответствующих размерам коллоидных частиц ($10^{-4} - 10^{-6}$), доходит до сотен атмосфер.

Капиллярное поднятие жидкости. Было давно замечено, что при опускании капиллярной трубки в жидкость последняя по ней поднимается выше уровня в сосуде (поднятие жидкости по порам в стенах зданий, по порам в почвах).

Рассмотрим случай, когда жидкость смачивает капилляр:

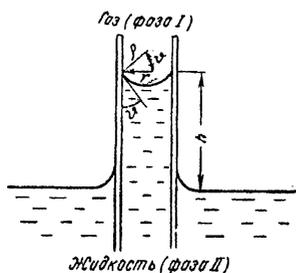


Рис. 3.35. Схема поднятия жидкости в капилляре

$$P' - P'' = \frac{2\sigma}{\rho}, \quad - \rho - \text{радиус кривизны мениска};$$

$$\cos \nu = \frac{r}{\rho}; \quad r = \rho \cos \nu - \text{радиус капилляра,}$$

$$\rho = \frac{r}{\cos \nu}, \quad P' - P'' = \frac{2\sigma \cos \nu}{r}. \quad (3.18)$$

$$\text{С другой стороны,} \quad P' - P'' = (d'' - d')g \cdot h,$$

где: d – плотности жидкости и газа; g – ускорение силы тяжести; h – высота капиллярного поднятия жидкости.

$$\text{Так как } d''_{\text{ж}} \gg d'_z, \quad \text{то } P' - P'' = d''g \cdot h, \quad \frac{2\sigma \cos \nu}{r} = d''gh;$$

$$h = \frac{2\sigma \cos \nu}{r \cdot d''g}, \quad \text{чем меньше } r, \quad \text{тем больше } \cos \nu \quad \text{и тем больше вы-}$$

сота капиллярного поднятия жидкости. Можно рассчитать по-

$$\text{верхностное натяжение } \sigma = \frac{d''g \cdot h \cdot r}{2 \cos \nu}.$$

Для жидкости, которая полностью смачивает стенки капилляра, $\nu = 0$, $\cos \nu = 1$ и $\sigma = \frac{d''g \cdot h \cdot r}{2}$.

Решая уравнение (3.18) относительно радиуса, находим $r = \frac{2\sigma \cos \nu}{\Delta P}$.

Это устанавливает связь между избыточным давлением, прилагаемым к жидкости, и радиусом пор, через которые она проходит. Зная ΔP , при котором данная жидкость проходит через пору, можно рассчитать радиус этой поры.

В случае несмачиваемой жидкости $\cos \nu < 0$ и $\rho < 0$, то есть уровень жидкости должен опускаться (например, стеклянная трубочка, опущенная в ртуть).

Поэтому, чтобы протолкнуть жидкую ртуть через капилляр, надо приложить избыточное давление $\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$, зная σ и ΔP , рассчитывают радиус пор в адсорбентах.

Если допустим, что имеется полная смачиваемость, то есть $\nu = 0$, $\cos \nu = 1$, то $h = \frac{2\sigma}{r g d_c}$, и приближенный расчет дает:

при	$r = 10^{-1}$ см	$h = 1,5$ см ;
при	$r = 10^{-4}$ см	$h = 15$ м,

то есть при радиусе поры $r = 1\mu$ вода поднимается вверх на 15 метров.

Капиллярное поднятие глубинных вод обеспечивает питание влагой растений. Для предохранения почв от высыхания применяют боронование для разрушения капилляров почвы в верхнем слое.

Капиллярная конденсация. Экспериментально было найдено, что в случае тонкопористых адсорбентов заполнение их пор адсорбатом (то есть конденсация в них пара) происходит при более низких давлениях, чем давление насыщенного пара, то есть при

$\frac{P}{P_s} < 1$ (P_s – давление насыщенного пара над жидкостью, P – равновесное давление, $\frac{P}{P_s}$ – относительное давление газа). Это связано с зависимостью давления пара от кривизны поверхности жидкости.

Допустим, что имеется пора, кривизна поверхности которой определяется двумя радиусами r_1 и r_2 , тогда разность давлений в газовой фазе и в адсорбированной фазе будет $P' - P'' = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$.

Введем величину ΔP – положительную по знаку:

$$\Delta P = P'' - P' = -(P' - P'') = -\sigma \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_1} \right).$$

Для простоты принимается, что пора шарообразная, то есть $r_1 = r_2$, тогда

$$P' - P'' = \frac{2\sigma}{r}; \quad -\Delta P = \frac{2\sigma}{r}.$$

Запишем выражение химического потенциала для объемной газовой фазы, находящейся над плоской поверхностью (давление пара определяется величиной химического потенциала):

$$\mu_{\text{пар}}^{r=\infty} = \mu_{\text{пар}}^{\circ} + RT \ln P_{\text{пар}}^{r=\infty}$$

(при $r = \infty$, $k = \frac{1}{r} = 0$). Аналогично для газообразной фазы над искривленной поверхностью с радиусом r

$$\mu_{\text{пар}}^r = \mu_{\text{пар}}^{\circ} + RT \ln P_{\text{пар}}^r.$$

При равновесии между газообразной и жидкой фазой в адсорбированном состоянии, то есть жидкой искривленной поверхностью, химические потенциалы равны:

$$\mu_{\text{пар}}^r = \mu_{\text{жс}}^r = \mu_{\text{пар}}^{\circ} + RT \ln P_{\text{пар}}^r.$$

$$\mu_{\text{пар}}^{r=\infty} - \mu_{\text{пар}}^r = \mu_{\text{пар}}^o + RT \ln P_{\text{пар}}^{r=\infty} - \mu_{\text{пар}}^o - RT \ln P_{\text{пар}}^r = RT \ln \frac{P_{\text{пар}}^{r=\infty}}{P_{\text{пар}}^r},$$

отсюда для пара $-(\mu^{r=\infty} - \mu^r) = \mu^r - \mu^{\infty} = -RT \ln \frac{P^{r=\infty}}{P^r}.$

Для единицы массы вещества

$$\mu_i = \bar{G}; \quad d\mu_i = d\bar{G} = -SdT + V_c dP;$$

при постоянной температуре: $d\mu_i = V_{\text{жс}} dP$, где $V_{\text{жс}}$ – мольный объем жидкости.

$$P' - P'' = -\Delta P = \frac{2\sigma}{r}; \quad dP = -d\left(\frac{2\sigma}{r}\right); \quad d\mu = -V_{\text{жс}} d\left(\frac{2\sigma}{r}\right).$$

Интегрируем от плоской поверхности ($r = \infty$) до поверхности с кривизной, определяемой радиусом r :

$$\int_{\mu_{r=\infty}}^{\mu_r} d\mu = -V_{\text{жс}} \int_{r=\infty}^r d\left(\frac{2\sigma}{r}\right); \quad \mu^r - \mu^{r=\infty} = -V_{\text{жс}} \left(\frac{2\sigma}{r} - \frac{2\sigma}{\infty}\right) = -V_{\text{жс}} \frac{2\sigma}{r}$$

$$-RT \ln \frac{P^{r=\infty}}{P^r} = -\frac{2\sigma}{r} V_{\text{жс}}; \quad \frac{P^r}{P^{r=\infty}} = e^{\frac{2\sigma V_{\text{жс}}}{rRT}}$$

Для поры с двумя радиусами кривизны:

$$P_r = P_s e^{-\frac{\sigma(k_1 + k_2)V_{\text{жс}}}{RT}}, \text{ или формула Томсона (Кельвина)}$$

$$P_r = P_s e^{-\frac{\sigma V_{\text{жс}}}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)},$$

где $P^{r=\infty} = P_s$ – давление насыщенного пара.

Чем больше кривизна поверхности, тем меньше давление пара над жидкостью, то есть $P_r < P_s$, или $\frac{P_r}{P_s} < 1$, то есть в капиллярах при давлениях меньших, чем давление над плоской поверхностью, произойдет конденсация. Это вызовет явление капиллярной конденсации.

При шарообразном мениске:

$$P = P_s e^{\frac{\sigma V_{жс}}{RT} \frac{2}{r_{шар}}},$$

При цилиндрическом мениске:

$$P = P_s e^{\frac{\sigma V_{жс}}{RT} \frac{1}{r_{шар}}}.$$

В случае выпуклой поверхности $k = -\frac{1}{r}$, и $P = P_s e^{\frac{\sigma(k_1+k_2)V_{жс}}{RT}}$, то есть над мелкими каплями с большой кривизной давление пара больше, чем над плоской поверхностью. Поэтому мелкие капли постепенно перегоняются в крупные (изотермическая перегонка), например, образование крупных капель из мелких в облаках и выпадение дождя, образование крупных капель из мелких в бане.

Процессы адсорбции и десорбции паров для адсорбентов, имеющих поры разной формы

Конусообразные поры. При адсорбции на стенках конусообразной формы образуется адсорбционная пленка с вогнутой поверхностью.

Для начала конденсации в самом низу поры, то есть в самой узкой ее части, достаточное давление $P = P_s e^{\frac{\sigma(k_1+k_2)V_{жс}}{RT}}$

Конденсация даже небольшой порции адсорбата приведет к заполнению поры, то есть к продвижению жидкости во все более широкую часть, где кривизна меньше, то есть радиус больше. Чтобы проходила дальнейшая конденсация, необходимо повысить $\frac{P}{P_s}$, поэтому изотерма капиллярной конденсации будет иметь наклонный вид. Обратный процесс проходит аналогично, то есть при снижении давления уровень жидкости продвигается вглубь поры, к меньшему радиусу. Поэтому нужно все более понижать $\frac{P}{P_s}$, чтобы произошла адсорбция. Оба процесса прямой и обратный, совпадают и изотерма полностью обратима.

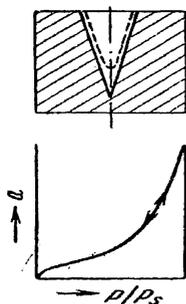


Рис. 3.37. Изотерма капиллярной конденсации в конусообразной поре

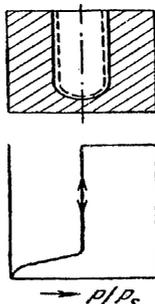


Рис. 3.38. Изотерма капиллярной конденсации в цилиндрической поре, закрытой с одного конца

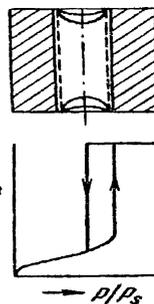


Рис. 3.39. Изотерма капиллярной конденсации в цилиндрической поре, открытой с обоих концов

Цилиндрические поры, закрытые с одного конца. По форме такие поры напоминают пробирку. При $P = P_s e^{-\frac{\sigma(k_1+k_2)V_{жс}}{RT}}$ начинается конденсация жидкости, уровень ее в поре поднимается. Однако, поскольку пора цилиндрическая, то кривизна поверхности по мере подъема уровня жидкости не изменяется. Поэтому вся пора заполняется жидкостью при каком-то постоянном давлении и на изотерме будет вертикальный участок. Десорбция также будет проходить обратимо.

Цилиндрическая пора, открытая с обоих концов. В этом случае сферический мениск вначале не образуется, и конденсация происходит на вогнутой поверхности цилиндра, при этом по мере увеличения $\frac{P}{P_s}$, то есть возрастания адсорбции, стенки капилляра покроются жидкостью, и радиус его уменьшится. Поэтому, начиная с некоторого $\frac{P}{P_s}$, заполнение капилляра жидкостью произойдет уже без повышения давления, и изотерма пойдет вертикально. После заполнения капилляра на его концах образуются сферические мениски с кривизной, приблизительно равной радиусу неза-

полненного капилляра. Поэтому при дальнейшем повышении давления сконденсируется еще небольшое количество паров. При десорбции процесс вначале произойдет обратимо, то есть испарение приведет к образованию на концах капилляра шаровидных менисков. Однако с их образованием радиус поверхности испарения будет больше, чем радиус капилляра, заполненного в какой-то мере жидкостью, поэтому для десорбции нужно сильнее понизить давление, и изотерма разоидется. Только по достижении $\frac{P}{P_s}$, при котором начнется испарение с поверхности шарового мениска, процесс пойдет далее. Образуется петля гистерезиса.

Изучение адсорбции и десорбции паров используется для определения размеров и форм капилляров в адсорбентах.

3.3.3 Вопросы для самопроверки



1. Какое условие адсорбционного равновесия обуславливает появление капиллярных явлений?
2. Приведите примеры капиллярных явлений, с которыми вы встречались в жизни.
3. Объясните с точки зрения капиллярных явлений, почему
 - a) мыльные пузыри лопаются;
 - b) при рыхлении почва сохраняет влагу;
 - c) если в почве содержится влага, стены в здании отсыревают;
 - d) идет дождь.
4. Оцените правильность следующих высказываний:
 - 1) появление капиллярных явлений связано с разностью давлений в двух объемных фазах, разделенных искривленной поверхностью;
 - 2) внутри мыльного пузыря давление меньше, чем снаружи;
 - 3) давление над выпуклой поверхностью всегда меньше, чем внутри вогнутой поверхности;

- 4) разность давлений внутри и снаружи пузырька определяется только его радиусом;
- 5) разность давлений внутри и снаружи пузырька определяется поверхностным натяжением и радиусом пузырька;
- 6) если жидкость поднимается по трубке относительно ее уровня в сосуде, то она смачивает стенки трубки;
- 7) вне зависимости от того, смачивающая или несмачивающая жидкость в капилляре, образуется мениск;
- 8) если жидкость не смачивает стенки сосуда, образуется вогнутый мениск;
- 9) давление насыщенного пара не зависит от кривизны поверхности жидкости;
- 10) процессы изотермической перегонки заключаются в испарении мелких капель и образовании более крупных.

3.3.4 Примеры решения задач



Задача № 1

Давление при адсорбции некоторого количества NH_3 одним граммом угля составляет $1,4 \cdot 10^4$ Па при 303 К и $7,44 \cdot 10^4$ Па при 353 К. Вычислите теплоту адсорбции при данной степени заполнения.

Решение:

Теплоту адсорбции рассчитаем по следующему уравнению:

$$\bar{Q}_a = R \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{P_2}{P_1},$$

где: P_1, P_2 – равновесные давления для двух состояний при температурах T_1 и T_2 при одной и той же степени заполнения.

$$\bar{Q}_a = \left(8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right) \cdot \left(\frac{353\text{К} \cdot 303\text{К}}{(353\text{К} - 303\text{К})} \right) \ln \frac{1,4 \cdot 10^4 \text{ Па}}{7,44 \cdot 10^4 \text{ Па}} = \left(8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right) \cdot 2139,18 \cdot (-1,67) =$$

$$= -29693,98 \text{ Дж/моль или } \approx 29,69 \text{ кДж/моль.}$$

Задача № 2

Объем газообразного азота, необходимый для покрытия образца силикагеля массой 1 г мономолекулярным слоем, 129 мл. Вычислите площадь поверхности 1 г силикагеля, если молекула азота занимает площадь $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Решение:

Площадь вычисляем по уравнению:

$$S = \frac{V_m \cdot N_A}{22,4} \cdot s,$$

где: S – площадь поверхности 1 г адсорбента, V_m – объем адсорбированного газа, полностью покрывающего поверхность 1 г адсорбента при нормальных условиях, s – площадь, которую на поверхности адсорбента занимает одна молекула адсорбата.

$$S = \frac{(0,129 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) \cdot (16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2)}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 560 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$$

Задача № 3

При адсорбции аргона коксовым углем при 194,7 К получены следующие результаты:

P , Па	$31,9 \cdot 10^3$	$130,5 \cdot 10^3$	$290 \cdot 10^3$
a , мг/г	5	15,4	24

Рассчитайте постоянные в уравнении Лэнгмюра.

Решение:

Уравнение изотермы адсорбции Лэнгмюра $\Theta = \frac{kp}{1 + kp}$,

где: Θ – степень заполнения, k – константа адсорбционного равновесия, p – равновесное давление газа.

Степень заполнения определяют по соотношению

$$\Theta = \frac{a}{a_{\infty}}$$

где: a – количество газа, адсорбированного 1 г адсорбента или 1 м² его поверхности, a_{∞} – максимальное количество газа, которое может адсорбировать 1 г адсорбента или 1 м² его поверхности.

Из уравнений 1 и 2 получаем

$$\frac{a}{a_{\infty}} = \frac{k \cdot p}{1 + k \cdot p} \qquad k p a_{\infty} = a (1 + k p)$$

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{k \cdot a_{\infty}} + \frac{k \cdot p}{k \cdot a_{\infty}} = \frac{1}{k \cdot a_{\infty}} + \frac{p}{a_{\infty}}$$

Таким образом, построив график зависимости $\frac{p}{a} = f(p)$, получим прямую, которая по оси ординат отсекает отрезок, равный $\frac{1}{k \cdot a_{\infty}}$, а тангенс угла наклона равен $\frac{1}{a_{\infty}}$.

$$\frac{1}{a_{\infty}} = \frac{4 \cdot 10^3}{180 \cdot 10^3} = 0,022$$

$$a_{\infty} = 45$$

$$\frac{1}{k a_{\infty}} = 5,7 \cdot 10^3$$

$$k = \frac{1}{5,7 \cdot 10^3 \cdot 45} = 0,004.$$

Задача № 4

При 77,5 К на серебряном катализаторе была снята изотерма адсорбции криптона, которая характеризуется следующими данными:

P , мм рт. ст.	0,0992	0,1800	0,3686	0,5680	0,6843
Объем адсорбированного газа на 1 кг катализатора $\text{см}^3/\text{г}$	0,0127	0,0150	0,0176	0,0190	0,198

Рассчитайте постоянные в уравнении БЭТ, удельную поверхность катализатора, приняв площадь одной молекулы криптона $S_{\text{Kr}} = 19,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, плотность криптона $d_{0,c} = 3,739 \text{ г/л}$, давление насыщенного пара криптона $P_s = 2,57 \text{ мм рт. ст.}$

Решение:

Экспериментальные данные сведем в таблицу:

P , мм рт. ст.	V , $\text{см}^3/\text{г}$	$\frac{P}{P_s}$	$P_s - P$
0,0992	0,0127	0,0386	0,4708
0,1800	0,0150	0,0700	2,3900
0,3686	0,0176	0,143	2,2014
0,5680	0,0190	0,220	2,0020
0,6843	0,0198	0,2660	1,8857

Воспользуемся уравнением изотермы БЭТ в следующем виде:

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_s},$$

где: V – общий объем адсорбированного газа, V_m – объем адсорбированного газа, если вся поверхность адсорбента покрыта сплошным мономолекулярным слоем, P – равновесное давление адсорбированного газа, P_s – давление насыщенного пара, c – константа при данной температуре.

Зависимость $\frac{P}{V(P_s - P)}$ от $\frac{P}{P_s}$ дает прямую линию с тангенсом угла $\frac{(c-1)}{V_m c}$.

$$\text{Из графика находим: } \operatorname{tg} \alpha = \frac{c-1}{V_m c} = 68. \quad (3.1)$$

$$\text{Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен } \frac{1}{V_m c} = 0,5. \quad (3.2)$$

Совместно решая (3.1) и (3.2), получим:

$$(c-1) \cdot \left(\frac{1}{V_m c} \right) = 68$$

$$(c-1) \cdot 0,5 = 68$$

$$c-1 = 136$$

$$c = 137$$

$$V_m = \frac{2}{c} = \frac{2}{137} \approx 0,015 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Чтобы вычислить удельную поверхность, отнесем V_m к 1 моль

$$V_m = 0,015 \text{ см}^3/\text{г} = \frac{0,015 \cdot 3,739 \cdot 10^{-3}}{83,6} = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л},$$

тогда удельная площадь поверхности будет равна

$$S_{\text{уд}} = 6,5 \cdot 10^{-7} \cdot 6,2 \cdot 10^{23} \cdot 19,5 \cdot 10^{-16} = 763,05 \text{ см}^2/\text{г}.$$

3.3.5 Задачи для самостоятельного решения



1. Определить теплоту адсорбции N_2 , CO , CH_4 , CO_2 , NH_3 на древесном угле, если теплота адсорбции водорода равна $10,46 \cdot 10^3$ Дж/моль, пользуясь следующими данными:

Вещество	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	NH ₃
T _{кип} , К	20.4	77.3	83.1	111.7	194.6	240.0

Для решения воспользоваться приближенной зависимостью

$$\frac{\Delta H}{T_{\text{кип}}} = \text{const.}$$

2. Количество азота, адсорбированное 1г активированного угля при 273 К и различном давлении, следующее

P, Па	51,8·10 ²	16,0·10 ³	33,0·10 ³	45,3·10 ³	74,2·10 ³
V, см ³	0,987	3,04	5,08	7,04	10,31

По приведенным данным постройте изотерму Лэнгмюра и вычислите константы.

3. Какой объем NH₃ (литры) при 298 К и 1,01·10⁵ Па может адсорбироваться на поверхности 45 г активированного угля, если вся поверхность полностью покрыта NH₃? Поверхность 1 г угля 1000 м². Диаметр молекулы NH₃ равен 3·10⁻⁸ см. Молекулы касаются друг друга в плоскости так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата.
4. Вычислите площадь поверхности катализатора, 1г которого при образовании монослоя адсорбирует 103 см³ азота (при 1,01·10⁵ Па и 273 К). Адсорбция измеряется при 78 К, эффективная площадь, занятая молекулой азота на поверхности, 16,2·10⁻²⁰ м².
5. Удельная поверхность активированного угля 400 м²/г. Плотность метанола при 288 К 0,7958 г/см³. Определите максимальное количество метанола, адсорбированное 1 г угля при 288 К, если спирт адсорбируется с образованием мономолекулярного слоя.
6. Определить постоянные в уравнении Лэнгмюра, если известны значения P и a при 273 К:

P·10 ⁻⁴ , Па	1,35	2,63	3,98	5,30	6,63	7,94	9,25	10,6
a, моль/г	0,150	0,275	0,380	0,470	0,550	0,620	0,685	0,745

7. Оксид углерода (II) адсорбируется на слюде при 90 К. Давление и объем адсорбированного газа при нормальных условиях имеют значения:

P , Па	75	139	600	727	1050	1400
$\alpha \cdot 10^3$, моль/г	10,82	13,39	17,17	17,60	18,89	19,60

Площадь поверхности слюды равна $6,24 \cdot 10^3$ см². Определите площадь, приходящуюся на одну молекулу CO.

8. При температуре 298 К на активированном угле была снята изотерма адсорбции бензола. Полученные данные:

$\frac{P}{P_s}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$\frac{P}{V(P_s - P)}$	0,19	0,23	0,35	0,42	0,5	0,6

Плотность бензола $d_{20^\circ\text{C}} = 0,878$ г/л; площадь, занимаемая одной молекулой бензола в монослое, $S_{\text{C}_6\text{H}_6} = 30,3 \cdot 10^{-20}$ см². Рассчитайте удельную поверхность активированного угля.

9. При н.у. 40 см³ CO₂ адсорбируются 1 г угля при 303 К под давлением $8 \cdot 10^4$ Па и при 273 К под давлением $2,27 \cdot 10^4$ Па. Определите теплоту адсорбции.

4. БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курс физической химии / Под ред. Я. М. Герасимова. М.: Химия, 1978. Т 1-2.
2. Физическая химия / Под ред. Б. Н. Никольского. Л.: Химия, 1987.
3. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988.
4. Исаев С. И. Курс химической термодинамики. М.: Машиностроение, 1975.
5. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
6. Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.
7. Полторак О. М. Лекции по химической термодинамике: (общая и статистическая термодинамика). М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971.
8. Скуратов С. М. Термохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
9. Гамеева О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Высш. шк., 1980.
10. Голиков Г. А. Руководство по физической химии. М.: Высш. шк., 1988.
11. Захарченко В. Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Просвещение, 1978.
12. Карапетьянц М. Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. М.: Химия, 1974.
13. Киселева Е. В. и др. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высш. шк., 1976.
14. Музыкантов В. С. Задачи по химической термодинамике. Новосибирск, 1977.

-
15. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля. М.: Высш. шк., 1979.
 16. Стромберг А. Г. Сборник задач по химической термодинамике. М.: Высш. шк., 1985.
 17. Соляков В. К. Введение в химическую термодинамику. (Программируемое пособие для самостоятельного изучения). М.: Химия, 1974.

Людмила Леонидовна Макарова

**ХИМИЧЕСКОЕ, ФАЗОВОЕ
И АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЯ**

Учебное пособие

Корректор Е.Ф.Осипова
Компьютерный набор - Ширококов И.Б.

Лицензия ЛР № 020411 от 16.08.97. Сдано в производство 18.09.98.
Формат $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14, 4. Уч.-изд. л. 14,1.
Тираж 200 экз. Заказ № 37.

Издательство Удмуртского университета, 426011, г. Ижевск, ул. Майская, 23.

Отпечатано в издательстве Удмуртского университета,
426011, г. Ижевск, ул. Майская, 23.