

Г. И. БЕРЕЗИН

СВЯЗЬ КРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОВ С ИХ АДСОРБЦИОННЫМИ КОНСТАНТАМИ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 27 III 1974)

Определение связи свойств веществ в объемном газовом и в адсорбированном состоянии представляет собой одну из важных задач не только молекулярной теории адсорбции, но и трехмерного состояния вещества. Значение критических параметров вещества в газовой фазе связано с тем, что они представляют удобные термодинамические характеристики межмолекулярных взаимодействий в газе. Происходящие при адсорбции изолированных молекул газа (пара) при малых (нулевых) заполнениях однородной поверхности адсорбента изменения свободной, ΔF_1^* и внутренней ΔU_1 энергии, энтропии ΔS_1^* и теплоемкости Δc_1 (¹) системы характеризуют межмолекулярное взаимодействие молекул газа (пара) с атомами, ионами или молекулами адсорбента. В частности, величина ΔU_1 при не очень высоких температурах близка к потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия молекулы газа (пара) с адсорбентом в минимуме потенциальной кривой.

Величина ΔU_1 при адсорбции на неспецифическом адсорбенте с однородной поверхностью, в отличие от ΔF_1^* и ΔS_1^* , слабо зависит от T , так как Δc_1 в этом случае невелико (¹, ²). Преимущество использования величины ΔU_1 по сравнению с обычно используемыми в теории соответственных состояний энтальпиями фазовых переходов (испарения, сублимации), ΔH , состоит в том, что ΔU_1 не содержит вкладов энергии взаимодействия молекул в плоскости, параллельной границе раздела фаз.

На рис. 1 приведена зависимость отношения $T_K/P_K^{1/2}$ от $-\Delta U_1$ для 24 веществ (инертные газы, n -углеводороды, ароматические углеводороды, n -спирты, галоидопроизводные нормальных и ароматических углеводородов), адсорбированных графитированной термической сажей с достаточно однородной поверхностью. Значения ΔU_1 приведены в (¹). Они были получены из газохроматографических определений при разных T удерживаемых объемов для нулевой величины адсорбции (констант Генри). Критические параметры веществ взяты из работы (³).

Из рис. 1 видно, что зависимость $T_K/P_K^{1/2}$ от $-\Delta U_1$ проходит через начало координат. Выражающая эту зависимость линия слабо искривлена и обращена выпуклостью к оси $T_K/P_K^{1/2}$.

Физическую основу полученной зависимости можно найти при помощи следующей простой модели. Рассмотрим взаимодействие адсорбированной молекулы с частицей твердого или жидкого адсорбента как взаимодействие двух частиц ван-дер-ваальсовского газа. Для смеси газов, состоящей из двух компонентов 1 и 2, константы Ван-дер-Ваальса определяются выражениями: $a_{12} = (a_{11}a_{22})^{1/2}$ и $b_{12} = (b_{11} + b_{22})/2$. Внутренняя энергия ван-дер-ваальсов-

ских частиц газа при сближении их из бесконечности до равновесного состояния, соответствующего объему b_{12} , изменяется на величину

$$\Delta U = \int_{V=\infty}^{V=b_{12}} (a_{12}/V^2) dV = -a_{12}/b_{12}. \quad (1)$$

В рассматриваемом случае эта величина соответствует изменению внутренней энергии при адсорбции единичной молекулы на чистой и однородной поверхности адсорбента, т. е. $\Delta U = -\Delta U_1$.

Определим константы a_{12} и b_{22} для адсорбента. Возьмем простейший случай, когда адсорбент состоит из N одинаковых атомов. Из правил аддитивности $a^{1/2}$ и b для многоатомных соединений следует, что $a_{22}^{1/2} = Na_{02}^{1/2}$, $b_{22} = Nb_{02}$, где a_{02} и b_{02} — значения констант Ван-дер-Ваальса для атомов адсорбента (⁴). С учетом этих выражений из уравнения (1) получаем, что изменение внутренней энергии взаимодействия молекулы газа (пара) с частицей адсорбента составляет

$$-\Delta U_1 = 2Na_{02}^{1/2}a_{11}^{1/2}/(Nb_{02} + b_{11}). \quad (2)$$

Для макроскопической частицы адсорбента число образующих ее атомов N велико, поэтому $Nb_{02} + b_{11} \approx Nb_{02}$ и выражение (2) упрощается:

$$-\Delta U_1 = 2a_{02}^{1/2}a_{11}^{1/2}/b_{02}. \quad (3)$$

Константа a_{11} обычно вычисляется из наиболее точно измеряемых критических параметров T_K и P_K из выражения $a_{11} = 27(RT)^2/(64\lambda P_K)$, где λ — близкая к единице эмпирическая поправка. Подставляя это выражение в выражение (3) получаем

$$-\Delta U_1 = DT_K/P_K^{1/2}. \quad (4)$$

где

$$D = 1,38Ra_{02}^{1/2}/b_{02}. \quad (5)$$

Константа D определяется только свойствами адсорбента. Она может быть вычислена, исходя из правила аддитивности констант Ван-дер-Ваальса для сложных молекул $a_z^{1/2} = \sum a_0^{1/2}$ и $b_z = \sum b_0$ или определена из полученной газо-хроматографическим методом величины $-\Delta U_1$ для адсорбции, например, инертных газов на данном адсорбенте.

На рис. 1 сплошная линия вычислена по выражению (4) для адсорбции на графите, константы которого $a_{02} = 0,483 \text{ л}^2 \cdot \text{ат}/\text{моль}^2$ и $b_{02} = 16,8 \text{ л}/\text{моль}$ (⁴). Из рис. 1 видно хорошее совпадение вычисленных и опытных значений $-\Delta U_1$ для большинства взятых веществ. Имеющиеся отклонения значений $-\Delta U_1$ для наиболее высококипящих из этих веществ обусловлены, по-видимому, неточностью модели.

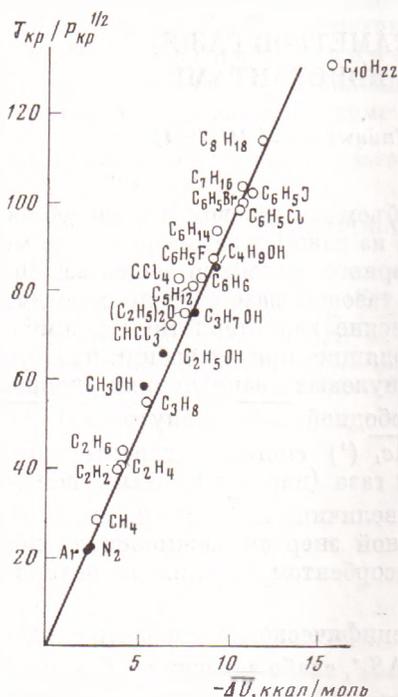


Рис. 1. Зависимость критических параметров газов от изменения внутренней энергии их при адсорбции на поверхности графитированной термической сажи. Точки — экспериментальные значения по данным (¹, ³). Сплошная линия вычислена по уравнению (4)

Хорошее согласие вычисленной и экспериментальной зависимостей критических параметров от величины $-\Delta\bar{U}_1$ для адсорбции на графитированной термической саже позволяет предполагать универсальную связь между этими величинами, справедливую для всех случаев неспецифического взаимодействия молекул газов и паров с поверхностью адсорбента. Ниже приведены значения константы D , вычисленные по выражению (5) для ряда неорганических ионных и молекулярных кристаллов:

Адсорбенты	графит	Алмаз	LiCl	NaCl	KCl	CsCl	S
Константа D	0,105	0,079	0,057	0,042	0,033	0,027	0,026

Значения a_{02} и b_{02} взяты из работы (4). Из этих данных видно, что наибольшей адсорбционной способностью среди приведенных непористых кристаллов обладает графит. Полученная зависимость, по-видимому, позволяет также рассчитывать $-\Delta\bar{U}_1$ для автоадсорбции, т.е. адсорбции единичных молекул на кристаллах и жидкостях того же химического состава.

С другой стороны, благодаря легкости газо-хроматографического определения термодинамических характеристик адсорбции при нулевом заполнении однородной поверхности, уравнение (4) может быть использовано для нахождения критических параметров объемных газов.

Автор выражает глубокую благодарность А. В. Киселеву за обсуждение работы и ценные замечания.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях, М., 1974. ² Г. И. Березин, А. В. Киселев, В. А. Синицын, ЖФХ, т. 41, 1426 (1967). ³ Н. Б. Варгафтик, Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей, М., 1963. ⁴ М. П. Вукалович, И. И. Новиков, Термодинамика, М., 1972.