

**Химический факультет московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова**

**МЕТОДИЧЕСКАЯ РАЗРАБОТКА К КУРСУ ЛЕКЦИЙ ПО  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ 413 ГРУППЫ**

**А. М. Толмачев**

**2014г.**

## Введение

Настоящая разработка не является изложением материала курса лекций по физической химии, который автор в течение ряда лет читает студентам 13 группы химического факультета МГУ. В ней представлены лишь некоторые разделы курса, которые либо отсутствуют, либо изложены недостаточно полно в рекомендуемых учебниках. По мнению автора эти разделы важны, как для углубленного понимания студентами основного содержания курса, так и для более детального знакомства с некоторыми его разделами.

Автор надеется, что данная разработка будет полезна и молодым преподавателям и будет признателен за любые замечания или предложения по ее улучшению.

## ГЛАВА I.

### Некоторые пояснения к математической формулировке первого и второго постулатов термодинамики

При рассмотрении вопросов, излагаемых в лекциях по физической химии по этому разделу, полезно обратить внимание на следующее:

1. Термодинамический анализ с использованием постулатов и полученного на их основе математического аппарата проводится не для реальных систем, а для их термодинамических моделей, называемых термодинамическими системами. При этом, вообще говоря, не требуется добиваться точного соответствия между реальной и термодинамической системами. Важно лишь следить за тем, чтобы интересующие исследователя результаты, получаемые при анализе модельной системы, могли быть сопоставлены с соответствующими результатами для реальной системы. Классический пример – цикл Карно с идеальным газом, как термодинамическая модель паровой машины. Несмотря на очевидные отличия реальной и модельной систем, выводы о коэффициенте полезного действия для двух систем адекватны.

Поэтому, при использовании общих уравнений термодинамики необходимо тщательно следить за тем, как они должны быть модифицированы применительно к конкретному виду термодинамической системы. Например, общее выражение первого постулата термодинамики:

$$dU = \delta Q - \delta A \quad (1)$$

сводится к соотношениям  $dU = \delta Q_v$  и  $dU = -\delta A$  для изохорной и адиабатически изолированной систем, соответственно.

Более детального рассмотрения, в этой связи, требует расшифровка возможных видов работ, т.е. терма  $\delta A$  в (1).

Для открытой системы очевидно возможны: работа расширения против внешнего давления  $\delta A = P_{\text{внешнее}} dV$ ; электрическая работа против внешнего потенциала  $\delta A = -Ede$ ; работа увеличения поверхности ( $W$ ), разделяющей систему и окружающую среду против внешней силы поверхностного натяжения, если ограничивающая поверхность относится к окружающей среде  $\delta A = -\sigma dW$  и суммарная работа переноса масс входящих в систему веществ против соответствующих внешних сил - химических потенциалов веществ во внешней среде  $\delta A = -\sum_i \mu_i dn_i$  (знаки

соответствующих термов работ определены международным соглашением).

Для закрытой системы последний вид работы невозможен, поскольку обмена веществами между системой и окружающей средой не происходит. При этом полезно отметить, что работы против внешнего давления и против сил внешнего поверхностного натяжения могут быть не независимыми. Например, если система - это футбольная камера, а резиновая оболочка относится к внешней среде, то изменение объема камеры и ее поверхности взаимозависимы и суммарная работа против внешнего давления и упругих сил оболочки может быть представлена в двух эквивалентных формах:

$$\delta A_{v,\sigma} = (P - \frac{2W\sigma}{3V})dV = (\frac{3PV}{2\sigma} - \sigma)dW \quad (2)$$

Таким образом, в общем случае соотношение (1) для закрытой системы можно представить следующим образом:

$$dU = \delta Q - PdV + Ede + \sigma dW = \delta Q - PdV + \sum_k X_k dY_k \quad (3)$$

Необходимо специально подчеркнуть, что до сих пор мы рассматривали лишь процесс обмена энергией (в виде теплоты и работы) между термодинамической системой и окружающей средой, т.е. во всех приведенных выше уравнениях

$$\delta Q = \delta Q_{\text{ex}} \quad (4)$$

Уравнение (3) и получаемые на его основе при объединении первого и второго постулатов термодинамики фундаментальные уравнения для характеристических функций позволяют детально анализировать процессы обмена энергией система-среда, но не дают возможности анализировать процессы, протекающие внутри системы на языке химических потенциалов ( $\mu_i$ ). Последние (подробнее см. следующую главу) вводятся в термодинамические уравнения как частные производные термодинамических функций по числу молей данного компонента.

Поэтому введение в (3) и далее во все другие фундаментальные уравнения для закрытых систем терма  $\sum_i \mu_{i(\text{in})} dn_i$  является безусловно одним из важнейших достижений термодинамики Гиббса.

Рассмотрим не такой строгий, как у Гиббса, но более простой путь решения этой задачи. Внутренняя энергия системы - функция состояния, в

общем случае зависящая от энтропии, объема и чисел молей компонентов системы. Поэтому, если изменение температуры системы происходит как за счет обмена теплотой с окружающей средой ( $\delta Q_{ex.}$ ), так и за счет теплоты, возникающей в системе в результате химической реакции или процесса межфазового обмена ( $\delta Q_{in.}$ ), то можно записать при отсутствии других видов работ ( $Y_k = \text{const}$ ):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{n_i, v, (ex.)} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{n_i, v, (in.)} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n_i, s} dV + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{v, s, n_j} dn_i \quad (5),$$

поскольку:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{n_i, v} = T, \text{ а в соответствии с тождеством Клаузиуса } dS = \frac{\delta Q_{ex.} + \delta Q_{in.}}{T},$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{n_i, s} = -P, \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{v, s, n_j} = \mu_i,$$

уравнение (5) сводится к виду:

$$dU = \delta Q_{ex.} + \delta Q_{in.} - PdV + \sum_i \mu_{i(in.)} dn_i \quad (5a)$$

Если процесс происходит в изолированной системе, то  $dU=0$  и, учитывая, что первое ( $\delta Q_{ex.}$ ) и третье слагаемые в (5a) в этом случае равны нулю, получим:

$$\delta Q_{in.} + \sum_i \mu_{i(in.)} dn_i = 0 \quad (6)$$

Добавляя **ноль** в виде соотношения (6) к (3), получим:

$$dU = \delta Q_{ex.} + \delta Q_{in.} - PdV + \sum_i \mu_{i(in.)} dn_i + \sum_k X_k dY_k \quad (7)$$

Далее индекс **in** при записи **химических потенциалов компонентов закрытой системы использовать не будем.**

Уравнения (3) и (7) являются разной (очевидно эквивалентной) формой записи I постулата термодинамики, первая из которых удобна для анализа процессов обмена энергией между системой и окружающей средой, а вторая позволяет анализировать процессы, протекающие внутри системы.

Важно подчеркнуть, что  $\delta Q_{in.}$  - это тепло, выделяющееся в **изолированной системе в результате любого самопроизвольного (необратимого) протекания процесса (в частности, химической реакции или межфазового обмена)** и, поэтому, всегда

$$\delta Q_{in.} \geq 0 \quad (8),$$

где знак  $>$  относится к неравновесному процессу. Очевидно, что  $\delta Q_{in.}$  не может быть измерено непосредственно, т.к. система изолирована.

Если же неравновесный процесс осуществляется в **закрытой, но не изолированной** системе, то тепловой эффект процесса (например, химической реакции)  $\Delta Q$  может иметь любой знак в зависимости от того экзо- или эндотермична реакция. При этом соответствующее тепло будет отдаваться (или поглощаться) системой внешней среде и может быть измерено (в калориметре). Если процесс проводить при постоянном объеме

системы и одинаковых начальной и конечной температурах, то из (3) следует, что

$$\Delta Q_v = \Delta U \quad (9).$$

Соотношение (9) является доказательством справедливости закона Гесса.

1. Объединение I и II постулатов термодинамики и последующие преобразования Лежандра с целью получения фундаментальных уравнений Гиббса для функций **F** и **G** проводится с использованием тождества Клаузиуса:

$$dS \equiv \frac{\delta Q_{ex.} + \delta Q_{in.}}{T} \quad (10),$$

которое является математическим выражением второго постулата термодинамики. Здесь важно отметить следующее:

В соотношении (10) объединены два различных процесса, приводящих к изменению количества теплоты в системе – процесс обмена теплотой между закрытой системой и внешней средой и процесс самопроизвольного воспроизводства теплоты **в изолированной** системе. При одновременном протекании этих двух процессов соотношение (10) следует рассматривать, как сумму двух **последовательных** процессов: быстрый обмен теплотой между системой и внешней средой при заторможенном процессе внутри системы плюс воспроизведение теплоты в изолированной системе. При этом возможны различные ситуации:

а) обмен теплом система – среда проводится равновесно, а в системе нет источников для протекания самопроизвольных процессов (химической реакции или межфазового обмена). В этом случае  $\delta Q_{in.} = 0$  и

$$dS = \frac{\delta Q_{ex.}}{T} \quad (11)$$

б) система изолирована, в этом случае  $\delta Q_{ex.} = 0$  и

$$dS = \frac{\delta Q_{in.}}{T} \geq 0 \quad (12),$$

где знак  $>$  относится к случаю, когда в системе протекает неравновесный процесс.

Здесь важно отметить следующее:

Теплота самопроизвольно выделяющаяся в неравновесной изолированной системе  $\delta Q_{in.}$  не сможет быть измерена. Поэтому соотношения (10, 12) не могут быть использованы непосредственно для расчета изменения энтропии системы при неравновесном протекании процессов (обмена теплотой или процесса в изолированной системе). Из (10) очевидно следует, что в общем случае можно записать:

$$dS \geq \frac{\delta Q_{ex.}}{T} \quad (13)$$

поскольку в (13) не учтен вклад  $\delta Q_{in}$ .

Таким образом, очевидно, что для расчетов изменения энтропии необходимо заменить реальный необратимый процесс на обходной путь, составленный из обратимых процессов. При этом изменение энтропии, не зависящее от пути проведения процесса, можно будет рассчитать, используя (11) для каждого из обратимых процессов.

2. При объединении первого и второго постулатов термодинамики можно получить два вида фундаментальных уравнений для характеристических функций:

Если исходить из (3), то нельзя использовать (10). Единственная возможность объединения - неравенство (13). Тогда, например:

$$dG \leq -SdT + VdP + \sum_k X_k dY_k \quad (14)$$

$$dF \leq -SdT - PdV + \sum_k X_k dY_k \quad (15)$$

Если же исходить из (7), то, используя (10), получим для любых процессов (обратимых и необратимых):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_k X_k dY_k \quad (16)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_k X_k dY_k \quad (17)$$

Ясно, конечно, что уравнения (14) и (16) эквивалентны, например:

Из (14): 
$$dG_{T,P,Y_k} \leq 0$$

Из (16) с учетом (6): 
$$dG_{T,P,Y_k} = \sum_i \mu_i dn_i = -\delta Q_{in} \leq 0$$

При равновесии в обоих случаях неравенства переходят в равенства и из (16,17) следуют важнейшие соотношения для равновесного состояния закрытых систем:

При постоянных  $T, P, Y_k$  или  $T, V, Y_k$

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (18)$$

Таким образом, (14,15) удобны для анализа процессов система - среда, а (16,17,18) для анализа процессов внутри системы.

3. Для пояснения рассмотренных выше соотношений проведем расчет изменения энтропии в необратимом процессе замерзания при постоянной температуре и давлении 1атм. переохлажденной до 263К воды в лед (подробное рассмотрение см. в учебнике В.И.Горшкова и И.А.Кузнецова "Основы физической химии" Изд. МГУ, 1993г., стр.74,75.):

Как уже подчеркивалось, расчет возможен при замене неравновесного процесса на обходной путь, составленный из обратимых процессов на основе соотношения (11). Наиболее просто представить такой путь в виде суммы равновесных процессов: нагревания воды до 273К, обратимого перевода воды в лед при 273К (при этой температуре и давлении 1 атм. возможен равновесный фазовый переход) и охлаждения льда до 263К. Изменения энтропии в этих трех процессах в неизолированной закрытой системе, обменивающейся теплотой с окружающей средой, легко рассчитываются по (11) и в результате суммарное изменение энтропии

$$\Delta S(\text{сист.}) = -4.93 \text{ кал.моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

На **уменьшение** энтропии системы в результате **самопроизвольного** процесса полезно обратить внимание – этот результат показывает, что изменение энтропии системы может иметь любой знак (в данном случае система отдает тепло окружающей среде и энтропия уменьшается), а для того, чтобы изменение энтропии являлось критерием равновесия или возможности протекания самопроизвольного процесса необходимо рассчитать ее изменение в изолированной системе, **т.е. в условиях, когда изменение энтропии является соответствующим критерием.**

Для этого достаточно превратить окружающую среду в большой термостат, чтобы полученная им теплота от системы, равная теплоте неравновесного фазового перехода при 263К, не изменила его температуру. Изменение энтропии термостата будет равно

$$\Delta S(\text{термост.}) = 5.10 \text{ кал.моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

а общее изменение энтропии изолированной системы (исходная система + термостат)

$$\Delta S_{\text{ин}} = 5.10 - 4.93 = 0.17 \text{ кал.моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

т.е. критериальное значение энтропии самопроизвольного процесса в изолированной системе больше нуля. Для выяснения различия значений  $\delta Q_{\text{ин}}$  и  $\Delta Q$  (см. выше) интересно теперь рассчитать  $\delta Q_{\text{ин}}$  для рассмотренного случая. В соответствии с (12) получим:

$$\delta Q_{\text{ин}} = 0.172 \cdot 63 = 44.71 \text{ кал.моль}^{-1}$$

в то время как теплота соответствующего неравновесного фазового перехода в неизолированной системе равна

$$\Delta Q = 5.10 \cdot 263 = 1341.3 \text{ кал.моль}^{-1}$$

Заметим в заключение, что расчет изменения изобарного потенциала Гиббса для рассмотренного процесса удобно проводить по равновесному пути при 263К: испарение 1 моля воды, расширение пара от давления насыщенного пара над водой до соответствующего давления над льдом и конденсации пара в лед. При этом изменение  $\Delta G$  в первом и третьем процессах равно нулю, а во втором (если пар- идеальный газ)  $RT \ln \{P_{\text{s,лед}}/P_{\text{s,вода}}\}$  ( $P_{\text{s}}$ - давление насыщенных паров). Важно подчеркнуть, что несмотря на то, что общее изменение изобарного потенциала меньше нуля, полученный результат не

является критерием самопроизвольности процесса, т.к. на рассмотренном пути изменялось давление, а  $\Delta G$  является критерием при условии постоянства температуры, давления и  $Y_k$ .

Таким образом ясно, что **расчет изменения термодинамических функций можно проводить при замене неравновесного процесса на равновесные для любого набора изменяемых параметров, но только при выполнении критериальных условий соответствующие изменения термодинамических функций могут рассматриваться как критерии равновесного или неравновесного состояния системы.**

Соотношения (18) позволяют легко выразить условия химического или межфазового равновесия через соответствующие соотношения для химических потенциалов компонентов системы и весь дальнейший анализ проводить на языке химических потенциалов (см. разработку «химический потенциал»).

## ГЛАВА II Химический потенциал.

Важнейшим этапом развития термодинамики многокомпонентных систем явилось введенное Гиббсом понятие химического потенциала ( $\mu_i$ ), как термодинамической характеристики компонента системы:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,Y_i,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,Y_i,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V,Y_i,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,Y_i,n_j}$$

При использовании  $\mu_i$  термодинамическое уравнение состояния гомогенной фазы (раствора) может быть представлено в виде уравнения Гиббса - Дюгема:

$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1)$$

а общие условия межфазового и химического равновесий при постоянстве давления (P) и температуры (T) могут быть представлены в виде:

$$\mu_i(1) = \mu_i(2) \quad (2)$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (3),$$

где:  $n_i$  - числа молей компонента в растворе объема V, (1) и (2) - две равновесные фазы,  $\nu_i$  - стехиометрические коэффициенты соответствующей химической реакции.

Для практического использования общих соотношений (1 - 3) необходимо установить зависимости химических потенциалов от параметров состояния системы и, прежде всего, от концентраций компонентов в каждой из фаз. Последняя задача не может быть решена в рамках термодинамики и требует привлечения дополнительной информации. При этом были детально проанализированы два возможных варианта:

- использование уравнений состояния системы или отдельных гомогенных фаз;



- метод активностей Льюиса, предложенный им в 1907г.

Первый путь оказался весьма успешным только при использовании уравнения состояния идеального газа. Действительно, из выражения для изобарного потенциала Гиббса следует, что при отсутствии дополнительных сил:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

где:  $G$  - энергия Гиббса,  $V$  – объем системы.

После взятия производной от обеих частей этого равенства по числу молей ( $n$ ) компонента  $i$  имеем:

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T\right]_{P,T,n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}$$

откуда следует, что:

$$d\mu_i = \bar{V}_i dP \quad (4)$$

где:  $\bar{V}_i$  - парциальный мольный объем.

Это соотношение может быть также получено непосредственно из уравнения (1), записанного при постоянной температуре для одного моля чистого вещества.

Для интегрирования (4) необходимо уравнение состояния.

В идеальной газовой смеси  $\bar{V}_i = V_i$  (мольному объему идеального газа), а

$$V_i = \frac{RT}{P}$$

В соответствии с этим перепишем уравнение (4):

$$\int_{\mu_i^0}^{\mu_i} d\mu_i = \int_{P_i^0}^{P_i} \bar{V}_i dP_i \quad (5)$$

причем индекс “0” означает некоторое стандартное состояние.

После интегрирования получим для идеального газа:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \quad (6)$$

Если в качестве стандартного состояния принять давление в 1 атм., то уравнение (6) приобретает вид:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T, P_{ст.} = 1) + RT \ln \frac{P}{P_{ст.} = 1} \quad (7),$$

но при этом под знаком логарифма стоит безразмерное давление.

Многочисленные попытки немецкой школы физико-химиков применить этот подход к реальным газам с использованием различных уравнений состояния реальных газов к успеху не привели и в настоящее время при описании реальных газовых систем широко используется формализм Льюиса, при котором остается неизменной форма зависимости (6), но осуществляется одновременная замена давления некоторой эффективной величиной “ $f$ ” - летучестью, связанной с давлением через коэффициент летучести или активности  $\gamma$ . Рассмотрим более подробно переход от давления к летучести:

Проинтегрируем уравнение (5) для реального газа в пределах от бесконечно малого давления  $P^*$ , при котором газ ведет себя, как идеальный, до давления реального газа  $P$  и добавим к правой части полученного уравнения и вычтем из нее:

$$\int_{P^*}^P V_{i,ид.} dP$$

Получим с учетом (7):

$$\begin{aligned} \mu_i(P, T) - \mu_{i,ид.}(P^*, T) + \int_{P^*}^P (\bar{V}_i - V_{i,ид.}) dP + \int_{P^*}^P V_{i,ид.} dP \\ \mu_i(P, T) = \mu_{i,ид.}^0(T, P_{i,ст.} = 1) + RT \ln \frac{P_i^*}{P_{i,ст.}} + RT \ln \frac{P_i}{P_{i,ст.}} - RT \ln \frac{P_i^*}{P_{i,ст.}} + \int_{P^*}^P (\bar{V}_i - V_{i,ид.}) dP \end{aligned}$$

После сокращения и замены  $P^*$  на  $P=0$  получим:

$$\mu_i(P, T) = \mu_{i,ид.}^0(T, P_{i,ст.}) + RT \ln \frac{P_i}{P_{i,ст.}} + \int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP \quad (8)$$

Важно подчеркнуть, что в (8) по условию проведенного интегрирования  $P_i$  соответствует давлению идеального газа равному давлению реального газа, т. е. первые два терма правой части (8) представляют химический потенциал реального газа, если бы при давлении  $P_i$  он имел свойства идеального газа, а последний терм отражает различие уравнений состояния реального и идеального газов.

Если в соответствии с предложением Льюиса записать:

$$\int_0^P (\bar{V}_i - V_i) dP = RT \ln \gamma_i \quad \text{и} \quad P_i \gamma_i = f_i \quad (9),$$

где  $\gamma_i$  получил название коэффициента активности (или летучести), то получим окончательно:

$$\mu_i(P, T) = \mu_{i,ид.}^0(T, P_{i,ст.}) + RT \ln \frac{f_i}{P_{i,ст.}} \quad (10)$$

Льюис назвал  $f$ -летучестью (fugacity). Ее использование позволяет записывать химический потенциал реального газа аналогично выражению для идеального газа с заменой давления на летучесть.

Если к правой части (10) прибавить и вычесть  $RT \ln \gamma_{i,ст.}$ , то уравнение (10) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \mu_i(P, T) = \mu_{i,ид.}^0 + RT \ln \gamma_{i,ст.} + RT \ln \frac{P_i \gamma_i}{P_{i,ст.} \gamma_{i,ст.}} = \\ = \mu_{i,реальн.}^0(T, P_{ст.}) + RT \ln \frac{f_i}{(P_{i,ст.} \gamma_{i,ст.})} = f_{i,ст.} \end{aligned} \quad (11)$$

Очевидно, что в (11)  $f_{i,ст.}$  не равна единице при  $P_{ст.}=1$ , поскольку коэффициент активности не равен единице. Часто, однако, при

использовании (11) проводят рассуждение о том, что в качестве стандартного состояния можно использовать так называемое «гипотетическое» стандартное состояние, при котором и  $P_{ст.}$  и  $\gamma_{i,ст.}$  одновременно равны единице. Ясно, конечно, что при этом и стандартная часть химического потенциала реального газа должна соответствовать стандартной части химического потенциала идеального газа, т.е. (11) переходит в (10). Поэтому и использование (11) и, тем более, введение стандартной летучести и «гипотетического» стандартного состояния следует признать нецелесообразным.

Проанализируем подробнее выражения для химического потенциала идеального (7) и реального (10) газов:

1. Важно подчеркнуть, что из (7) и (10) очевидно следует:

$$\mu_{i,реальн.} - \mu_{i,ид.} = RT \ln \gamma_i \quad (12),$$

В случае индивидуальных газов  $\mu_{i,ид.}$  - химический потенциал газа, который при заданных  $P$  и  $T$  имел бы свойства идеального, а правая часть (12) отражает в соответствии с (17, см. ниже) различие энтальпий и энтропий реального и идеального состояний данного газа. В случае газовых растворов (12) представляет различие химических потенциалов компонента в реальном и идеальном растворах заданного состава, однако, определение идеального раствора в случае, когда компоненты имеют разные молярные объемы, связано с определенными трудностями, которые мы подробно анализируем на примере конденсированных растворов.

2. Численные значения стандартной части химического потенциала в (7) и (10) очевидно зависят от выбора стандартного состояния, а значения коэффициента активности от выбора «состояния идеального газа». В случае газов и паров и соответствующих растворов наиболее широко используются в качестве концентрационной шкалы шкала давлений и стандартное давление, равное 1 атм. При этом не возникает проблем и с выбором «состояния идеального газа», т.е. отсчетного состояния для коэффициента активности, за которое всегда принимается соответствующий газ при давлении, стремящемся к нулю.

При переходе к другим концентрационным шкалам, которые применяются существенно реже (молярные концентрации, в основном при анализе межфазовых равновесий, молярные доли при расчетах сложных химических равновесий), используя очевидные для идеального газа соотношения:

$$P_i = C_i \times RT = P_{общ.} \times X_i$$

( $P_{общ.}$  - общее давление газовой смеси), при выборе в качестве стандартного давления 1 атм. получим:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i(\text{атм.})}{P_i^0 = 1 \text{ атм.}} = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i(\text{торр.})}{P_i^0 = 760 \text{ торр.}} = \\ &= \mu_i^0 + RT \ln \frac{C_i(\text{моль} \cdot \text{л.}^{-1})}{C_i^0 = 1 \text{ атм.} / RT} = \mu_i^0 + RT \ln P_{общ.}(\text{безразм.}) + RT \ln X_i \end{aligned} \quad (13)$$

Из соотношения (13) следует, что переход к молярным концентрациям ( $C_i$ -моль.л.<sup>-1</sup>) сам по себе не изменяет численное значение  $\mu_i^0$ , однако, такой переход обычно сопровождается одновременным изменением стандартного состояния  $C_{i,ст.} = C_i^0$ :

$$C_i^0 = 1(\text{моль} \cdot \text{л.}^{-1}), \text{ то есть } P_i^0 = \{1(\text{моль} \cdot \text{л.}^{-1}) \times RT\}(\text{атм.})$$

и не только численного значения но и температурной зависимости  $\mu_i^0$  и соответствующих стандартных термодинамических функций (например, стандартных энтальпии, энтропии и константы равновесия химических реакций), поскольку стандартное состояние выбирается одинаковым при всех температурах, а, например, давление и молярная концентрации по разному зависят от температуры:

$$\mu_i^*(C_i^0 = 1) = \mu_i^0(P_i^0 = 1) + RT \ln RT \quad (14)$$

Здесь полезно отметить, что в (14), как и всегда, под знаком логарифма стоит безразмерный комплекс  $[RT(\text{л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1}) / (P = 1 \text{ атм.}) \times (C = 1 \text{ моль} \cdot \text{л.}^{-1})]$  и следовательно:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \frac{C_i}{C_i^0 = 1} = \mu_i^* + RT \ln C_i (\text{безразм.}) \quad (15)$$

При применении шкалы мольных долей стандартный химический потенциал становится явной функцией общего давления:

$$\mu_i^{**} = \mu_i^0 + RT \ln P_{\text{общ.}} (\text{безразм.}),$$

что делает ее использование возможным только при постоянном общем давлении смеси газов.

2. Поскольку химический потенциал является парциальным молярным изобарным потенциалом компонента, при соответствующих расчетах может быть использован весь математический аппарат химической термодинамики, но для парциальных молярных термодинамических функций. Исходные соотношения имеют вид:

$$\mu_i = h_i^* - Ts_i^* \quad (16) \quad RT \ln \gamma_i = h_{i,\text{реальн.}}^* - h_{i,\text{ид.}}^* - T(s_{i,\text{реальн.}}^* - s_{i,\text{ид.}}^*) \quad (17),$$

где  $h_i^*, s_i^*$  - парциальные энтальпия и энтропия компонента, соответственно.

3. Выражения (1,7,10) записаны для случая, когда в системе не действуют какие - либо дополнительные силы (внешние электромагнитные или гравитационные поля, поверхностные силы или электростатические поля, возникающие в системе, и т.п.). В общем случае при наличии таких сил необходимо введение дополнительных термов в уравнение (1) и их учет в значениях химических потенциалов, которые в соответствии с терминологией Гиббса называются “полными” ( $\bar{\mu}_i$ ).

Так учет гравитационного поля приводит к соотношению:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + M_i g (h - h_i^0) \quad (18)$$

а учет сил поверхностного натяжения в случае адсорбции или электростатического поля, создаваемого ионами в растворах, дается, соответственно, соотношениями:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + \omega_i (\sigma - \sigma_i^0) \quad (19)$$

$$\bar{\mu}_{i,+} = \mu_{i,+} + Fz_{i,+}(E - E_i^0); \quad \bar{\mu}_{i,-} = \mu_{i,-} + Fz_{i,-}(E - E_i^0) \quad (20),$$

где:  $M_i$ ,  $\omega_i$ ,  $z_{i,\pm}$  - молекулярная масса, парциальная мольная площадка (или объем) и заряд ионов в растворе;  $h$ ,  $\sigma$ ,  $E$  - высота над уровнем земли, поверхностное натяжение и напряженность электростатического поля, соответственно. Индекс 0 означает соответствующее стандартное состояние. Рассмотрим, в качестве примера, вывод соотношения (19):

Введем новую функцию состояния:

$$G^* = G - \sigma W, \quad dG^* = dG - Wd\sigma - \sigma dW = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i - Wd\sigma$$

где:  $W$  - поверхность адсорбента.

Используя уравнения Максвелла, получим:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial \sigma} \right)_{P,T,n} = - \left( \frac{\partial W}{\partial n_i} \right)_{P,T,\sigma,n_j} = -\omega_i, \quad \bar{\mu}_i(\sigma) = \mu_i(\sigma = \sigma_0) - \omega_i(\sigma - \sigma_0)$$

При наличии соответствующих сил соотношения (18 - 20) необходимо использовать для описания межфазовых равновесий на основании уравнения (2). Так, например, соотношение (18) объясняет постоянство значений полного химического потенциала газа на разных расстояниях от поверхности земли (стационарное состояние системы во внешнем поле), выражение (19) необходимо использовать при описании равновесия между объемными фазами и поверхностными слоями (или объемно адсорбированными веществами в упругих матрицах фазообразующих веществ, например адсорбентов, ионитов, полимеров и т.п.), а (20) - при описании равновесия распределения ионов между фазами (ионный обмен) и, в частности, электродные равновесия и т.п.

Однако при рассмотрении равновесий в гомогенных фазах использование полных потенциалов часто не является необходимым из-за компенсации дополнительных работ для компонентов системы. Так, при описании химических равновесий на основе (3) учет гравитационного поля не нужен (т.е. можно использовать  $\mu_i$  вместо  $\bar{\mu}_i$ ), поскольку в этом случае:

$$\sum_i v_i M_i \equiv 0$$

Аналогично, в силу электронейтральности растворов электролитов электростатические составляющие полных потенциалов ионов взаимно компенсируются и свойства таких растворов (не межфазовые равновесия) также можно анализировать с использованием  $\mu_i$  (см. ниже).

Для избежания возможных термодинамических ошибок любой анализ необходимо начинать с использованием полных химических потенциалов компонентов, переходя к  $\mu_i$  только в тех случаях, когда дополнительные члены взаимно компенсируются.

## КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ.

Метод летучестей был вскоре распространен Льюисом и на конденсированные растворы с заменой обозначений и терминологии (вместо летучести “f” было введено понятие эффективной концентрации - активности компонента - “a<sub>i</sub>”, а сам метод получил название метода активностей). В принципе метод активностей можно было бы построить на основании соотношений (2) с использованием тех же стандартных и отсчетных состояний, что и для газов, паров и их растворов. При этом учитывались бы изменения энтальпийных и энтропийных составляющих при переходе от идеального газа к конденсированному состоянию. Однако, такой вариант оказался достаточно математически громоздким и практически неудобным. Поэтому для конденсированных систем (жидкости, твердые тела и соответствующие растворы) используются более удобные стандартные состояния индивидуальных веществ и компонентов растворов и соответствующие отсчетные состояния для коэффициентов активности. В случае компонентов с неограниченной взаимной растворимостью чаще всего за стандартное состояние принимают состояние чистой жидкости (твердого чистого компонента) при заданных температуре и давлении, а в качестве отсчетного состояния для коэффициентов активности либо чистое вещество, либо бесконечно разбавленный раствор данного компонента в другом (растворителе). При этом стандартная часть химического потенциала зависит не только от температуры и выбора стандартной концентрации, но и от давления, поскольку энергетические и энтропийные характеристики конденсированного состояния хотя и относительно слабо, но очевидно зависят от степени сжатия жидкости (твердого тела), т.е. от давления.

Таким образом, по аналогии с (10) концентрационная зависимость химического потенциала в жидком или твердом растворах может быть представлена в виде:

$$\mu_i(P, T, z_i) = \mu_i^0(P, T, z_{i, \text{ст.}})_{\text{ид.}} + RT \ln \frac{z_i \gamma_i}{z_{i, \text{ст.}}} \quad (21)$$

где  $z_i$  - произвольно выбранная концентрационная шкала.

В случае конденсированных растворов их объем относительно слабо зависит от давления, кроме того, изучение свойств растворов часто проводится при постоянном (обычно мало отличающемся от атмосферного) давлении. Поэтому, наряду со шкалами объемных долей

$$\varphi_i = \frac{n_i v_i}{\sum_i n_i v_i} \quad (22)$$

и молярностей ( $C_i$ ), учитывающих эту зависимость, широкое распространение получили шкалы мольных долей

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad (23)$$

и моляльностей ( $m_i$ , моль.кг.<sup>-1</sup> растворителя), не зависящие от давления. При этом объемные доли, с термодинамической точки зрения наиболее полно характеризующие концентрационные зависимости в конденсированных системах, из-за сложностей определения парциальных мольных объемов компонентов ( $\bar{v}_i$ ) не нашли широкого применения и используются в основном в некоторых теоретических исследованиях. Их наиболее близкий термодинамический аналог - молярные концентрации используются достаточно широко, особенно в случае растворов твердых веществ (неэлектролитов и электролитов) в жидких растворителях. Шкала моляльностей оказалась весьма удобной и часто используется при описании свойств растворов электролитов. Однако, из-за математической простоты описания свойств растворов и, в значительной степени, благодаря исследованиям Рауля, наибольшее распространение получила шкала мольных долей, особенно при описании растворов жидкостей. Здесь следует заметить, что в (22) и (23) суммирование проводится с учетом всех компонентов раствора и, в том числе, растворителя, однако, в некоторых специальных случаях удобно использовать так называемые “неполные” мольные доли (в растворах электролитов - эквивалентные доли), т. е. не включать в сумму числа молей растворителя. При этом, однако, стандартные химические потенциалы становятся явными функциями общей концентрации раствора (как в случае использования шкалы мольных долей в растворах газов - функцией общего давления) и, следовательно, эти “концентрационные” шкалы не могут быть использованы при термодинамическом анализе свойств растворов.

В соответствии со сказанным выше химические потенциалы компонентов растворов могут быть в соответствии с (21) представлены в следующих эквивалентных формах:

$$\mu_i = \mu_{i,\phi,ид.}^0 + RT \ln \frac{\phi_i}{\phi_{i,ст.}} + RT \ln \gamma_{i,\phi} \quad (24)$$

$$\mu_i = \mu_{i,ид.}^0 + RT \ln \frac{c_i}{c_{i,ст.}} + RT \ln \gamma_{i,c} \quad (25)$$

$$\mu_i = \mu_{i,x,ид.}^0 + RT \ln \frac{x_i}{x_{i,ст.}} + RT \ln \gamma_{i,x} \quad (26)$$

$$\mu_i = \mu_{i,m,ид.}^0 + RT \ln \frac{m_i}{m_{i,ст.}} + RT \ln \gamma_{i,m} \quad (27)$$

В соответствии с формализмом Льюиса численные значения и физическое содержание коэффициентов активности определяются как избыточные значения химического потенциала в реальном растворе по отношению к “идеальному” раствору такого же состава, например:

$$RT \ln \gamma_{i,z} = \mu_i - \mu_{i,идеальн.} \quad (28)$$

Поскольку (в отличие от газовых) для конденсированных растворов, образование которых обязано проявлению сил межмолекулярных взаимодействий, нет физически обоснованного понятия идеального раствора, в качестве такового формально может быть принято любое, соответствующее уравнениям (24-27) при условии, что последние члены в них при всех концентрациях равны нулю. Или, в обобщенном виде химический потенциал компонента “идеального” (“совершенного” в англоязычной литературе) раствора может быть представлен в виде:

$$\mu_i = \mu_{i,ид.}^0 + RT \ln \frac{z_i}{z_{i,ст.}} \quad (29)$$

Очевидно, что связь между различными шкалами концентраций и соответствующими коэффициентами активности может быть легко установлена. Например, в случае бинарного жидкого раствора неэлектролитов стандартные состояния соответствуют состояниям чистых компонентов ( $c_{i,ст.} = c_i^0$  -молярной концентрации чистой жидкости,  $x_{i,ст.} = 1$ ).

При этом:

$$RT \ln \frac{c_i}{c_i^0} + RT \ln \gamma_{i,c} = RT \ln \frac{c_i}{c_{общ.}} + RT \ln \frac{\gamma_{i,c} c_{общ.}}{c_i^0} = RT \ln X_i + RT \ln \gamma_{i,x}$$

и, соответственно:

$$\gamma_{i,x} = \gamma_{i,c} \frac{c_{общ.}}{c_i^0} \quad (30),$$

где  $c_{общ.}$  – суммарная концентрация раствора.

Отметим лишь одно важное обстоятельство на примере сравнения соотношений (25) и (26), применительно к описанию свойств бинарного раствора двух жидких неэлектролитов:

Из общего термодинамического рассмотрения и анализа конденсированных систем методами молекулярно - статистической термодинамики очевидно следует, что раствор, образованный молекулами разных эффективных размеров, не может быть идеальным, т. к. энтропийная составляющая коэффициентов активности в этом случае всегда отлична от нуля. Так, Мелвин-Хьюз (Т.2. С. 728) приводит следующее выражение для коэффициента активности первого компонента бинарного жидкого раствора, полученное в предположении, что парциальные мольные объемы компонентов постоянны и равны мольным объемам чистых компонентов ( $\bar{v}_i = \bar{v}_i^0$ ), а давление над раствором равно стандартному:

$$RT \ln \gamma_1 = RT c_2 (\bar{v}_2^0 - \bar{v}_1^0) + c_2^2 \bar{v}_2^0 \sqrt{\bar{v}_1^0 \bar{v}_2^0} \Delta U_{1,2}^0 \quad (31)$$

Из этого соотношения следует, что при равенстве нулю энергии взаимодействия (различия в энергиях взаимодействия одинаковых и разных молекул компонентов раствора -  $\Delta U_{1,2}^0$ ) коэффициенты активности отличны от единицы, если мольные объемы компонентов ( $\bar{v}_i^0$ ) неодинаковы.



При постоянстве температуры и давления уравнение Гиббса - Дюгема с использованием (25) и (26) может быть представлено следующим образом:

$$C_1 d \ln \gamma_{1,c} + C_2 d \ln \gamma_{2,c} + dC_1 + dC_2 = 0 \quad (32)$$

$$X_1 d \ln \gamma_{1,x} + X_2 d \ln \gamma_{2,x} = 0 \quad (33)$$

Из (32) очевидно следует, что оба коэффициента активности не могут быть одновременно постоянными (например, равными единице), если эффективные размеры молекул разные и, следовательно,  $dC_1 \neq -dC_2$ . Таким образом, использование шкалы молярностей приводит к термодинамически корректному результату, но при этом возникают существенные трудности с определением “идеального” раствора, т. к. в качестве такового приходится принимать гипотетический раствор, содержащий те же компоненты, что и реальный раствор, но при компенсации взаимодействий между компонентами, размеры молекул которых необходимо считать одинаковыми.

Из (33), напротив, следует, что независимо от соотношений размеров молекул компонентов оба коэффициента могут быть одновременно равны единице, т. е. использование шкалы мольных долей приводит к термодинамически некорректному выводу, но при этом понятие “идеального” раствора весьма наглядно, т. к. требует лишь отсутствия взаимодействий, отличных от взаимодействий чистых компонентов. Исследования Рауля показывают, что в результате возможной компенсации изменений  $\gamma_{i,c}$  и  $C_{общ.}$  значения  $\gamma_{i,x}$  в соответствии с (30) значительно чаще оказываются близкими к единице, т.е. в шкале мольных долей растворы чаще могут быть формально «идеальными». Это обстоятельство привело к тому, что шкала мольных долей широко используется при термодинамическом описании свойств растворов неэлектролитов.

Для рассматриваемого случая растворов жидкостей (и твердых веществ), смешивающихся при любых соотношениях, достаточно просто (как уже отмечалось) решаются вопросы выбора стандартных состояний компонентов и отсчетных состояний для коэффициентов активности. В качестве таковых, очевидно, лучше всего выбрать состояния чистых компонентов, т. е.:

$$C_{i,ст.} = C_i^0 \quad \gamma_{i,c,отсч.} = 1 \quad \text{при} \quad C_i = C_i^0 \quad (34)$$

$$X_{i,ст.} = 1 \quad \gamma_{i,x,отсч.} = 1 \quad \text{при} \quad X_{i,ст.} = 1 \quad (35)$$

Такая система выбора стандартных и отсчетных состояний для компонентов называется “симметричной”. Полезно отметить, что в этом случае отсчетные состояния для коэффициентов активности совпадают со стандартными состояниями для компонентов раствора, а значения стандартных концентраций в шкале молярностей равны не единице, а концентрациям чистых компонентов (  $C_i^0$  ). Дополнительное требование, чтобы и при использовании (34) стандартная концентрация равнялась единице, связано с включением термина  $RT \ln C_i^0$  в стандартную часть химического потенциала, что необходимо учитывать.

При решении ряда задач более удобным оказывается использование так называемой несимметричной системы, в которой стандартные состояния по-прежнему соответствуют чистым компонентам, а за отсчетные состояния для коэффициентов активности принимаются бесконечно разбавленные растворы данного компонента в другом:

$$C_{i,ст.} = C_i^0 \quad \gamma_{i,с.отсч.} = 1 \text{ при } C_i \Rightarrow 0 \quad (36)$$

$$X_{i,ст.} = 1 \quad \gamma_{i,х.отсч.} = 1 \text{ при } X_i \Rightarrow 0 \quad (37)$$

Такой выбор отсчетных состояний неоднозначен, поскольку энергии взаимодействия данного компонента с различными растворителями в его бесконечно разбавленных растворах различны (см. ниже).

При переходе к растворам с ограниченной растворимостью компонентов и, в том числе, к растворам твердых веществ в жидкостях проблема выбора стандартных состояний компонентов и отсчетных состояний для  $\gamma_{i,z}$  становится более сложной.

В этих случаях для растворителя обычно используют шкалу мольных долей и условия (35), а для второго компонента используют шкалы молярностей или моляльностей и в качестве отсчетного состояния для  $\gamma_{i,z}$  выбирается бесконечно разбавленный раствор:

$$\gamma_{i,z} = 1 \text{ при } z_i \Rightarrow 0 \quad (38),$$

а за стандартное состояние выбирают раствор, в котором концентрации второго компонента равны, соответственно:

$$C_i = 1 \text{ моль} \cdot \text{л.}^{-1} \text{ или } m_i = 1 \text{ моль} \cdot \text{кг.}^{-1},$$

Такая система выбора стандартных и отсчетных состояний называется “несимметричной”, независимо от того в одинаковых или разных концентрационных шкалах выражаются концентрации растворителя и растворенных веществ. Полезно отметить, что для вторых компонентов отсчетные и стандартные состояния не совпадают и, кроме того, отсчетные состояния (38) не являются однозначными, т. к. коэффициенты активности растворенного вещества в бесконечно разбавленных растворах в разных растворителях, вообще говоря, различны. Для устранения этой неопределенности вводится шкала “единых нулевых коэффициентов активности”, в которой условия (38) применяются для какого-либо одного растворителя (обычно воды), а соответствующие значения  $\gamma_{i,отсч.} = \gamma_i^0$  в других растворителях находятся экспериментально и табулируются.

Помимо указанных выше вариантов выбора стандартных состояний в качестве альтернативы иногда рассматриваются: давление насыщенного пара и насыщенные растворы. При анализе межфазовых равновесий удобно использовать стандартные состояния компонента в двух фазах равновесные друг другу, например давление насыщенного пара и концентрацию чистой жидкости (такие примеры будут рассмотрены в соответствующих разделах курса).

Отметим в заключение, что и при анализе конденсированных фаз введение вместо стандартных концентраций стандартных активностей нецелесообразно (см. замечания к уравнениям (10) и (11)).

## РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ.

Описание свойств растворов сильных электролитов сопряжено с дополнительными трудностями, обусловленными наличием ионов в системе.

Следует заметить, что в рамках строгой термодинамики любой процесс является обратимым и представление о полной диссоциации (ионизации) сильных электролитов означает допущение о том, что константа диссоциации стремится к бесконечности и, в связи с этим, представления о равновесии диссоциации не могут быть использованы при описании свойств таких растворов.

Вследствие электронейтральности раствора и невозможности выделения какого-то одного сорта ионов, их термодинамические характеристики не могут быть определены отдельно. Действительно, если зависимость активности растворителя от концентрации электролита в растворе известна (она может быть определена по зависимости давления пара растворителя от состава раствора), то интегрированием уравнения Гиббса - Дюгема (см. ур - ие (32)) можно рассчитать аналогичную зависимость только для соответствующей комбинации активностей двух противоионов. При определении активностей электролитов в растворах методом электродвижущих сил ситуация аналогична.

Поскольку концентрации положительных и отрицательных ионов в растворе данного сильного электролита легко выразить через его общую концентрацию  $z_i$  (молярность или моляльность) и числа положительных ( $v_{i,+}$ ) и отрицательных ( $v_{i,-}$ ) ионов, на которые диссоциирует молекула электролита

$$z_{i,+} = v_{i,+} z_i \quad z_{i,-} = v_{i,-} z_i,$$

то наиболее удобным решением проблемы оказалось использование вместо полных (поскольку в растворе ионы создают электростатическое поле) химических потенциалов каждого из ионов:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{i,+} &= \mu_{i,+}^0 + RT \ln \frac{v_{i,+} z_i \gamma_{i,+}}{v_{i,+} z_{i,cr}} + F n_{i,+} (E - E_{i,cr.}) \\ \bar{\mu}_{i,-} &= \mu_{i,-}^0 + RT \ln \frac{v_{i,-} z_i \gamma_{i,-}}{v_{i,-} z_{i,cr}} + F n_{i,-} (E - E_{i,cr.}) \end{aligned} \quad (39)$$

( $n_i$  - заряды соответствующих ионов)

так называемого “среднеионного” химического потенциала ( $\mu_{\pm}$ ) и соответствующих ему “среднеионных” концентраций, активностей и коэффициентов активностей, вводимых соотношениями:

$$\mu_{i,\pm} = \frac{v_{i,+} \mu_{i,+} + v_{i,-} \mu_{i,-}}{v_{i,+} + v_{i,-}} \quad (40),$$

при подстановки в которое соотношений (39) получим, учитывая, что  $\mathbf{v}_{i,+} \mathbf{n}_{i,+} = -\mathbf{v}_{i,-} \mathbf{n}_{i,-}$  и электростатические составляющие в (39) сокращаются:

$$\mu_{i,\pm} = \mu_{i,\pm,ид.}^0 + RT \ln \frac{a_{i,\pm}}{z_{i,\pm,ст.}} \quad (41),$$

где для данного  $i$ -того электролита:

$$\mu_{\pm}^0 = \frac{v_+ \mu_+^0 + v_- \mu_-^0}{v_+ + v_-} \quad (42); \quad a_{\pm} = (a_+^{v_+} \times a_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad (43)$$

$$z_{\pm} = (z_+^{v_+} \times z_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad (44); \quad \gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \times \gamma_-^{v_-})^{\frac{1}{v_+ + v_-}} \quad (45)$$

Следует еще раз подчеркнуть, что все величины, вводимые соотношениями (40 - 45), не являются характеристиками реального компонента системы, а представляют собой средние значения таких характеристик для положительного и отрицательного ионов в растворе сильного электролита.

При выборе, например, моляльной шкалы концентраций концентрации ионов и их активности могут быть выражены следующим образом:

$$\mathbf{m}_{i,+} = v_{i,+} \mathbf{m}_i; \quad \mathbf{m}_{i,-} = v_{i,-} \mathbf{m}_i; \quad \mathbf{a}_{i,+} = \mathbf{m}_{i,+} \gamma_{i,m,+}; \quad \mathbf{a}_{i,-} = \mathbf{m}_{i,-} \gamma_{i,m,-}$$

где  $\mathbf{m}_i$  - аналитическая концентрация электролита.

В этом случае, если принять, что  $v_i = v_{i,+} + v_{i,-}$ , уравнения (41) и (32) могут быть с учетом (44) представлены в следующих эквивалентных формах:

$$\mu_{i,\pm} = \mu_{i,\pm,ид.}^0 + RT \ln \frac{\mathbf{m}_{i,\pm}}{\mathbf{m}_{i,\pm,ст.}} + RT \ln \gamma_{i,m,\pm} = \quad (46)$$

$$\mu_{i,\pm,ид.}^0 + RT \ln \frac{\mathbf{m}_i}{\mathbf{m}_{i,ст.}} + RT \ln \gamma_{i,m,\pm}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_w d\mu_w + \mathbf{m}_{i,+} d\mu_{i,+} + \mathbf{m}_{i,-} d\mu_{i,-} &= \\ = \mathbf{m}_w d \ln a_w + v_i \mathbf{m}_i d\mu_{i,\pm} &= \\ = \mathbf{m}_w d\mu_w + v_i \mathbf{m}_i d \ln \mathbf{m}_{i,\pm} + v_i \mathbf{m}_i d \ln \gamma_{i,m,\pm} &= \\ = \mathbf{m}_w d\mu_w + v_i \mathbf{m}_i d \ln \mathbf{m}_i + v_i \mathbf{m}_i d \ln \gamma_{i,m,\pm} \end{aligned} \quad (47)$$

( $\mathbf{m}_w$  - моляльность растворителя).

Важно подчеркнуть, что в уравнении (46) при выборе в качестве стандартной моляльности - одномоляльного раствора, т.е.  $z_{i,ст.} = 1$  значения  $\mathbf{m}_{i,\pm,ст.}$  будут также равны единице только для симметричных электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ), а для несимметричных электролитов численные значения  $\mathbf{m}_{i,\pm,ст.}$  будут зависеть от соотношения зарядов ионов (см. (44)) Так, например, для

одномолярного раствора хлористого кальция  $m_{i,\pm,ст.} = (1 \times 2^2)^{\frac{1}{3}} = 4^{\frac{1}{3}}$ . Если желательно перейти к  $m_{i,\pm,ст.} = 1$ , то необходимо включить  $\frac{1}{3}RT \ln 4$  в стандартную часть химического потенциала:

$$\mu_{i,\pm}^{0*} = \mu_{i,\pm}^0 - \frac{1}{3}RT \ln 4$$

Аналогичные соотношения могут быть получены для молярной концентрации и мольной доли.

В некоторых случаях оказывается удобным использование произведения  $\nu_i \mu_{i,\pm}$ , представляющего “среднеионную энергию” электролита в растворе. В ряде руководств это произведение трактуется, как химический потенциал электролита в целом с последующим его разбиением на стандартную и концентрационную составляющие. Поскольку недиссоциированного электролита в растворе нет, а  $\mu_{i,\pm}$ , как уже отмечалось, представляет лишь определенным способом усредненное значение химических потенциалов ионов, такая трактовка представляется термодинамически некорректной, а использование соответствующего “химического потенциала” нецелесообразным.

## ГЛАВА III

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ

#### 1. Растворы неэлектролитов.

Мы не будем рассматривать свойства идеальных и бесконечно разбавленных растворов (коллигативные свойства, растворимость газов и твердых тел), а также законы, описывающие равновесие жидкость-пар, поскольку эти вопросы достаточно подробно обсуждаются в учебной литературе. **Рассмотрим кратко лишь вопросы, связанные с проблемой описания и расчета взаимодействий в неидеальных растворах.**

Как было показано во второй главе физически обоснованного идеального состояния для конденсированных сред не существует, поскольку образование растворов (жидких или твердых) связано с проявлением взаимодействий между молекулами веществ, образующих соответствующие растворы.

Поэтому идеальными называют растворы, в которых в силу различных компенсационных эффектов (в широком или ограниченном интервале изменения концентраций компонентов) формально выполняется соотношение:

$$RT \ln \gamma_{i,z} = 0 \quad (1),$$

где  $\gamma_{i,z}$  - коэффициент активности компонента раствора в любой концентрационной шкале-(z).

При этом для растворов жидкостей используется, как правило, симметричная система отсчета, когда за стандартное состояние веществ, образующих раствор, выбираются состояния чистых веществ, а отсчетные состояния для коэффициентов активности совпадают со стандартными (подробнее см. главу II).

Таким образом взаимодействия в растворах учитываются **избыточными химическими потенциалами компонентов растворов**, представляющими разность химических потенциалов реального и идеального растворов одинакового состава, взятых при одинаковых температуре и давлении:

$$\mu_i^E = \mu_{i,\text{реальн.}} - \mu_{i,\text{идеальн.}} = RT \ln \gamma_{i,z} \quad (2)$$

Как уже отмечалось во второй главе, среди различных определений (1), зависящих от выбора концентрационной шкалы, наиболее удобным и широко распространенным является определение (1) в шкале мольных долей ( $x$ ).

Это связано со следующими обстоятельствами:

1. Рауль, исследуя равновесия жидкие растворы – пар, использовал шкалу мольных долей и показал, что условия  $\gamma_{i,x} \approx 1$  выполняются в ограниченных или достаточно широких интервалах изменения составов растворов для относительно большого числа систем. В соответствии с установленным Раулем законом

$$P_i = P_{i,s}(P, T) X_i \gamma_{i,x} \quad (3)$$

( $P_i$  - равновесное давление пара компонента над раствором состава  $X_i$ ,  $P_{i,s}$  - давление насыщенного пара над чистым компонентом при общем давлении  $P$  и температуре  $T$ ).

**Идеальными при этом считались растворы, для которых выполнялось условие  $\gamma_{i,x} \approx 1$ .**

2. При исследовании растворимости газов в жидкостях Генри использовал молярные концентрации растворенных газов ( $C_i$ ) и показал, что соответствии с установленным им законом

$$P_i = K_i(T) C_i \gamma_{i,c} \quad (4)$$

( $P_i$  – равновесное давление газа над раствором концентрации  $C_i$ ,  $K_i$  - константа равновесия (константа Генри)) **условие идеальности растворов ( $\gamma_{i,c} \approx 1$ )** выполняется, как правило, только для разбавленных растворов.

После введения Гиббсом химических потенциалов компонентов растворов оба закона были выведены теоретически, как следствие равенства химических потенциалов данного компонента в равновесных фазах

$$\mu_{i,\text{газ(пар)}} = \mu_{i,\text{раств.}} \quad (5)$$

При этом, как следует из пояснений, приведенных в главе II (см. ур-ия 30, 31 и пояснения к ним)  $\gamma_{i,c}$  не может равняться единице для растворов веществ с различными размерами молекул, а для

$$\gamma_{i,x} = \gamma_{i,c} \frac{c_{\text{общ.}}}{c_i^0} \quad (6)$$

за счет компенсации изменений  $\gamma_{i,c}$  и  $\epsilon_{\text{общ}}$ . равенство единице приближенно может выполняться в достаточно большом числе случаев. Это обстоятельство, а также математическая простота использования шкалы мольных долей и привели к тому, что большинство экспериментальных и теоретических исследований неидеальных растворов выполнены с использованием шкалы мольных долей.

Наряду с коэффициентами активности для характеристики неидеальных растворов широко используется **избыточные термодинамические функции**, представляющие разность соответствующих термодинамических функций смешения для реального и (гипотетического) идеального растворов, взятых при одинаковых составах, температуре и давлении

$$Z^E = \Delta Z_P - \Delta Z_{\text{ид.}} \quad (7),$$

где  $\Delta Z$  для одного моля раствора

$$\Delta Z = \sum_i X_i Z_i^* - \sum_i X_i Z_i^0 \quad (8)$$

( $Z_i^*$  - парциальная мольная функция компонента раствора,  $Z_i^0$  - соответствующая мольная функция для чистого компонента).

Как отмечено выше, простейшей избыточной функцией является  $\mu^E$  (см. уравнение (2)).

Для практического использования (7) необходимо определить термодинамические функции смешения. Поскольку в идеальном растворе значения парциальных мольных объемов, внутренней энергии и энтальпии не зависят от его состава и равны соответствующим мольным значениям для чистых компонентов, то **для одного моля раствора**

$$\Delta V_{\text{ид.}} = \sum_i X_i V_i^* - \sum_i X_i V_i^0 = 0, \text{ аналогично } \Delta U_{\text{ид.}} = 0, \Delta H_{\text{ид.}} = 0 \quad (9)$$

Энтродия смешения моля идеального раствора (с учетом энтропии смешения, как для идеальных газовых растворов) дается соотношением

$$\Delta S_{\text{ид.}} = \sum_i X_i S_i^0 - R \sum_i X_i \ln X_i - \sum_i X_i S_i^0 = -R \sum_i X_i \ln X_i \quad (10)$$

и, соответственно

$$\Delta G_{\text{ид.}} = \sum_i X_i \mu_i^0 + RT \sum_i X_i \ln X_i - \sum_i X_i \mu_i^0 = RT \sum_i X_i \ln X_i \quad (11)$$

Интересно отметить, что изменения энтропии и энергии Гиббса при образовании идеального раствора из чистых компонентов не зависят от природы веществ и для бинарных растворов представляют симметричные кривые от  $X_i$  с максимумом ( $R \ln 2$ ) и минимумом ( $-RT \ln 2$ ).

При переходе к реальным растворам получим:

$$V^E = \sum_i X_i V_i^* - \sum_i X_i V_i^0 \neq 0, \quad U^E = H^E - PV^E \approx H^E = \sum_i X_i H_i^* - \sum_i X_i H_i^0 \neq 0,$$

$$(H^E \gg PV^E) \quad (12)$$

$$G^E = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i \quad (13)$$

$$F^E = G^E - PV^E \approx G^E \quad (G^E \gg PV^E) \quad (14)$$

$$S^E = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, X_i} = -R \sum_i X_i \ln \gamma_i - RT \sum_i X_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P, X_i} \quad (15)$$

$$H^E = G^E + TS^E = -RT^2 \sum_i X_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_j} \quad (16)$$

Приведем дополнительно ряд полезных соотношений, характеризующих свойства неидеальных растворов:

$$V_i^* = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, X_j} = V_i^0 + RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X_j} \quad (17)$$

$$S_i^* = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{P, X_j} = S_i^0 - R \ln X_i - R \ln \gamma_i - RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_j} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} H_i^* &= \mu_i + TS_i^* = \\ &= H_i^0 - TS_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i + TS_i^0 - \\ &- RT \ln X_i - RT \ln \gamma_i - RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_j} = \\ &= H_i^0 - RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_j} \end{aligned} \quad (19)$$

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_j} = - \frac{H_i^* - H_i^0}{RT^2}, \quad \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T, X_j} = \frac{V_i^* - V_i^0}{RT} \quad (20)$$

Из приведенных соотношений следует, что описание свойств неидеальных растворов с помощью коэффициентов активности и избыточных термодинамических функций полностью эквивалентны. Однако, используя эти функции, можно с определенным приближением выделить два типа неидеальных растворов- **атермальные и регулярные** растворы.

**Атермальными называются растворы**, у которых энтальпия и объем смешения (очевидно, что и соответствующие избыточные величины) равны нулю, а избыточная энтропия смешения отлична от нуля:

$$\Delta V_{ат.} = V_{ат.}^E = 0, \quad \Delta H_{ат.} = H_{ат.}^E = 0 \quad (21)$$

$$S_{ат.}^E = \Delta S_{ат.} - \Delta S_{ид.} \neq 0 \quad (22)$$

Иными словами неидеальность атермальных растворов обусловлена только энтропийными факторами и

$$G_{ат.}^E = -TS_{ат.}^E \quad (23)$$

Строго говоря, ур-ие (23) приближенное, оно выполняется при условии, что

$$|\Delta H| \ll T |S^E|$$

т. е. для растворов, компоненты которых сильно различаются по размерам молекул (растворы полимеров в мономерных растворителях). Очевидно, что для атермальных растворов (см. (20)):

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{ат.}}{\partial T} \right)_{P, X_j} = 0, \quad \left( \frac{\partial \ln \gamma_i^{ат.}}{\partial P} \right)_{T, X_j} = 0 \quad (24)$$

**Регулярными называются растворы**, у которых энтропия смешения равна энтропии смешения идеального раствора, т. е. избыточная энтропия равно нулю, а энтальпия смешения не равна нулю:

$$\Delta S_{рег.} = \Delta S_{ид.}, \quad S_{рег.}^E = 0 \quad (25)$$



$$\Delta H_{\text{пер.}} \neq 0 \quad (26)$$

и, следовательно:

$$G_{\text{пер.}}^E \cong \Delta H_{\text{пер.}}, \quad |\Delta H_{\text{пер.}}| \gg |TS_{\text{пер.}}^E| \quad (27)$$

Из (27) следует, что:

$$\frac{\partial G_{\text{пер.}}^E}{\partial T} \cong \frac{\partial \Delta H_{\text{пер.}}}{\partial T} \cong 0 \quad (28)$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} = \mu^E = RT \ln \gamma_i,$$

$$\left(\frac{\partial (RT \ln \gamma_i^{\text{пер.}})}{\partial T}\right)_{P,X_j} \cong 0 \quad (29)$$

Из решеточных моделей растворов вытекает другое, **более общее определение регулярных растворов**. В соответствии с этим определением для бинарного раствора:

$$\ln \gamma_1^{\text{пер.}} = k_1(P, T)X_2^2, \quad \ln \gamma_2^{\text{пер.}} = k_2(P, T)X_1^2 \quad (30)$$

Из уравнения Гиббса-Дюгема следует, что **k** в соотношениях (30) должны быть одинаковы, при P, T=конст.:

$$X_1 d \ln X_1 + X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln X_2 + X_2 d \ln \gamma_2 = dX_1 + dX_2 + 2kX_1X_2 dX_2 + 2kX_1X_2 dX_1 = 0$$

И так как  $dX_1 = -dX_2$ ,

$$k_1 = k_2$$

Определение (30) не требует равенства нулю избыточной энтропии раствора, необходимо только, чтобы соотношение энтропийного и энтальпийного факторов обеспечивало выполнение (30). Из этого определения бинарного регулярного раствора следует:

$$G_{\text{пер.}}^E = X_1 k X_2^2 + X_2 k X_1^2 = k X_1 X_2 (X_1 + X_2) = k X_1 X_2 \quad (31)$$

$$S_{\text{пер.}}^E = -\left(\frac{\partial G_{\text{пер.}}^E}{\partial T}\right)_{P,X_i} = \frac{\partial k}{\partial T} X_1 X_2 = a(T, P) X_1 X_2 \quad (32)$$

$$H_{\text{пер.}}^E = \Delta H_{\text{пер.}} = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{G_{\text{пер.}}^E}{T}\right)}{\partial T} = -RT^2 \frac{\partial k}{\partial T} X_1 X_2 = b(T, P) X_1 X_2 \quad (33)$$

и, таким образом, зависимости  $G_{\text{пер.}}^E, S_{\text{пер.}}^E, H_{\text{пер.}}^E$  от состава регулярного раствора описываются уравнениями парабол, вершины которых соответствуют составу  $X_1=X_2=0.5$ .

Покажем, что (31) является следствием расчета взаимодействий молекул в прстейшей молекулярной модели бинарного регулярного раствора, рассмотренной Ван Лааром. В этой модели принимается:

-молекулы компонентов одинаковы по размерам и, как следствие этого, избыточная энтропия раствора равна нулю,

-каждая молекула окружена (взаимодействует с) **m** соседями,

-число одинаковых и разных молекул в окружении соответствует мольным долям компонентов в растворе.

При этих допущениях взаимодействие **одной** молекулы с ее окружением равно:

$$U_1(1) = X_1 m \epsilon_{11} + X_2 m \epsilon_{12}$$

а взаимодействие  $n_1$  молекул

$$U_1(n_1) = X_1 n_1 m \epsilon_{11} + X_2 n_1 m \epsilon_{12}$$

Аналогично, для молекул второго сорта:

$$U_2(n_2) = X_2 n_2 m \epsilon_{22} + X_1 n_2 m \epsilon_{12}$$

( $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{12}$  - энергии взаимодействия одинаковых и разных молекул).

Полная энергия взаимодействия для раствора, образованного  $n_1 + n_2$  молекулами будет равна:

$$U = \frac{U_1(n_1) + U_2(n_2)}{2} = X_1 n_1 \left(\frac{1}{2} m \epsilon_{11}\right) + X_2 n_2 \left(\frac{1}{2} m \epsilon_{22}\right) + \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} (m \epsilon_{12}) \quad (34)$$

Введя энергию взаимообмена для образования  $m$  пар разнородных молекул из  $m/2$  одинаковых молекул

$$\Delta U^0 = m \left( \epsilon_{12} - \frac{1}{2} \epsilon_{11} - \frac{1}{2} \epsilon_{22} \right),$$

после несложных преобразований получим

$$U = n_1 \left(\frac{1}{2} m \epsilon_{11}\right) + n_2 \left(\frac{1}{2} m \epsilon_{22}\right) + \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \Delta U^0 \quad (35)$$

Из (35) следует (см. выше), что ( $S^E=0$ )

$$U^E = \Delta U \cong H^E = G^E = \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \Delta U^0 = X_1 X_2 (n_1 + n_2) \Delta U^0 \quad (36)$$

Или для **одного моля раствора**

$$G^E = \Delta U^0 (P, T) X_1 X_2 \quad (37)$$

в полном соответствии с (31).

Полезно обратить внимание на то, что (37) получено при  $S^E=0$  и, следовательно, (30), следствием которых являются соотношения (31), (37) могут выполняться и в этом частном случае, когда отличие коэффициентов активности от единицы обусловлено только энтальпийной составляющей.

**Чтобы получить соотношения для описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности в общем случае необходимо представить  $G^E$  в виде явной функции от состава раствора (например в виде (37)):**

$$G^E = RT \sum_i X_i \ln \gamma_i = f(X_i \dots) \quad (38)$$

Тогда соответствующие соотношения для бинарных растворов легко получить, совместно решая (38) и уравнение Гиббса-Дюгема. К сожалению, современное состояние теории растворов не позволяет находить вид функции  $f$  в (38). Поэтому все имеющиеся решения основаны на эмпирически задаваемых видах этой функции. Приведем несколько примеров для бинарных растворов:

-Двухчленное уравнение Маргулеса:

$$G^E = kX_1X_2, \quad RT\ln\gamma_1 = kX_2^2, \quad RT\ln\gamma_2 = kX_1^2 \quad (39)$$

Трехчленное уравнение Маргулеса:

$$G^E = X_1X_2[A + B(X_1 - X_2)], \quad RT\ln\gamma_1 = (A + 3B)X_2^2 - 4BX_2^3, \quad (40)$$

$$RT\ln\gamma_2 = (A - 3B)X_1^2 + 4BX_1^3$$

Уравнение Ван-Лаара:

$$G^E = \frac{AX_1X_2}{\frac{A}{B}X_1 + X_2}, \quad RT\ln\gamma_1 = A\left(1 + \frac{AX_1}{BX_2}\right)^{-2}, \quad RT\ln\gamma_2 = B\left(1 + \frac{BX_2}{AX_1}\right)^{-2} \quad (41)$$

В уравнениях (39) – (41) –  $k$ ,  $A$ ,  $B$  – параметры, которые находятся из экспериментальных зависимостей  $\gamma_i$  от состава раствора.

Приведенные уравнения, так же, как и другие им подобные, в настоящее время практически не используются, поскольку в конце прошлого века им на смену пришли уравнения, которые, хотя и остаются эмпирическими, но основаны на физически корректных моделях, учитывающих различия во взаимодействиях одинаковых и разных молекул. Так, в модели Ван-Лаара, рассмотренной выше (см. ур-ия (34)-(37)), предполагалось, что числа молекул, окружающих молекулу, выбранную за центральную, определяются координационным числом и мольными долями компонентов в растворе. Между тем, очевидно, что при различии энергий взаимодействия одинаковых ( $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}$ ) и разных ( $\epsilon_{12}, \epsilon_{21}$ ) молекул их мольные доли в окружении центральной молекулы ( $X_{11}, X_{21}$ ) должны отличаться от мольных долей в растворе ( $X_1, X_2$ ). Эта, физически очевидная идея, была реализована в так называемой **концепсии локального состава**, в соответствии с которой локальная упорядоченность (в окружении молекул, выбираемых за центральные) учитывается соотношением:

$$\frac{X_{21}}{X_{11}} = \frac{X_2}{X_1} \exp\left(-\frac{C_{21}}{RT}\right), \quad \frac{X_{12}}{X_{22}} = \frac{X_1}{X_2} \exp\left(-\frac{C_{12}}{RT}\right) \quad (42),$$

где эмпирические параметры  $C_{21}(T)$ ,  $C_{12}(T)$  характеризуют различия во взаимодействии разных и одинаковых молекул

$$C_{ji} = \epsilon_{ji} - \epsilon_{ii} \quad (43)$$

при этом  $\epsilon_{12}, \epsilon_{21}$  могут численно различаться за счет различия структур сфер вокруг молекул 1 и 2. Поскольку  $X_{21} + X_{11} = 1$  и  $X_{12} + X_{22} = 1$ , в конечных соотношениях переходят к общим мольным долям компонентов, используя (42).

**Вильсон**, первым применивший этот подход, представил  $G^E$  для моля бинарного раствора в виде:

$$\frac{G^E}{RT} = -X_1 \ln(X_1 + \lambda_{12}X_2) - X_2 \ln(X_2 + \lambda_{21}X_1) \quad (44),$$

где:

$$\lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp[-(\epsilon_{12} - \epsilon_{11})/RT], \quad \lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp[-(\epsilon_{21} - \epsilon_{11})] \quad (45)$$

$V_1, V_2$  – мольные объемы компонентов раствора

Соответствующие двухпараметрические соотношения для расчета коэффициентов активности имели вид:

$$\ln \gamma_i = -\ln(X_i + \lambda_{ij}X_j) + X_j \left( \frac{\lambda_{ij}}{X_i + \lambda_{ij}X_j} - \frac{\lambda_{ji}}{X_j + \lambda_{ji}X_i} \right) \quad (46)$$

Ренон и Прауэниц предложили уравнение для  $G^E$  на основе сочетания концепции локального состава с «двухжидкостной» моделью, введя в дополнение к двум энергетическим параметрам ( $\tau_{12}, \tau_{21}$ ) третий ( $\alpha$ ), характеризующий степень упорядоченности молекул (эмпирический учет энтропийной составляющей) в бинарном растворе (эта модель получила название НРТЛ (NRTL- Non-Random Two Liquids (неслучайное двухжидкостное)) :

$$G^E = RTX_1X_2 \left[ \frac{\tau_{21} \exp(-\alpha\tau_{21})}{X_1 + X_2 \exp(-\alpha\tau_{21})} + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha\tau_{12})}{X_2 + X_1 \exp(-\alpha\tau_{12})} \right] \quad (47)$$

Соответствующие трехпараметрические соотношения для расчета коэффициентов активности имели вид:

$$\ln \gamma_i = X_j^2 \left[ \tau_{ji} \left( \frac{\exp(-\alpha\tau_{21})}{X_i + X_j \exp(-\alpha\tau_{21})} \right)^2 + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha\tau_{12})}{X_j + X_i \exp(-\alpha\tau_{12})} \right] \quad (48),$$

где:

$$\tau_{12} = \frac{\epsilon_{12} - \epsilon_{22}}{RT}, \quad \tau_{21} = \frac{\epsilon_{21} - \epsilon_{11}}{RT} \quad (49)$$

Оба уравнения (46) и (48) количественно описывают экспериментальные зависимости коэффициентов активности компонентов бинарных растворов и **без введения дополнительных параметров** - трехкомпонентных растворов. Причем трехпараметрические уравнения модели НТРЛ (в отличие от (46)) описывают и соответствующие зависимости с экстремумами и ,практически, являются универсальными. При этом энергетические параметры уравнений изменяются в физически допустимых пределах. Проведем соответствующий анализ на примере уравнений модели НРТЛ. Современная теория растворов не позволяет рассчитывать энергии взаимодействия разнородных молекул. Их оценка проводится на основе эмпирического соотношения:

$$\epsilon_{ij} = -(1-t)(\epsilon_{ii} \times \epsilon_{jj})^{1/2} \quad (50)$$

При этом энергии взаимодействия одинаковых молекул ( $\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj}$ ) находятся из теплот испарения чистых жидкостей. При значениях параметра  $t$ , близких или равных нулю  $\tau_{ij}$  и  $\tau_{ji}$  должны иметь разные знаки и изменяться в пределах  $|0 \leq \tau \leq 1|$ , что и имеет место для большой группы систем (см. табл.1, системы 1-10).

Однако, если  $1 > t > 0,1$ , что имеет место в растворах с сильными межмолекулярными взаимодействиями, то и  $\tau_{ij}$ , и  $\tau_{ji}$  будут положительны и могут изменяться в интервале  $0.1 \leq \tau \leq 1 + 3$ , что и наблюдается для многих растворов (см. табл.1, системы 11-19) В принципе возможны случаи с отрицательными значениями  $t$  и, соответственно,  $\tau_{ij}$  и  $\tau_{ji}$ .

Таблица 1.

№	Системы			
		$\tau_{12}$	$\tau_{21}$	$\alpha$
1	$\text{CCl}_4 - i\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0,00	0,00	0,00
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{CCl}_4$	0,310	-0,355	-0,373
3	$n\text{-C}_8\text{H}_{18} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	-0,175	0,174	1,018
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - i\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0,851	-0,310	0,164
5	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} - i\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0,196	-0,198	0,841
6	$n\text{-C}_6\text{H}_{14} - c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	0,896	-0,867	0,026
7	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	-0,565	0,546	0,878
9	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30} - n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	-0,369	0,337	0,785
10	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CCl}_4$	0,201	-0,011	0,365
11	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,201	-0,054	0,640
12	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH} - n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	0,439	2,438	0,574
13	$\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2,559	0,950	0,533
14	$\text{C}_6\text{H}_6 - i\text{-C}_8\text{H}_{18}$	0,862	0,012	0,797
15	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 - c\text{-C}_6\text{H}_{12}$	0,466	0,707	0,316
16	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} - c\text{-C}_6\text{H}_{12}$	0,894	2,602	0,465
17	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - i\text{-C}_8\text{H}_{18}$	1,858	2,368	0,474
18	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$	1,929	2,329	0,505
19	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0,739	0,577	0,395

Анализ численных значений  $\epsilon_{ij}$ , получаемых по соотношениям (49) из найденных значений  $\tau_{ij}, \tau_{ji}$ . показывает, что принятое авторами модели равенство значений  $\epsilon_{ij}$  и  $\epsilon_{ji}$  является излишне “жестким” и, как правило, не выполняется, причем различия тем больше, чем сильнее различаются молекулы по размерам и полярности (см. табл. 2).

Таблица 2.

Система	$\epsilon_{11}/\text{K}$	$\epsilon_{22}/\text{K}$	$\epsilon_{12}/\text{K}$	$\epsilon_{12}/\text{K}$	$\epsilon_{12}/\text{K}$
			(50), $t=0$	(из $\tau_{12}$ )	(из $\tau_{21}$ )
Бензол-этилацетат	-2,05	-2,61	-2,31	-2,49	-2,02
Этилацетат-ц-гексан	-2,37	-1,86	-2,10	-1,40	-1,67
Ц-гексан-этанол	-2,05	-2,64	-2,32	-2,05	-0,98
Толуол-гексан	-2,48	-2,13	-2,3	-2,18	-1,91
CCl4-изооктан	-2,00	-2,33	-2,16	-2,33	-1,99
Бензол-изооктан	-2,05	-2,33	-2,18	-2,26	-1,61
Этанол-изооктан	-2,64	-2,33	-2,48	-1,55	-1,92
Бензол – этанол	-2,05	-2,64	-2,32	-2,21	-1,29
Тетрадекан-октан	-3,23	-2,34	-2,75	-2,71	-2,90
Октан-гексан	-2,34	-1,96	-2,14	-2,13	-2,17
Тетрадекан-гексан	-3,23	-1,96	-2,51	-2,52	-2,69
Гексан-метил-ц-гексан	-1,96	-2,13	-2,04	-2,23	-1,85

Отмеченные различия являются достаточно очевидным следствием использования в модели НРТЛ принципа локальных концентраций, когда при расчетах межмолекулярных взаимодействий в качестве центральных попеременно рассматриваются молекулы компонентов  $i$  или  $j$ . Различия в размерах и полярности молекул, находящихся в окружающей центральную молекулу сфере, могут приводить к изменению расстояний между центральной ( $i$  или  $j$ ) и окружающими ее молекулами и, как следствие этого, к различию значений  $\epsilon_{ij}$  и  $\epsilon_{ji}$ .

Уравнения Вильсона и НРТЛ для проведения расчетов требуют некоторой экспериментальной информации для соответствующих бинарных растворов. Поэтому, для проведения полностью априорных расчетов концентрационных зависимостей коэффициентов активности был разработан сравнительный метод, основанный на **групповых моделях растворов**. Не останавливаясь подробно на этом, по существу эмпирическом методе, получившем название ЮНИФАК (UNIFAC), отметим лишь его основную идею. Молекулы разбиваются на фрагменты (группы) и взаимодействие между молекулами рассчитывается как сумма взаимодействий между составляющими молекулу фрагментами. Энергии взаимодействия и другие необходимые для расчетов параметры для 32 пар фрагментов, найденные из экспериментальных данных для нескольких десятков растворов, табулированы. Расчеты проводятся по полуэмпирическим уравнениям, полученным из решеточных моделей растворов. Априорные расчеты концентрационных зависимостей коэффициентов активности компонентов бинарных и трехкомпонентных растворов на основании этих данных могут быть осуществлены для любых растворов органических веществ. При этом ошибка расчетов, как правило, не превышает нескольких процентов в значениях коэффициентов активности. Отметим в заключение этого раздела, что расчет коэффициентов активности важен не только для анализа свойств растворов, но и для последующего расчета межфазовых равновесий (жидкость-пар, жидкость-жидкость), играющих важную роль в современной химической технологии.

## II. Растворы электролитов.

Учет взаимодействий в растворах электролитов связан с расчетом среднеионных коэффициентов активности электролитов (см. главу II), которые в общем случае являются функцией от концентрации электролита (и других электролитов), природы растворителя, температуры и давления.

Вывод уравнений Дебая-Хюккеля для расчета среднеионных коэффициентов активности в растворах электролитов рассмотрен в различных учебниках. Эти уравнения позволяют проводить расчеты только в очень разбавленных растворах. Решение задачи расчета коэффициентов активности в широких

интервалах изменения концентраций электролита решено на основе квазикристаллической модели раствора электролитов.

### Квазикристаллическая модель растворов сильных электролитов.

Возрождение интереса к зависимости  $\ln \gamma_{\pm} = f(c)^{1/3}$  произошло в конце пятидесятих годов, особенно после работ Фрэнка и Томпсона, которые в 1959 г. поставили под сомнение корректность теории Дебая для описания даже очень разбавленных растворов. Свое заключение они построили на опытном материале, который показал, что с увеличением точности эксперимента даже в очень разбавленных растворах коэффициент активности изменяется в соответствии с  $c^{1/3}$ .

В том же году Глюкауф опытным путем подтвердил практическую значимость аргумента  $c^{1/3}$  и предложил вариант описания  $\gamma_{\pm}$  (осмотического коэффициента) для 1,1- электролита с двумя подгоночными параметрами в широком интервале концентраций.

В 1982 г. Мэрфи, анализируя причины возрождения интереса исследователей к зависимости  $c^{1/3}$ , мотивировал их следующими аргументами:

- а) обнаружением ее в работах многих экспериментаторов,
- б) подтверждением квазикристаллической структуры растворов сильных электролитов рентгенографическими и электронографическими методами,
- в) квазикристаллическое строение раствора сильного электролита должно быть наиболее вероятной структурой при наличии сил отталкивания, ведущих в комплексе с силами притяжения к упорядочению взаимного расположения ионов в растворе.

Из работ, базирующихся на квазикристаллической модели, более позднего периода по сравнению с Гхошем, следует упомянуть теорию Л.Баха (1972-1973 гг.) и теорию И.Раффа (1977-1979 гг.).

В основе теории Баха лежат следующие положения:

- а) ионы - несжимаемые сферы с локализацией заряда в центре;
- б) вода - непрерывная среда, имеющая градиент диэлектрической проницаемости вблизи иона: в интервале  $4 \text{ \AA} \leq r \leq 10 \text{ \AA}$  изменяет свою величину от 4-5 до обычного макроскопического значения,
- в) для описания квазикристаллической модели раствора возможно использование математического аппарата, применяемого при описании кристаллической решетки и представление многочастичных взаимодействий ионов с помощью постоянной Маделунга.

Учет градиента диэлектрической проницаемости вблизи иона приводит к замене выражения парного потенциала взаимодействия:

$$\varphi = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon r}$$

на модифицированный вариант:

$$\Phi = \frac{z_i z_j \epsilon_0^2}{\epsilon r} + \frac{b}{r^3}$$

где  $b$  - некоторая характеристика, непосредственно связанная с  $\frac{\partial \epsilon}{\partial r}$  вблизи иона

Конечный результат решения задачи в теории Баха имеет вид:

$$\ln \gamma_{\pm} = -A c^{1/3} + B c,$$

где  $A$  - постоянная, отождествляемая Бахом с постоянной Маделунга конкретной кристаллической структуры,  $B$  - подгоночный параметр.

Для расчета величины “ $A$ ” для 1,1 - электролита Бах использовал структуру объемноцентрированной решетки, а для 2,1 - электролита - структуру флюорита. Такая строгая аналогия не позволила Баху применить предложенный им метод к описанию свойств электролитов другого ранга зарядности.

Диапазон концентраций, охватываемый теорией Баха, для 1,1 - электролита со-ответствует 0,006 - 4м.

Основные положения теории Раффа аналогичны идеям Баха, хотя предложенный им вариант решения задачи существенно отличен.

Эффективность расчета  $\ln \gamma_{\pm}$  в разбавленных растворах примерно идентична методу Баха. Для описания свойств концентрированных растворов Рафф не использует подгоночных параметров, вследствие чего, как и следовало ожидать, согласие между расчетом и экспериментом не наблюдается за исключением только свойств солей цезия.

#### Уравнение Кузнецовой (1982-1992 гг.).

В 1982 г. Кузнецовой было предложено уравнение для описания концентрационной зависимости среднеионных коэффициентов активности 1,1 - электролитов, а в 1986 г. - для электролитов любого типа зарядности, строгое обоснование которых дано в 1992 г. на основе корреляционных функций распределения.

Общий вид несколько напоминает формулу Баха, к которой добавлен член с  $m^{4/3}$ - результат учета поляризационных эффектов при взаимодействии ионов. Это слагаемое, практически незаметное при малых концентрациях становится существенным в случае концентрированных растворов.

Уравнение содержит один подгоночный параметр, т.к. задача решена на уровне Мак Миллана-Майера, и хорошо описывает  $\ln \gamma_{\pm}$  в широком диапазоне концентраций: для 1,1 - электролитов он равен 0,005 - 10 м. В отличие от описания Баха уравнение Кузнецовой более универсально - оно применимо к электролитам любого заданного типа. Кроме того, несмотря на формальную идентичность уравнений Баха и Кузнецовой для коэффициентов активности в разбавленных растворах:

$$\ln \gamma_{m\pm} = -A m^{1/3}$$



результаты вычислений по уравнению Кузнецовой лучше согласуются с экспериментом из-за отличия в значениях параметра  $A$  как следствия разных путей решения задачи.

### Вывод уравнения Е.М. Кузнецовой

Для конденсированных систем, какими являются растворы электролитов, можно принять, что  $G^{ex} = F^{ex}$ . В случае сильных ионных взаимодействий справедливо и второе приближение:  $F^{ex} \cong U^{ex}$  (вклад энтропийной составляющей мал по сравнению с энергией взаимодействия ионов).

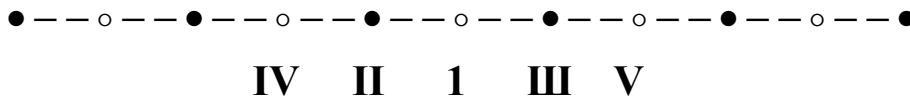
Излагаемое ниже решение задачи осуществлено в рамках приближения:

$$G^{ex} = F^{ex} = U^{ex}$$

### Упрощенный вариант вывода.

Он менее строг, но позволяет более наглядно оценить роль вклада отдельных слагаемых в уравнении зависимости  $\ln \gamma_{\pm}$  от концентрации. Решение задачи построено на кажущейся аналогии структуры растянутого ионного кристалла со структурой электролита в растворе.

Для более ясного понимания идеи вывода рассмотрим вначале одномерный кристалл из однозарядных ионов. Он представлен на рис. 1.



Выберем ион 1 в качестве центрального. Энергия его взаимодействия с непосредственными соседями II и III равна  $2\left(-\frac{e^2_0}{a}\right)$ . Аналогичная характеристика по отношению к ионам IV и V имеет вид:  $2\left(+\frac{e^2_0}{2a}\right)$ . Эту последовательность можно продолжить и дальше.

Согласно схеме рис. 1 энергия взаимодействия центрального иона со своим окружением представляется рядом, сумма которого в данном случае известна:

$$u = 2\left(-\frac{e^2_0}{a} + \frac{e^2_0}{2a} - \frac{e^2_0}{3a} + \dots\right) = -2\frac{e^2_0}{a} \ln 2$$

полная кулоновская энергия кристалла, содержащего  $N_A$  ионов, равна

$$U = \frac{1}{2} u N_A = -\frac{e^2_0}{a} \ln 2 \cdot N_A$$

В более общих терминах ее можно представить в виде:

$$U = \varphi(\mathbf{r})MN_A$$

где  $\varphi(\mathbf{r})$  - потенциал парного взаимодействия (в данном случае  $-\frac{e_0^2}{a}$ ),  $M$  - постоянная Маделунга (в данном примере  $\ln 2$ ).

Для трехмерной структуры раствора электролита аналогичное рассмотрение приводит к выражению:

$$G^{\text{ex}} = U^{\text{ex}} = \varphi(\mathbf{r})MN_A m \quad (1)$$

где  $m$  - число молей электролита в системе. Трехмерность измерения отразится в величине постоянной  $M$ .

В разбавленных растворах при достаточно большом удалении ионов друг от друга их потенциальная энергия обусловлена силами кулоновского притяжения разноименно заряженных ионов, потенциал парного взаимодействия которых можно представить в форме:

$$\varphi_{1,2}(\mathbf{r}) = -\frac{z_+ z_- e_0^2}{\epsilon r} \quad (2)$$

С ростом концентрации электролита расстояния между ионами уменьшаются и становятся заметными силы отталкивания и поляризационный эффект. Последний возникает в результате дополнительного смещения зарядов в одном ионе (например, в катионе с поляризуемостью  $\alpha_+$ ) за счет напряженности электрического поля другого иона (например, аниона):  $E = \frac{e_0 z_-^2}{r^2}$ . Потенциальная энергия такого взаимодействия описывается как:

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{2}\alpha_+ E^2 = -\frac{1}{2}\alpha_+ \frac{e_0^2 z_-^2}{\epsilon r^4}$$

Учет вклада обоих ионов и величины диэлектрической проницаемости приводит к дополнительному слагаемому парного потенциала в виде:

$$\Delta\varphi^{\Sigma}(\mathbf{r}) = -\frac{e_0^2(\alpha_+ z_-^2 + \alpha_- z_+^2)}{2\epsilon r^4} = -\frac{z_+ z_- e_0^2}{2\epsilon r^4} \Phi \quad (3)$$

$$\Phi = \frac{\alpha_+ v_+}{v_-} + \frac{\alpha_- v_-}{v_+} = \frac{\alpha_+ z_-}{z_+} + \frac{\alpha_- z_+}{z_-} \quad (4)$$

суммируя составляющие, представленные равенствами (2) и (3) получим:

$$\varphi_{1,2}(\mathbf{r}) = -\frac{z_+ z_- e_0^2}{\epsilon} \left( \frac{1}{r} + \frac{\Phi}{2r^4} \right) \quad (5)$$

В отличие от кристалла, где ионы колеблются вблизи положения равновесия, заряженные частицы в растворе совершают трансляционное движение и могут находиться в любой точке отрезка  $r$ , соединяющего ион с его ближайшим соседом.

Это отличие может быть учтено одним из двух способов:

- а) использование корреляционной функции распределения, описывающей вероятность нахождения иона в определенной точке пространства,  
 б) методом усреднения, используемом в физике.

Усреднение обычно проводят по “физически бесконечно малому объему”, понятие о котором ввел Лоренц. Выберем в качестве такого объема элементарную ячейку с радиусом  $d$  - средним расстоянием между ионами, тогда:

$$\bar{\varphi}_{1,2} = \frac{\int_{d_0}^d \varphi_{1,2}(r) d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{\frac{4}{3}\pi d^3} = \frac{3}{d^3} \int_{d_0}^d \varphi_{1,2}(r) r^2 dr$$

Известно, что наиболее вероятная энергия (RT) составляет 2/3 от средней (3/2 RT). Используя аналогичное сравнение запишем выражение для наиболее вероятного потенциала:

$$\varphi^\omega = 2 \frac{\int_{d_0}^d \varphi_{1,2}(r) r^2 dr}{d^3} \quad (6)$$

При замене  $\varphi_{1,2}(r)$  под интегралом (6) на правую часть равенства (5) с последующим интегрированием и подстановкой пределов имеем:

$$\varphi^\omega = -\frac{z_+ z_- e_o^2}{\epsilon d^3} \left[ (d^2 - d_0^2) - \left( \frac{\Phi}{d} - \frac{\Phi}{d_0} \right) \right] \quad (7)$$

В случае разбавленных растворов  $d \Rightarrow \infty$ , поэтому:

$$\varphi^\omega = \frac{z_+ z_- e_o^2}{d\epsilon}$$

Постоянная Маделунга, отражающая многочастичные взаимодействия, зависит как от геометрии структуры, так и от типа заряда. Однако не следует ожидать полной аналогии между моделью кристалла и моделью раствора, хотя бы из наличия трансляционного движения. Стиллинджер показал, что постоянная Маделунга KCl в расплаве составляет 4/6 от значения, характерного для кристалла:

$$\frac{4}{6} \times 1.748 = 1.165$$

Примем в качестве величины постоянной Маделунга для структуры раствора любого типа заряда выражение:

$$M = \frac{\pi q}{2\sqrt{2}} \quad (8)$$

где:

$$q^2 = \frac{z_+^2 v_+ + z_-^2 v_-}{2} = \frac{z_+ z_- (v_+ + v_-)}{2} \quad (9)$$

Для 1,1 - электролитов  $q = 1$ ,  $M = 1,111$ , что не противоречит данным о расплаве, т.к. в случае раствора можно ожидать некоторого уменьшения анализируемой характеристики.

Среднее расстояние между ионами,  $d$ , представим в форме общеизвестного выражения:

$$d = \left[ \frac{1000 \text{ см.}^3}{(\nu_+ + \nu_-) N_A c} \right]^{1/3} \quad (10),$$

которое вытекает из модели расположения каждого иона в центре куба с ребром  $d$  см. В случае водных растворов заменим его менее точным, но более удобным для дальнейших выкладок равенством:

$$d = \left[ \frac{1000 \text{ г.}^3}{(\nu_+ + \nu_-) N_A m} \right]^{1/3} \quad (11)$$

Подставив  $\Phi(\mathbf{r})$  в правую часть соотношения (1) в виде зависимости (7), а  $M$  в виде равенства (8) имеем:

$$G^{ex} = \frac{\pi q m N_A}{2\sqrt{2}} \left\{ -\frac{z_+ z_- e_o^2}{\epsilon d^3} \left[ (d^2 - d_o^2) - \left( \frac{\Phi}{d} - \frac{\Phi}{d_o} \right) \right] \right\} \quad (12)$$

Исключив  $d$  в результате совместного решения уравнений (11) и (12), получим окончательный результат:

$$G^{ex} = \frac{\pi q m N_A}{2\sqrt{2}} \frac{z_+ z_- e_o^2}{\epsilon} \left[ -\frac{(\nu_+ + \nu_-)^{1/3} N_A^{1/3} m^{1/3}}{10} + \right. \\ \left. \frac{(\nu_+ + \nu_-) N_A m}{1000} \left( d_o^2 - \frac{\Phi}{d_o} \right) + \frac{(\nu_+ + \nu_-)^{4/3} N_A^{4/3} m^{4/3}}{1000^{4/3}} \Phi \right] \quad (13)$$

В растворе, содержащем  $n$  молей (или  $m$  молей на 1000 грамм растворителя) данного электролита, имеется  $m(\nu_+ + \nu_-)$  заряженных частиц.

В этом случае связь  $\mu_{\pm}^{ex}$  с  $G^{ex}$  системы можно представить равенством:

$$\mu_{i,\pm}^{ex} = \left\{ \frac{\partial G^{ex}}{\partial [m_i (\nu_{i,+} + \nu_{i,-})]} \right\}_{P,T,m_j}$$

В соответствии с этим при учете (13) имеем:

$$\mu_{\pm}^{\text{ex}} = \frac{1}{v_+ + v_-} \frac{\pi q N_A z_+ z_- e_0^2}{2\sqrt{2} \epsilon} \left[ -\frac{4}{3} \frac{(v_+ + v_-)^{1/3} N_A^{1/3} m^{1/3}}{10} + \frac{2(v_+ + v_-) N_A m}{1000} \left( d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) + \frac{7}{3} \frac{(v_+ + v_-)^{4/3} N_A^{4/3} m^{4/3}}{10^4} \Phi \right] \quad (14)$$

:

Связь среднеионного коэффициента активности с избыточной величиной среднеионного химического потенциала известна:

$$\mu_{\pm}^{\text{ex}} = \mu_{\pm, \text{реал.}} - \mu_{\pm, \text{ид.}} = k N_A T \ln \gamma_{\pm} \quad (15)$$

Совместное решение уравнений (14) и (15) приводит к формуле описания средне-ионного коэффициента активности:

$$\ln \gamma_{m\pm} = \frac{\pi q z_+ z_- e_0^2}{2\sqrt{2} \cdot \epsilon \cdot kT} \left[ -\frac{4}{3} \frac{N_A^{1/3} m^{1/3}}{10(v_+ + v_-)^{2/3}} + \frac{2N_A}{1000} \left( d_0^2 - \frac{\Phi}{d} \right) m + \frac{7}{3} \frac{(v_+ + v_-)^{1/3} N_A^{4/3}}{10^4} \Phi m^{4/3} \right] \quad (16)$$

При подстановке в эту формулу  $T = 298,15$ ,  $\epsilon = 78,25$  и остальных величин, взятых из справочной литературы:

$$e_0 = 4.80298 \cdot 10^{-10} \text{ эл.ед.}, N_A = 6.02245 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}, \pi = 3.1415926,$$

$$k = 1.38066 \cdot 10^{-16} \text{ эрг} \cdot \text{К}^{-1}$$

и, выражая  $d_0^2$  в  $\text{А}^2$ , а  $\Phi$  в  $\text{А}^3$  получим:

$$\ln \gamma_{m\pm} = -\frac{0.89567 z_+ z_- q}{(v_+ + v_-)^{2/3}} m^{1/3} + 0.009581 z_+ z_- q \left( d_0^2 - \frac{\Phi}{d_0} \right) m + 0.00094398 z_+ z_- q (v_+ + v_-)^{1/3} \Phi m^{4/3} \quad (17)$$

Уравнение (17) является основной формой описания  $\gamma_{m\pm}$  в водных растворах при 298,15 К. (При переходе к другим растворителям и температурам необходимо пересчитать цифровые множители с учетом изменения значений  $\epsilon$  и  $T$  (см. (16)).

В случае разбавленных растворов (17) сводится к виду:

$$\ln \gamma_{m\pm} = -\frac{0.89567 z_+ z_- q m^{1/3}}{v_+ + v_-} = -\Delta m^{1/3}$$

Для растворов 1-1, 1-2, 1-3 электролитов уравнение (17) может быть представлено в следующих видах:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\pm}(\text{HCl}) &= -0.562m^{1/3} + 0.354m + 0.003555m^{3/4} \\ \ln \gamma_{\pm}(\text{BaCl}_2) &= -1.4916m^{1/3} + 0.5346m + 0.03381m^{3/4} \\ \ln \gamma_{\pm}(\text{LaCl}_3) &= -2.6119m^{1/3} + 1.4370m + 0.09777m^{3/4} \end{aligned} \quad (18)$$

**Аналогичные уравнения получены также для растворов смесей электролитов в одном и смешанных растворителях.**

Кроме того для различных серий электролитов получены эмпирические соотношения, позволяющие рассчитывать подгоночный параметр  $d_0$  по данным для кристаллографических радиусов соответствующих катионов, анионов, диэлектрической проницаемости и радиуса молекул растворителя. Например:

$$d_0 = (r_k + r_a) \left(1 + 1.06 \frac{\epsilon r_a}{r_p} \ln \frac{r_p}{r_k}\right), \quad d_{0,\text{см.раств.}} = x d_{01} + (1 - x) d_{0,2}$$

Использование последних соотношений позволяет осуществлять пересчет цифровых констант в уравнениях (18) при переходе к другим электролитам. Проверка уравнений Е.М.Кузнецовой для большого числа различных систем показала, что отклонения рассчитанных и экспериментальных значений коэффициентов активности в широком интервале изменения концентраций электролитов (вплоть до насыщенных растворов), как правило, не превышают 1-3% , что видно, например, из данных, приведенных в таблице.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (17) значений среднеионных коэффициентов активности различных электролитов в растворах разной моляльности (m).

m	HCl		SrBr <sub>2</sub>		LaCl <sub>3</sub>	
	$\gamma_{\pm}$ (экс.)	$\gamma_{\pm}$ (рассч.)	$\gamma_{\pm}$ (экс.)	$\gamma_{\pm}$ (рассч.)	$\gamma_{\pm}$ (экс.)	$\gamma_{\pm}$ (рассч.)
0.1	0.797	0.796	0.527	0.546	0.314	0.345
0.5	0.757	0.764	0.467	0.476	0.266	0.268
1.0	0.809	0.813	0.535	0.549	0.342	0.341
1.4	0.876	0.878	0.643	0.662	0.470	0.469
2.0	1.009	1.006	0.909	0.930	0.825	0.843
2.5	1.147	1.141	1.260	1.277	1.436	1.461
3.0	1.316	1.302	1.791	1.790	2.69	2.63
3.5	1.519	1.494	2.63	2.55	5.03	4.87
4.0	1.762	1.722	3.69	3.68	9.20	9.20
5.0	2.38	2.31	-	-	-	-
8.0	5.90	5.82	-	-	-	-
10.0	10.4	11.05	-	-	-	-

На основе полученного уравнения для расчета коэффициентов активности в растворах сильных электролитов Е.М. Кузнецовой в рамках квазикристаллической модели было предложено уравнение для расчета электропроводности  $\lambda(c)$  в растворах сильных электролитов любой концентрации.

Уравнение позволяет осуществлять теоретическое описание  $\lambda(c)$  в диапазоне концентраций 0.00025-0.1 молярности без каких-либо свободно варьируемых параметров, а при расчетах в концентрированных растворах – с использованием характеристик, определяемых из термодинамических свойств раствора, а не из экспериментальных данных по электропроводности или вводимых эмпирически.

При решении задачи учтены следующие факторы: электрофоретический и релаксационный эффекты, а также концентрационное изменение вязкости раствора.

При 298.17 К уравнение имеет вид:

$$\lambda_i = \frac{1}{\eta_i} \left[ \lambda_i^{\infty} - (9.8018 + 0.09777\lambda_i^{\infty})c^{\frac{1}{2}} \right] \times \left( 1 + \tau_j \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln c} \right) \quad (19)$$

Где:  $\eta_i$ -вязкость раствора данной молярной концентрации ( $c_i$ ),  $\lambda_i^{\infty}$ -электропроводность при бесконечном разведении, в круглых скобках –учет электрофоретического и релаксационного эффектов, а последний терм в круглых скобках – учет взаимодействия в растворе через производную логарифма коэффициента активности по молярной концентрации электролита в растворе ( $\tau_j$ -подвижность противоиона).

Очевидно, что электропроводность раствора электролита равна сумме электропроводности каждого из ионов:

$$\lambda_{\text{раств.}} = \lambda_i + \lambda_j \quad (20)$$

В таблице приведены результаты расчета электропроводности растворов  $\text{LiNO}_3$  по уравнениям (19,20) в сравнении с экспериментальными данными.

C(M)	$\lambda_{\text{раств.}}$ (расчет)	$\lambda_{\text{раств.}}$ (опыт)
0.553	76.96	76.86
0.958	69.99	70.26
1.885	59.41	58.95
2.740	51.88	50.60
3.696	44.67	42.81
4.857	37.02	34.68
5.703	31.74	29.54
6.916	25.61	23.52
7.427	23.24	21.24
8.726	17.84	16.51
9.135	16.28	15.18
9.980	13.61	12.79
11.50	8.98	9.28
15.55	5.08	6.03

Аналогичные результаты получены и для растворов щелочей, а в случае растворов кислот потребовались уточнения, связанные с высокой подвижностью ионов водорода.

Таким образом в рамках квазикристаллической модели сильных электролитов Е.М. Кузнецовой удалось согласованно решить задачи расчета концентрационных зависимостей коэффициентов активности и электропроводности для растворов сильных электролитов.



## Глава IV Адсорбция

Адсорбция – это сгущение вещества у границы раздела фаз, обусловленное ненасыщенностью связей поверхностных атомов или молекул и, как следствие этого, существованием адсорбционного поля, распространяющегося, строго говоря, до бесконечно удаленных от поверхности адсорбента точек в объемной фазе. Это обстоятельство приводит к необходимости учитывать следующие особенности таких систем:

1. Разделение системы на адсорбционную и объемную фазы не может быть проведено строго.

2. Адсорбционная фаза, выделенная на основании каких-либо дополнительных (всегда приближенных) соображений, будет энергетически неоднородна (она будет находиться в неоднородном адсорбционном поле) и, поскольку эта неоднородность не может быть учтена в рамках феноменологической термодинамики, описание свойств адсорбционной фазы приходится проводить с использованием средних по фазе значений параметров (концентраций, химических потенциалов и т. д.).

3. Наличие адсорбционного поля необходимо учитывать в выражении для химического потенциала, т. е. использовать **полные химические потенциалы для компонентов адсорбционной фазы.**

Указанные выше особенности адсорбционных систем привели к разработке двух вариантов их термодинамического описания:

1. **Метода избытков Гиббса** - термодинамически строгому описанию изменения при адсорбции свойств **всей системы в целом** на основе экспериментально определяемых **избыточных величин адсорбции** (см. ниже) без ее разделения на две фазы. Этот метод, очевидно, не позволяет получать какую-либо информацию о свойствах адсорбционной фазы и, поэтому, недостаточно информативен, особенно, при решении практических задач, поскольку не дает информации о емкости адсорбента по отношению к компонентам объемной фазы, о ее структуре, свойствах и т. п..

2. **Метода полного содержания**, основанного на разделении системы на две фазы (см. ниже) и описании ее свойств, как гетерогенной системы с использованием абсолютных концентраций компонентов в каждой из равновесных фаз. Термодинамически этот метод менее строг, т.к. он основан на **модельном приближении**, определяющем проведение границы раздела между объемной и адсорбционной фазами, но он, очевидно, значительно более информативен, т.к. позволяет получать характеристики адсорбционной фазы, что исключительно важно с практической точки зрения, и, кроме того, позволяет сопоставлять их с рассчитываемыми на основе различных молекулярных моделей, обязательно связанных с заданием конкретного расположения молекул у поверхности адсорбента.

**В этой связи значительная часть современной информации об адсорбции представляется в рамках метода полного содержания, а метод избытков используется для получения первичной информации и как**

критериальный (см. ниже) при выборе модели для перехода к методу полного содержания. Рассмотрим кратко оба эти метода:

**Метод избытков Гиббса.** Суть этого метода рассмотрим сначала на примере адсорбции однокомпонентного газа.

Введем в три (I, II, III) одинаковых сосуда (рис. 1) с объемами  $V_0$  одинаковые количества молей газа  $n_0$ . Пусть стенки сосуда I абсолютно не адсорбируют данный газ – тогда его давление в сосуде I будет  $P_0$ , молярная плотность  $\rho_0$ , а количество молей  $n_0 = \rho_0 V_0$ .

I $V_0$ $\rho_0 V_0$	II $V_0$ $\rho V_0$	III $V_0 - \bar{V}$ $(V_0 - \bar{V})\rho$
		$\bar{V}$

Рис. 1.

Пусть в сосуде II нижняя стенка будет адсорбирующей поверхностью. Тогда у поверхности плотность газа увеличится, а вдали от поверхности в объеме сосуда уменьшится до  $\rho$ .

Поскольку адсорбционная фаза не выделяется, объем сосуда не изменяется, а количество газа в этом объеме уменьшается до  $\rho V_0$ , если считать, что плотность  $\rho$  распространяется вплоть до нижней адсорбирующей поверхности (адсорбционная фаза отождествляется с геометрической поверхностью, расположенной на нижней стенке сосуда II). Изменение количества газа в объеме сосуда II по сравнению с сосудом I:

$$n^e = V_0 \rho_0 - V_0 \rho \quad (1),$$

представляющее избыток газа у поверхности по сравнению с его количеством в одинаковом объеме вдали от поверхности, называется **избыточной величиной адсорбции** или кратко **избыточной адсорбцией** данного газа. Очевидно, что только эта величина и может быть измерена в реальном адсорбционном эксперименте. Обычно ее относят к единице веса (или поверхности) адсорбента. Например:

$$\Gamma = \frac{n^e}{g} = \frac{V_0 \rho_0 - V_0 \rho}{g} \quad (2)$$

Проведем теперь в сосуде III разделение системы на объемную и адсорбционную фазы, проведя (способ проведения будет рассмотрен ниже) границу раздела фаз на некотором расстоянии от адсорбирующей поверхности. В этом случае мы сможем рассчитать абсолютную величину адсорбции газа в объеме адсорбционной фазы (среднюю по всему объему адсорбционной фазы)  $\bar{V}$ , а объем газовой фазы будет равен:

$$V = V_0 - \bar{V} \quad (3)$$

Действительно, абсолютная адсорбция  $\bar{n}$  будет равна:

$$\bar{n} = V_0 \rho_0 - (V_0 - \bar{V}) \rho = n^e + \bar{V} \rho \quad (4)$$

Или:

$$\bar{c} = \frac{\bar{n}}{g} = \frac{V_0 \rho_0 - (V_0 - \bar{V}) \rho}{g} = \Gamma + \frac{\bar{V} \rho}{g} \quad (5)$$

Поскольку при небольших (до нескольких атмосфер) давлениях последние термы в правых частях уравнений (4) и (5) исчезающе малы по сравнению с избыточной адсорбцией, при описании адсорбции газов и паров часто не делают различия между абсолютными и избыточными величинами. Только в экспериментах с высокими давлениями адсорбатов эти различия становятся заметными. Действительно, абсолютные величины адсорбции растут с увеличением давления, стремясь к некоторому пределу:

$$\bar{n}^0 = \frac{\bar{V}^0}{\bar{v}^0} \quad (6)$$

где  $\bar{V}^0$  - мольный объем адсорбата в адсорбционной фазе (обычно его принимают равным мольному объему чистого жидкого адсорбтива).

В то же время избыточная адсорбция с ростом давления проходит через максимум, а затем уменьшается до нуля, т. к. плотность объемной фазы становится такой же, как и вблизи поверхности. В некоторых случаях плотность в объемной фазе может даже превысить плотность у поверхности из-за ограничения подвижности молекул у поверхности и, как следствие этого, меньшую компактность их упаковки (избыточная адсорбция будет при этом отрицательной).

**Рассмотрим теперь адсорбцию одного из компонентов бинарного жидкого раствора:**

Если избыточную адсорбцию компонента раствора определять аналогично избыточной адсорбции газа, то необходимо учитывать изменение объема раствора за счет его сжатия в адсорбционном поле (не разделяя при этом объем системы на две фазы!), поскольку объем системы определяется в этом случае не стенками сосудов I и II, а **собственным объемом жидкой фазы**. Тогда:

$$\Gamma_i^t = \frac{V_0 c_{i0} - V_0^* c_i}{g} \quad (7)$$

где:  $V_0^*$  - объем раствора в поле адсорбционных сил,  $c_{i0}$ ,  $c_i$  - исходные и равновесные молярные концентрации.

При таком определении адсорбция однокомпонентной жидкости не равна нулю так же, как и адсорбция однокомпонентного газа или пара. Однако, для расчетов по (7) необходимы специальные измерения, которые обычно не

проводятся, а избыточную адсорбцию определяют без учета эффекта сжатия по соотношениям:

$$\Gamma_i^x = \frac{n_0 x_{i0} - n_0 x_i}{g} \quad (8)$$

$$\Gamma_i^v = \frac{V_0 c_{i0} - V_0 c_i}{g} \quad (9)$$

где:  $n_0$ ,  $V_0$ ,  $x_{i0}$ ,  $c_{i0}$  – исходные общее число молей, объем раствора и мольная доля или молярная концентрация  $i$ -того компонента раствора,  $x_i$ ,  $c_i$  – соответствующие равновесные величины.

При этом избыточная адсорбция однокомпонентных растворов равна нулю, а, кроме того выполняются очевидные соотношения:

$$\sum_i \Gamma_i^x = 0; \quad (10)$$

$$\Gamma_i^t = \Gamma_i^x + \frac{n_0 x_i}{g} - \frac{c_i V_0^*}{g} = \Gamma_i^v + \frac{c_i V_0}{g} - \frac{c_i V_0^*}{g} \quad (11)$$

Покажем, что использование (8) или (9) вместо (7) не приводит к ошибкам при термодинамических расчетах. Гиббс показал, что в рамках развитого им метода уравнение Гиббса-Дюгема для границы раздела фаз может быть записано в виде ( $P, T = \text{const.}$ ):

$$\Gamma_1 d\bar{\mu}_1 + \Gamma_2 d\bar{\mu}_2 + W d\sigma = 0 \quad (11)$$

( $W$ ,  $\sigma$  - площадь поверхности и поверхностное натяжение, соответственно), т.е. с использованием избыточных величин адсорбции и **полных химических потенциалов**.

Действительно, записав уравнение Гиббса-Дюгема сначала для объемной фазы:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (11a),$$

а затем для границы раздела фаз:

$$n_1 d\bar{\mu}_1 + n_2 d\bar{\mu}_2 + W d\sigma = 0 \quad (11б)$$

и вычитая (11a) из (11б), и учитывая, что при равновесии:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i$$

получим уравнение (11), которое может быть представлено и в виде:

$$\Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 + W d\sigma = 0 \quad (12)$$

Исходя из (12) **адсорбционное уравнение Гиббса**, являющееся основой термодинамического описания адсорбционных систем в рамках **метода избытков**, может быть с учетом (10) и (11), а также соотношений, очевидно следующих из уравнения Гиббса-Дюгема, записанного для объемного раствора с использованием молярных концентраций или мольных долей:

$$d\ln c_2 \gamma_2 = -\frac{c_1}{c_2} d\ln c_1 \gamma_1 = -\frac{x_1}{x_2} d\ln c_1 \gamma_1$$

представлено для адсорбции из бинарных растворов в следующих эквивалентных формах:

$$\begin{aligned} -(\sigma - \sigma_0)W &= \int_{\alpha_1}^{\ln c_1 \gamma_1} \Gamma_1^t d\ln c_1 \gamma_1 + \int_{\alpha_2}^{\ln c_2 \gamma_2} \Gamma_2^t d\ln c_2 \gamma_2 = \\ &= \int_{\alpha_1}^{\ln c_1 \gamma_1} \left( \Gamma_1^t - \frac{x_1}{x_2} \Gamma_2^t \right) d\ln c_1 \gamma_1 = \\ &= \int_{\alpha_1}^{\ln c_1 \gamma_1} \left( \Gamma_1^v - \frac{x_1}{x_2} \Gamma_2^v \right) d\ln c_1 \gamma_1 = \\ &= \int_{\alpha_1}^{\ln c_1 \gamma_1} \frac{\Gamma_1^x}{x_2} d\ln c_1 \gamma_1 \end{aligned} \quad (13)$$

Очевидно, что при адсорбции однокомпонентного пара **адсорбционное уравнение Гиббса** будет иметь вид:

$$-(\sigma - \sigma_0)W = \int_{\alpha_1}^{\ln p_1 \gamma_1} \Gamma_1 d\ln p_1 \gamma_1 \quad (14)$$

Нижние пределы интегрирования в (13) и (14) определяются выбором значений адсорбции, при которых поверхностное натяжение принимается равным  $\sigma_0$ . Например, если  $\sigma_0$  относится к чистой поверхности, то  $\alpha_1$  в (14) равно  $-\infty$ ; если  $\sigma_0$  относится к поверхности, заполненной чистым компонентом 2, то  $\alpha_1$  в (13) равно  $-\infty$  и т. п.

Адсорбционные уравнения Гиббса (13) и (14) весьма полезны и широко используются при изучении процессов адсорбции на жидких поверхностях, т.к. в этом случае поверхностное натяжение - экспериментально измеряемая величина и ее зависимость от адсорбции различных веществ (в том числе поверхностно-активных) является важной характеристикой таких систем.

Поскольку изменение поверхностного натяжения при адсорбции приводит к изменению полных химических потенциалов адсорбатов и, следовательно, термодинамических функций, из (13) и (14) можно получить (мы не будем рассматривать соответствующие выводы) соотношения для расчета избыточных термодинамических функций адсорбции ( $\Delta G^e$ ,  $\Delta H^e$ ,  $\Delta S^e$ ), характеризующих изменение соответствующих свойств всей системы в целом в результате процесса адсорбции по сравнению с соответствующей системой сравнения. Важно подчеркнуть, что эти расчеты проводятся с использованием экспериментально определяемых избыточных величин адсорбции и не связаны с выбором какой-либо модели адсорбционной фазы.

### Метод полного содержания.

Как следует из соотношений (4) и (5), для расчетов абсолютных величин адсорбции газов в методе полного содержания необходимо выбрать “размер” (объем) адсорбционной фазы. Прежде чем рассматривать эту проблему получим аналогичные соотношения для адсорбции из бинарных растворов.

Соответствующие расчетные формулы легко могут быть получены на основании балансовых соотношений. Действительно, если  $\bar{n}_i$  и  $\mathbf{n}_i$  - числа молей компонента в равновесных объемной и адсорбционной фазах, то:

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_0 \mathbf{x}_{01} &= \bar{\mathbf{n}}_1 + \mathbf{n}_1 = \bar{\mathbf{n}}_1 + (\mathbf{n}_0 - \bar{\mathbf{n}}_1 - \bar{\mathbf{n}}_2) \mathbf{x}_1; \\ \bar{\mathbf{n}}_1 &= \mathbf{n}_0 \mathbf{x}_{01} - \mathbf{n}_0 \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_1 \sum \bar{\mathbf{n}}_i \end{aligned}$$

и после деления на массу адсорбента

$$\bar{\mathbf{c}}_1 = \Gamma_1^x + \mathbf{x}_1 \sum \bar{\mathbf{c}}_i$$

аналогично

$$\bar{\mathbf{c}}_2 = \Gamma_2^x + \mathbf{x}_2 \sum \bar{\mathbf{c}}_i$$

и далее

$$\frac{\Gamma_1^x - \bar{\mathbf{c}}_1}{\mathbf{x}_1} = \frac{\Gamma_2^x - \bar{\mathbf{c}}_2}{\mathbf{x}_2} \quad (15)$$

Уравнения (15) недостаточно для решения задачи, поэтому используют дополнительное соотношение:

$$\bar{\mathbf{c}}_1 \bar{\mathbf{v}}_1 + \bar{\mathbf{c}}_2 \bar{\mathbf{v}}_2 = \bar{\mathbf{V}} = \bar{\mathbf{c}}_{01} \bar{\mathbf{v}}_{01} = \bar{\mathbf{c}}_{02} \bar{\mathbf{v}}_{02} \quad (16)$$

При этом из-за отсутствия данных о парциальных мольных объемах компонентов адсорбционного раствора ( $\bar{\mathbf{v}}_i$ ) обычно принимают модель “жесткого” раствора, т.е.

$$\bar{\mathbf{v}}_i = \bar{\mathbf{v}}_{0i} \quad (17)$$

Совместное решение (15)-(17) приводит к соотношениям для расчета абсолютных адсорбций компонентов раствора по данным для избыточных адсорбций:

$$\bar{\mathbf{c}}_1 = \frac{\Gamma_1^x + \mathbf{x}_1 \bar{\mathbf{c}}_{02}}{1 - \mathbf{x}_1 \left(1 - \frac{\bar{\mathbf{c}}_{02}}{\bar{\mathbf{c}}_{01}}\right)}; \quad \bar{\mathbf{c}}_2 = \frac{-\Gamma_1^x + \mathbf{x}_2 \bar{\mathbf{c}}_{01}}{1 - \mathbf{x}_2 \left(1 - \frac{\bar{\mathbf{c}}_{01}}{\bar{\mathbf{c}}_{02}}\right)} \quad (18)$$

Таким образом, для расчетов абсолютных адсорбций необходимо выбрать значение  $\bar{\mathbf{V}}$  или, что то же,  $\bar{\mathbf{c}}_{0i}$ .

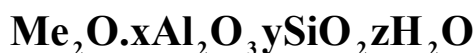
Различные варианты выбора значений  $\bar{\mathbf{V}}$  или  $\bar{\mathbf{c}}_{0i}$  подробно обсуждены в литературе. Мы кратко рассмотрим наиболее широко применяемые способы, применительно к адсорбции на адсорбентах различной структуры.

В соответствии с широко используемой классификацией типов адсорбентов, предложенной М.М. Дубининым, все адсорбенты разделяются на три группы:

- микропористые адсорбенты с узким распределением микропор по размерам ( $0.5 \leq r \leq 1.5 \text{ нм.}$ ): активные угли, цеолиты.
- микропористые адсорбенты с бимодальным распределением микропор по размерам ( $0.5 \leq r \leq 1.5$  и  $1.5 \leq r \leq 2.0 \text{ нм.}$ ): некоторые типы активных углей.
- мезопористые адсорбенты ( $2.0 < r \leq 20 \text{ нм.}$ ): силикагели, оксиды алюминия, железа и т.п.
- макропористые адсорбенты ( $r \geq 20 \text{ нм.}$ ): графитированные сажи, силикагели, поверхности монокристаллов и т.п.

Наиболее общим и термодинамически обоснованным способом выбора  $\bar{V}$  является метод, предложенный О.Г.Ларионовым. Идея метода очень проста – она основана на сопоставлении значений  $(\Delta G^e, \Delta H^e, \Delta S^e)$ , рассчитываемых для всей системы в целом по экспериментальным зависимостям избыточной адсорбции от состава объемной фазы по методу избытков Гиббса и по методу полного содержания. Очевидно, что во втором случае значения термодинамических функций будут зависеть от выбора значений  $\bar{V}$  или  $\bar{c}_{0i}$  (например  $\Delta G_{\text{н.с.}} = \bar{V}\Delta\bar{G} + (V_0 - \bar{V})\Delta G$ ), и, варьируя последние, находят такие их значения, при которых зависимости термодинамических функций от состава объемной фазы совпадают.

**Наиболее точно выбор  $\bar{V}$  может быть сделан в случае микропористых адсорбентов**, особенно для цеолитов, кристаллических алюмосиликатов, общей формулы



в которых объем микропор, занимаемый адсорбатом (в приведенной формуле – водой), может быть рассчитан из кристаллографических данных. Применение метода Ларионова (и других методов) показало, что практически всегда значения  $\bar{c}_{0i}$  соответствуют адсорбции в микропорах и объем последних может быть найден как по адсорбции паров при относительно низких температурах и, соответственно, давлениях насыщенных паров чистых жидких адсорбтивов ( $P_{i,s}$ ), так и по данным об адсорбции растворов.

В первом случае находят значения  $\bar{c}_{0i}$ , практически равное  $\Gamma_{0i}$  по (5), как значение адсорбции при  $P=P_{i,s}$  (см. ниже) и затем

$$\bar{V} = \bar{c}_{0i} v_{0i} \quad (19)$$

где  $v_{0i}$  – мольный объем жидкого адсорбтива при соответствующей температуре.

**Именно использование  $v_{0i}$  вместо мольного объема адсорбата приводит к соответствию кристаллографических и рассчитанных по (19) значений  $\bar{V}$ .**

Во втором случае значения  $\bar{c}_{0i}$  находят по методу Ларионова по данным об избыточных изотермах адсорбции компонентов растворов. Найденные по обоим способам значения  $\bar{c}_{0i}$  практически совпадают, что подтверждает надежность метода Ларионова.

**При адсорбции газов на мезо- и макропористых адсорбентах практически всегда реализуется монослойная адсорбция.** В этих случаях значения  $\bar{c}_{0i}$  совпадают с емкостью монослоя  $a_{i,m}$ , которая находится из экспериментальных данных (см. ниже).

**При адсорбции паров на мезо- и макропористых адсорбентах объем адсорбционной фазы величина переменная, поскольку реализуется полислойная адсорбция, и метод полного содержания не может быть, строго говоря, использован. Однако, при относительно низких давлениях паров весьма часто принимают, что избыточные величины адсорбции совпадают с абсолютными.**

**При адсорбции из растворов на мезо- и макропористых адсорбентах для определения  $\bar{V}$  или  $\bar{c}_{0i}$  используют метод Ларионова и, используя найденные из данных по адсорбции паров значения емкости монослоя, его часто выражают в числе слоев (n):**

$$n = \frac{\bar{c}_{0i}}{a_{i,m}}$$

**Как правило, n оказывается равным единице и, очень редко, двум или трем.**

Недавно к методу Ларионова добавился еще один способ определения  $\bar{V}$  или  $\bar{c}_{0i}$ . Он основан на использовании решеточной модели Оно – Кондо, позволяющей осуществлять расчеты зависимости составов адсорбционных слоев от состава объемной фазы (см. ниже). При этом к собственно адсорбционной фазе необходимо отнести те слои, составы которых отличаются сколько – нибудь заметно от состава объемной фазы. Как правило, оба метода дают хорошо согласующиеся результаты.

### **Методы описания адсорбционных равновесий.**

**Очевидно, что наличие уравнений, описывающих экспериментальные данные по равновесию адсорбции, существенно сокращает объем экспериментальных исследований и позволяет получать важные характеристики адсорбционных систем. В этой связи рассмотрим кратко наиболее важные и широко применяющиеся уравнения, полученные как в рамках метода полного содержания, так и метода избытков Гиббса.**

Простейшим и, одновременно, важнейшим классическим уравнением равновесия адсорбции газа является уравнение Ленгмюра, полученное в рамках метода полного содержания для монослойной идеальной адсорбции на основе следующей модели:



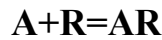
- адсорбционные центры однородны по энергии адсорбции и располагаются достаточно далеко друг от друга;
- на каждом центре независимо от собственных размеров адсорбируется одна молекула;
- адсорбированные молекулы (адсорбционные комплексы) не взаимодействуют друг с другом.

**Очевидно, что в рамках такой модели предельная величина адсорбции может быть достигнута при бесконечно большом давлении, будет одинакова для любых адсорбатов и не будет зависеть от температуры.**

Прежде, чем выводить соответствующее этой модели уравнение, напомним, что в адсорбционной фазе действует дополнительная сила – поверхностное натяжение  $\sigma$  и, поэтому, для описания свойств компонентов адсорбционной фазы необходимо использовать их **полные химические потенциалы (см. главу II):**

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \frac{\bar{c}_i}{c_{i,ct.}} - s_i (\sigma - \sigma_{i,ct.}) = \bar{\mu}_i^* + RT \ln \frac{\bar{c}_i}{c_{i,ct.}} - s_i \sigma \quad (20)$$

В рамках модели Ленгмюра адсорбция рассматривается как присоединение каждой молекулы адсорбата (A) к одному адсорбционному центру (R) адсорбента с образованием адсорбционного комплекса (AR), т. е. как квазихимическая реакция:



равновесие которой в соответствии с (20) может быть записано в виде:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{AR} - \bar{\mu}_A - \bar{\mu}_R &= \bar{\mu}_{AR}^* + RT \ln \frac{\bar{c}_{AR}}{c_{AR,ct.}} - s_{AR} \sigma - \\ &- \bar{\mu}_A^0 - RT \ln \frac{P_A}{P_{A,ct.}} - \bar{\mu}_R^* - RT \ln \frac{\bar{c}_R}{c_{R,ct.}} + s_R \sigma = 0 \end{aligned} \quad (21)$$

Учитывая, что в рамках принятой модели парциальные мольные площади  $s_{AR}$  и  $s_R$  равны, и принимая:

$$P_{A,ct.} = 1; \quad \bar{c}_{AR,ct.} = \bar{c}_{AR}^0; \quad \bar{c}_{R,ct.} = \bar{c}_R^0,$$

$$\bar{c}_{AR}^0 = \bar{c}_R^0; \quad \bar{c}_R = \bar{c}_{AR}^0 - \bar{c}_{AR},$$

где  $\bar{c}_{AR}^0$  - предельная величина адсорбции при  $P_A \rightarrow \infty$ , получим после простых преобразований уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$e^{\frac{\bar{\mu}_{AR}^* - \bar{\mu}_A^0 - \bar{\mu}_R^*}{RT}} = K = \frac{\bar{c}_{AR}}{P_A (\bar{c}_{AR}^0 - \bar{c}_{AR})}; \quad \text{ИЛИ} \quad \bar{c}_{AR} = \frac{K \bar{c}_{AR}^0 P_A}{1 + K P_A} \quad (22)$$

Несмотря на то, что положения модели Ленгмюра выполняются крайне редко, уравнения (22) в рамках принятой модели являются термодинамически строгими и их широко используют как критерияльные: **любые, термодинамически корректные уравнения равновесия адсорбции газов или паров при соответствующих допущениях должны сводиться к уравнению Ленгмюра и, в частности, сводится к уравнению Генри при  $P_i \rightarrow 0$ :**

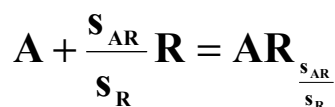
$$\bar{c}_{AR} = K \bar{c}_{AR}^0 P_A \quad (23)$$

Повторив приведенный выше вывод для случая адсорбции смеси газов (А,В), легко получить уравнения Ленгмюра для этого случая:

$$K = \frac{K_B}{K_A} = \frac{\bar{c}_{AR} P_B}{\bar{c}_{BR} P_A}; \quad \text{или} \quad \bar{c}_{AR} = \frac{K_A \bar{c}_{AR}^0 P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (24)$$

Хотя в реальных системах поверхность адсорбента покрывается плотным слоем молекул адсорбатов и, как следствие этого,  $\bar{c}_{AR}^0 \neq \bar{c}_{BR}^0$  и зависит от температуры, уравнения (24) достаточно широко используются, как приближенные, если не требуется строгого описания равновесных соотношений (например, при получении уравнений гетерогенной химической кинетики).

В рамках развитой Толмачевым **стехиометрической теории адсорбции** модель Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции газов была обобщена с учетом того, что на поверхности адсорбента образуется плотный слой взаимодействующих между собой молекул адсорбата. При этом предельные величины адсорбции для различных адсорбатов различаются и зависят от температуры. В этом случае квазихимическая реакция адсорбции должна быть записана в виде:



где отношение площадок, занимаемых молекулой ( $s_{AR}$ ) и приходящихся на один адсорбционный центр ( $s_R$ ), показывает на скольких адсорбционных центрах адсорбируется одна молекула. В соответствии с этим вместо (21) получим:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{AR} - \mu_A - \frac{s_{AR}}{s_R} \bar{\mu}_R &= \bar{\mu}_{AR}^* + RT \ln \frac{\bar{c}_{AR} \gamma_{AR}}{\bar{c}_{AR,ct.}} - s_{AR} \sigma - \\ - \mu_A^0 - RT \ln \frac{P_A \gamma_A}{P_{A,ct.}} - \frac{s_{AR}}{s_R} \bar{\mu}_R^* - \frac{s_{AR}}{s_R} RT \ln \frac{\bar{c}_R \gamma_R}{\bar{c}_{R,ct.}} + \frac{s_{AR}}{s_R} s_R \sigma &= 0 \end{aligned} \quad (25)$$

Используя те же соотношения, что и при выводе изотермы Ленгмюра, и, принимая, как обычно,  $P_{A,ct.} = 1$ ;  $\bar{c}_{AR,ct.} = \bar{c}_{AR}^0$ ;  $\bar{c}_{R,ct.} = \bar{c}_R^0$  (см. главу II) получим:

$$K^* = K \frac{\bar{c}_{AR}^0}{(\bar{c}_R^0)^{s_{AR}/s_R}} = \frac{\bar{c}_{AR} \bar{\gamma}_{AR}}{P_A \gamma_A (\bar{c}_R \bar{\gamma}_R)^{s_{AR}/s_R}} \quad (26)$$

Аналогичным образом для адсорбции смеси двух газов получим:

$$K^* = K \frac{\bar{c}_{AR}^0}{(\bar{c}_{BR}^0)^{s_{AR}/s_{BR}}} = \frac{\bar{c}_{AR} \bar{\gamma}_{AR} (P_B \gamma_B)^{s_{AR}/s_{BR}}}{(\bar{c}_{BR} \bar{\gamma}_{BR})^{s_{AR}/s_{BR}} P_A \gamma_A} \quad (27)$$

Важно подчеркнуть, что при переходе к адсорбции паров или жидких растворов значения «предельной» адсорбции находятся не при бесконечно большом давлении, а при давлении насыщенного пара соответствующего компонента. При этом, строго говоря, не все адсорбционные центры будут заняты молекулами адсорбата. Оценки показывают, что доля свободных центров очень мала, так что с очень хорошим приближением можно считать, что:

$$\bar{c}_{AR}(p_s) = (0.95 \div 0.99) \bar{c}_{AR}^0 (p \rightarrow \infty)$$

Уравнения (26) и (27) являются наиболее общими, термодинамически строгими соотношениями, описывающими адсорбцию газов в рамках метода полного содержания, однако, их реальное использование ограничено в связи с необходимостью разработки методов расчета коэффициентов активности компонентов в равновесных фазах. Из общих уравнений (26), (27) легко могут быть получены различные частные формы, определяемые соотношениями, принимаемыми в рамках той или иной модели адсорбированного раствора для концентрационной зависимости коэффициентов адсорбированного раствора.

Например для модели регулярного раствора ( $s_{AR} = s_R$ ):

$$\ln \gamma_i = \alpha \left(1 - \frac{\bar{c}_{iR}}{\bar{c}_R^0}\right)^2$$

и (26) сводится к виду:

$$K^* = K \frac{\bar{c}_{AR}^0}{\bar{c}_R^0} = \frac{\bar{c}_{AR}}{P_A \gamma_A \bar{c}_R} \exp^{-2\alpha \frac{\bar{c}_{AR}}{\bar{c}_R^0}}$$

Поскольку процесс адсорбции газов и паров рассматривается как квазихимический процесс присоединения молекул адсорбатов к адсорбционным центрам адсорбента, из температурной зависимости коэффициентов адсорбционного равновесия может быть рассчитана теплота адсорбции. В общем случае коэффициенты равновесия ( $K^*$ ), рассчитываемые

без учета коэффициентов активности компонентов в равновесных фазах, зависят от величины адсорбции, поэтому определяют так называемые изостерические теплоты адсорбции при разных, но постоянных значениях адсорбции по соотношению (см. (26)):

$$\left(\frac{d \ln K'}{dT}\right)_{c_{AR}} = \left(\frac{d \ln(K * \frac{\gamma_R^{-s_{AR}}}{\gamma_{AR}} \gamma_A)}{dT}\right)_{c_{AR}} = \frac{\Delta H_{c_{AR}}}{RT^2}$$

При переходе к идеальной адсорбции по Ленгмюру (см. (23)) изостерические теплоты ( $\Delta H_{c_{AR}}$ ) сохраняют постоянные значения при всех значениях  $c_{AR}$ .

Как правило, реальное описание равновесия адсорбции паров и растворов проводится по уравнениям, полученным на основе использования моделей, не использующих в явном виде аппарат метода активностей.

Прежде чем рассматривать эти уравнения **полезно обратить внимание на две формы уравнения Гиббса- Дюгема, широко используемых для адсорбционных растворов в рамках метода полного содержания.** В более старых моделях адсорбент часто не рассматривают в качестве компонента адсорбционного раствора, а только как источник адсорбционного поля (поверхностной энергии). В этом случае, например, при адсорбции однокомпонентного пара уравнение Гиббса-Дюгема имеет вид ( $P, T = \text{const.}$ ):

$$\bar{c}_i d\bar{\mu}_i + W d\sigma = 0 \quad (28)$$

( $W$ - площадь поверхности адсорбента,  $\bar{\mu}_i$ - **полный** химический потенциал адсорбата).

В современных моделях адсорбент (R) является компонентом адсорбционного раствора. Он вводится либо в виде адсорбционных центров (как в моделях Ленгмюра и Толмачева), либо в виде вакансий (свободных пустот определенных размеров в адсорбционном растворе). В этом случае уравнение Гиббса-Дюгема может быть представлено в двух эквивалентных формах (однокомпонентный пар,  $P, T = \text{const.}$ ):

$$\bar{c}_i d\bar{\mu}_i + \bar{c}_R d\bar{\mu}_R + W d\sigma = 0 \quad (29)$$

и поскольку  $\bar{\mu} = \bar{\mu}^* - s(\sigma - \sigma_{ct.})$  ( $\bar{\mu}^*$ -внутренний химический потенциал), то в рамках модели “жесткого” раствора (мольные площадки компонентов- $s = \text{const.}$ ,  $s_i + s_R = W$ ) (29) сводится к виду:

$$\bar{c}_i d\bar{\mu}_i^* + \bar{c}_R d\bar{\mu}_R^* - (s_i + s_R) d\sigma + W d\sigma = \bar{c}_i d\bar{\mu}_i^* + \bar{c}_R d\bar{\mu}_R^* = 0 \quad (30)$$

Уравнения (28), (29) позволяют использовать равенство полных потенциалов в равновесных фазах, а (30) более удобно для анализа свойств адсорбционного раствора.

**Описание равновесной адсорбции паров на микропористых адсорбентах** проводится по уравнениям теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанной М.М.Дубининым и его учениками. Приведем без вывода основное уравнение этой теории применительно к микропористым адсорбентам первого типа (см. выше):

$$\ln \bar{c}_i = \ln \frac{\bar{V}}{v_{oi}} - \left( \frac{RT}{\beta_{i(j)} E_j^0} \right)^n \left( \ln \frac{P_{i,s}}{P_i} \right)^n \quad (31)$$

где в дополнение к уже использованным обозначениям:

$\frac{\bar{V}}{v_{oi}}$  – предельное значение адсорбции при  $P_i = P_{i,s}$  (см. (19));

$n$  – параметр, равный 2 для активных углей и 3 для цеолитов;

$E_j^0$  – характеристическая энергия адсорбции стандартного пара (обычно бензол или азот), определяемая химией поверхности и размерами микропор; так для щелевидных пор в активных углях их ширина (1 нм.) связана с характеристической энергией (кДж.) для бензола соотношением:

$$l = \frac{22}{E^0}$$

$\beta_{i(j)}$  – коэффициент подобия характеристических кривых (т. е. зависимостей  $RT \ln(P_{i,s}/P_i) = f(\bar{c}_i / \bar{c}_{oi})$   $i$ -того и стандартного адсорбатов:

$$\beta_{i(j)} = \frac{E_i^0}{E_j^0} = \left( \frac{\ln \frac{P_{i,s}}{P_i}}{\ln \frac{P_{j,s}}{P_j}} \right)_{\bar{c}_i = \bar{c}_j} \cong \frac{\Pi_i}{\Pi_j} \quad (32)$$

Последнее равенство в (32) означает, что значения  $\beta_{i(j)}$  могут быть рассчитаны по табличным данным для парадоров ( $\Pi$ ) соответствующих веществ и, таким образом, по экспериментальным данным для стандартного пара при одной температуре могут быть рассчитаны изотермы адсорбции других адсорбтивов при любых температурах на данном адсорбенте.

**Приведенные соотношения ТОЗМ показывают, что, несмотря на полуэмпирический характер основного уравнения (оно, например, не сводится к уравнению Генри при малых давлениях) его применение является весьма информативным, т. к. позволяет получать важные характеристики адсорбционных систем и проводить априорные расчеты изотерм адсорбции для большого числа адсорбатов по данным для стандартного пара.**

В дополнение к уравнениям ТОЗМ широко используются уравнения, полученные в рамках решеточных моделей.

**Примером простой, но строго корректной термодинамически решеточной модели является модель японских ученых Оно и Кондо. В**

этой модели молекулы равных размеров и сферической формы и (или) вакансии располагаются в узлах решетки. При этом учитываются их взаимодействия как с соседями по слою (горизонтальные взаимодействия, число таких взаимодействий  $Z_r$  обычно принимается равным шести), так и с молекулами в соседних слоях (вертикальные взаимодействия, число таких взаимодействий  $Z_b$  обычно принимается трем с каждым соседним слоем). Полное координационное число при этом  $Z$  равно двенадцати. Поскольку модель предусматривает возможность описания межфазовых равновесий, как при адсорбции паров, так и при адсорбции бинарных растворов, она строится на языке избыточной адсорбции. Полученная на основе модели Оно-Кондо система трансцендентных уравнений описывает зависимость мольной доли первого компонента в  $n$ -ном слое  $N_1(n)$  от его мольной доли в объемном растворе  $N_1(00)$ :

$$\ln \frac{N_1(n)[1-N_1(\infty)]}{N_1(\infty)[1-N_1(n)]} + L(n) \frac{\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}}{kT} + \frac{z_b(\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22})}{kT} + \frac{\Delta}{kT} [z_r N_1(n) + z_b N_1(n-1) + z_b N_1(n+1) - z_0 N_1(\infty)] = 0 \quad (33)$$

Параметрами этих уравнений являются:  $\varepsilon_{0i}$  - энергии взаимодействия компонентов с адсорбентом, поскольку она убывает как  $n^{-3}$ ,  $L(n=1)=1$ ,  $L(n=2)=0.12$ ,  $L(n=3)=0.04$  и т. д.;  $\varepsilon_{ii}, \varepsilon_{ij}$  - энергии межмолекулярных взаимодействий;

$$\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}, \quad \varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}$$

При описании адсорбции индивидуальных паров - второй компонент вакансии и, соответственно:

$$\varepsilon_{02}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{22} = 0; \quad \Delta = -\varepsilon_{11}$$

**Приведем вывод уравнения Толмачева-Арановича, проведенный в рамках решеточной модели Оно-Кондо, применительно к адсорбции бинарного раствора на микропористом активном угле со щелевидной структурой микропор, в которых могут разместиться два (очевидно симметричных) слоя адсорбированного раствора.**

Вывод основан на расчете изменения энтропии и энтальпии системы при обмене местами (объемный – адсорбированный растворы) одинаковых по размерам молекул компонентов. В этом случае регулярного раствора изменение энтропии легко рассчитывается, а при равновесии изменения энтропии и энтальпии системы равны. С другой стороны изменение энтальпии системы определяется разницей энергий взаимодействия молекул компонентов в равновесных объемном и адсорбированном растворах. В рамках решеточной модели она также может быть найдена. При этом при расчетах изменения энтальпии будем учитывать различие в энергиях взаимообмена для объемного ( $\Delta$ ) и адсорбированного ( $\bar{\Delta}$ ) растворов. Соответствующий вывод приведен ниже:

При равновесии:

$$\Delta S/k = \ln \frac{N_1(1)(1 - N_1(\infty))}{N_1(\infty)(1 - N_1(1))} = -\frac{\Delta H}{kT}$$

При расчете  $\Delta H$  как энергии, выделяющейся при переносе молекулы первого компонента из адсорбированного раствора ( $\bar{E}_1$ ) в объемный ( $E_1$ ) и обратном переносе молекулы второго компонента ( $E_2 - \bar{E}_2$ ) представим энергии взаимодействия в объемном растворе как сумму взаимодействий одинаковых и разнородных молекул:

$$E_i = \varepsilon_{ii} Z N_1(\infty) + \varepsilon_{ij} Z (1 - N_1(\infty)),$$

а энергии взаимодействия в двухслойном адсорбированном растворе как соответствующую сумму взаимодействий молекулы с адсорбентом и с одинаковыми и разнородными молекулами в данном (пропорциональном  $Z_\Gamma$ ) и соседнем (пропорциональном  $Z_B$ ) слоях ( $N_2(i) = 1 - N_1(i)$ ):

$$\bar{E}_1 = \frac{+\bar{\varepsilon}_{01} + \bar{\varepsilon}_{11} Z_\Gamma N_1(1) + \bar{\varepsilon}_{11} Z_B N_1(2) + \bar{\varepsilon}_{12} Z_\Gamma - \bar{\varepsilon}_{12} Z_\Gamma N_1(1) + \bar{\varepsilon}_{12} Z_B - \bar{\varepsilon}_{12} Z_B N_1(2)}{kT}$$

аналогичное выражение получим и для  $\bar{E}_2$ .

Поскольку

$$\Delta H = \bar{E}_1 - E_1 - \bar{E}_2 + E_2$$

получим окончательно с учетом того, что  $N_1(1) = N_1(2)$ , а  $Z_\Gamma = 2Z_B = 6$ :

$$\ln \frac{N_1(1)(1 - N_1(\infty))}{N_1(\infty)(1 - N_1(1))} - \bar{B} + 9 \frac{\bar{\Delta}}{kT} N_1(1) - 12 \frac{\Delta}{kT} N_1(\infty) = 0 \quad (34)$$

$$\bar{B} = L(n) \frac{\bar{\varepsilon}_{02} - \bar{\varepsilon}_{01}}{kT} + \frac{(\bar{\varepsilon}_{22} - \varepsilon_{22}) Z_\Gamma + (\varepsilon_{12} - \bar{\varepsilon}_{12}) Z_\Gamma + (\varepsilon_{12} - \varepsilon_{22}) Z_B}{kT}$$

$$\Delta = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_{11} - \varepsilon_{22}, \quad \bar{\Delta} = 2\bar{\varepsilon}_{12} - \bar{\varepsilon}_{11} - \bar{\varepsilon}_{22}, \quad .$$

Уравнение (34) отличается от уравнения (33), поскольку первое в отличие от второго выведено для конечного (2) числа слоев в адсорбционной фазе.

В случае адсорбции индивидуальные пары паров паровая фаза рассматривается как раствор адсорбтива и вакансий и  $\Delta = -\varepsilon_{11}$ ,  $\bar{\Delta} = -\bar{\varepsilon}_{11}$ .

Совместное решение (34) с уравнением абсолютной адсорбции в рамках метода полного содержания

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_1^0 \sum_n \mathbf{X}_1(n) \quad (35)$$

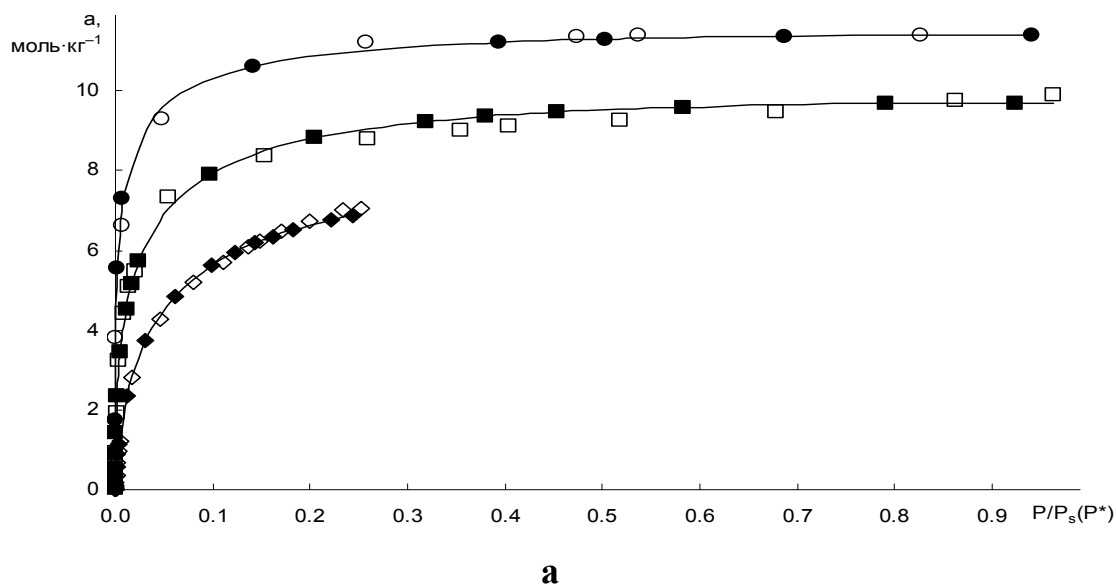
и уравнением для расчета мольной доли адсорбтива в вакансионном растворе

$$Y_1 = \frac{\rho_{\text{пар}}}{\rho_{\text{ж.}}} \frac{P}{P_s} \quad (36)$$

приводит к количественному описанию изотерм адсорбции паров на микропористых адсорбентах и позволяет получать важные характеристики адсорбционных систем (предельные величины адсорбции, теплоты адсорбции), удачно дополняющие параметры, получаемые в рамках ТОЗМ. Уравнения ТОЗМ и решеточной модели получены для описания изотерм адсорбции паров при температурах ниже критической. При выводе уравнений использовались **равновесно согласованные** стандартные состояния компонентов в равновесных фазах  $a_0$  и  $P_s$ .

При сопоставлении экспериментальных изотерм и изотерм, рассчитанных методом молекулярной динамики, было показано, что при температурах выше критических для адсорбтивов в качестве **равновесно согласованных** стандартных состояний следует использовать  $a_0$  и  $P^*(T)$ , находимые линейной экстраполяцией логарифма  $P_s$  от  $1/T$  в закритическую область температур.

При такой подстановке уравнения ТОЗМ и решеточной модели могут быть использованы и для описания изотерм адсорбции газов ( $T > T_{\text{крит.}}$ ). Например:





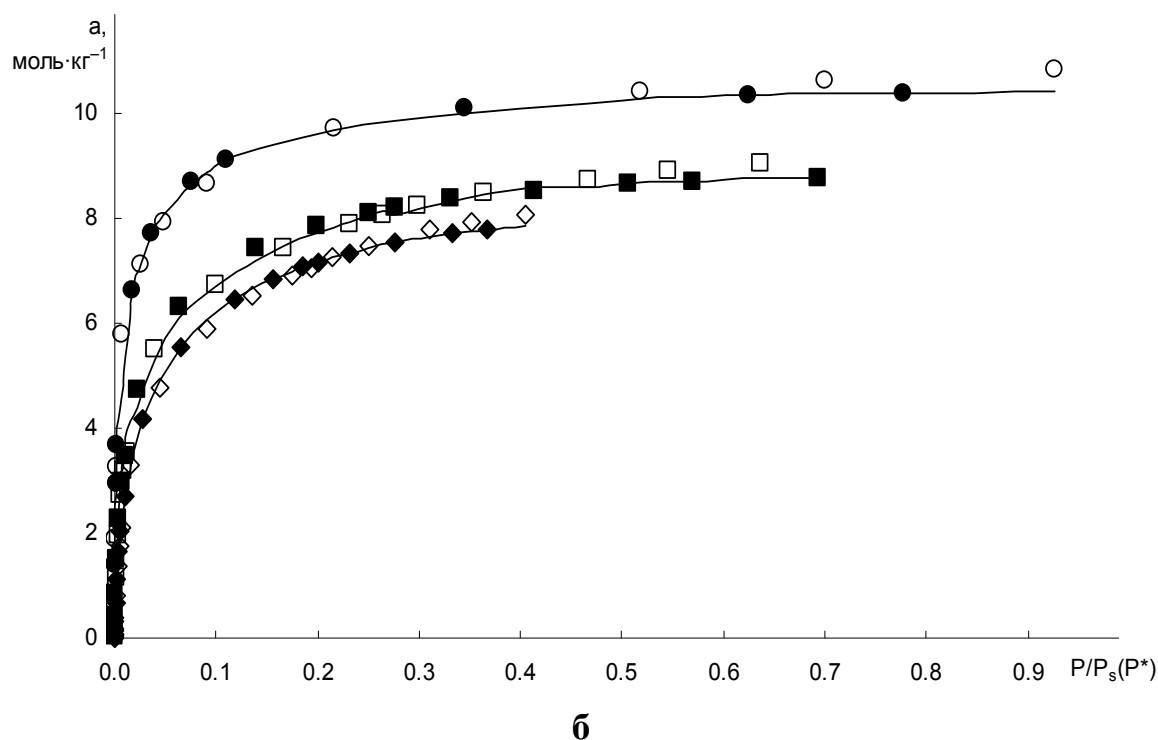


Рис. 2. Экспериментальные (сплошные кривые) и рассчитанные по уравнениям (31) ( $\bullet$ ,  $\blacksquare$ ,  $\blacklozenge$ ) и (34-66) ( $\circ$ ,  $\square$ ,  $\diamond$ ) изотермы адсорбции ( $a$  (моль.кг. $^{-1}$ ) =  $f(P/P_s(P^*))$ ) ксенона ( $T_{кр.}=289.75$ ) при температурах (а): 177,7( $\bullet$ ,  $\circ$ ), 273,1( $\blacksquare$ ,  $\square$ ), 393( $\blacksquare$ ,  $\square$ ) и (б): 216,2( $\bullet$ ,  $\circ$ ), 313( $\blacksquare$ ,  $\square$ ), 353К ( $\blacklozenge$ ,  $\diamond$ ).

Совместное решение (34) с уравнением избыточной адсорбции, которое имеет вид:

$$\Gamma_1 = a_{1,m} \sum_n [N_1(n) - N_1(\infty)] \quad (37),$$

позволяет количественно описывать изотермы избыточной адсорбции из бинарных растворов неэлектролитов на микропористых адсорбентах.

Например:

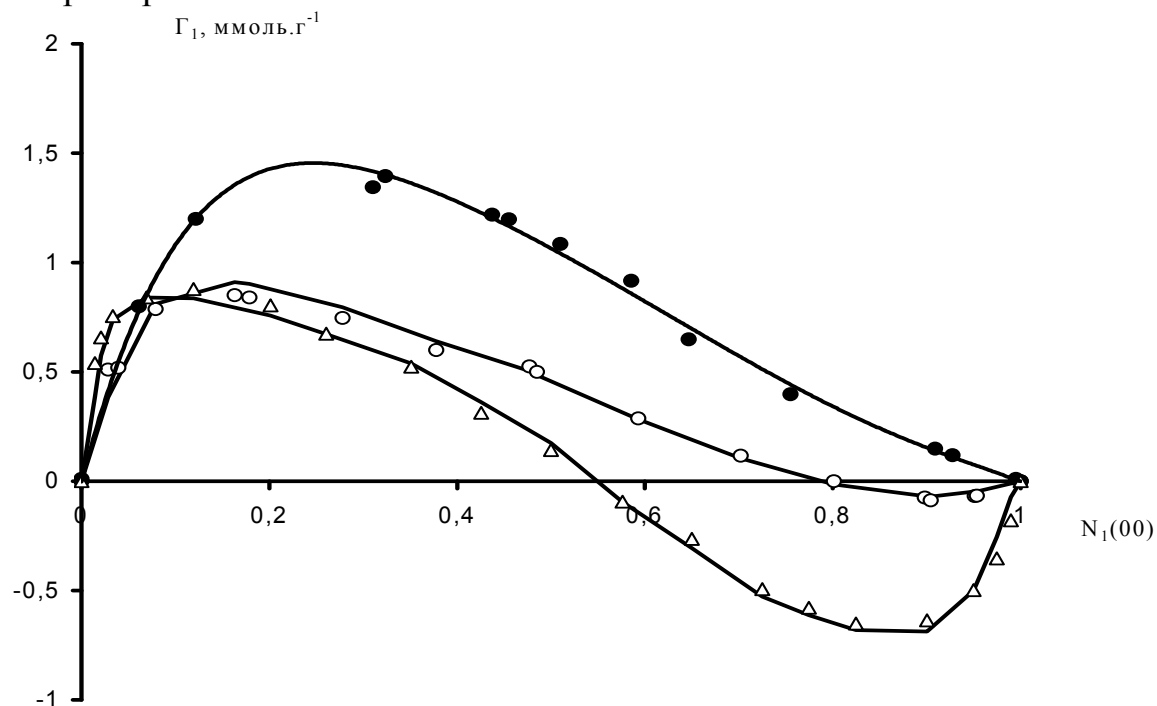


Рис. 3. Избыточные изотермы адсорбции на активном угле этилацетата из раствора в циклогексане (\*), циклогексана из раствора в этаноле ( $\Delta$ ) и изопропанола из раствора в изооктане ( $\circ$ ).

**Для описания полимолекулярной адсорбции паров и растворов на мезо- и макропористых адсорбентах также широко используются уравнения, полученные на основе решеточных моделей.**

Первое и наиболее широко используемое уравнение для описания полимолекулярной адсорбции паров было выведено Брунауэром, Эмметом и Теллером и получило название уравнения БЭТ. При его выводе авторы не пользовались решеточной моделью в явном виде, однако использованная ими модель является по сути дела примером термодинамически некорректного построения такой модели. Авторы предположили, что молекулы пара могут образовывать на поверхности адсорбента столбики за счет взаимодействия первой молекулы с адсорбентом, а последующих друг с другом. При этом молекулы рядом расположенных столбиков не взаимодействовали друг с другом, что исключало возможность образования просветов (вакансий) в каждом из столбиков. Очевидная некорректность такой модели привела к термодинамически некорректному уравнению, которое, кроме того, описывало экспериментальные данные в узком интервале изменения относительного давления. Несмотря на эти, многократно обсуждавшиеся в литературе недостатки, уравнение БЭТ в течение нескольких десятилетий оставалось единственным уравнением, хоть как-то описывающим полимолекулярную адсорбцию паров и позволяющим определять площадь поверхности адсорбентов. Именно поэтому оно получило очень широкое распространение. Приведем это уравнение без вывода, поскольку вывод приводится во многих учебниках.

Отметим лишь, что оно относится к случаю, когда экспериментально измеряемая избыточная адсорбция может быть приравнена к абсолютной:

$$\bar{c} = \frac{a_m C P/P_s}{(1 - P/P_s)[1 + (C - 1) P/P_s]} \quad (38)$$

( $C$ - константа,  $a_m$  -емкость монослоя). В линейной форме (38) имеет вид:

$$\frac{P/P_s}{\bar{c}(1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} P/P_s \quad (39)$$

Очевидно, что из линейной зависимости (38) можно найти и константу  $C$  и емкость монослоя. Площадь поверхности адсорбента может быть далее

рассчитана, если известна эффективная площадка, занимаемая молекулой адсорбата на поверхности адсорбента:

$$W = a_m s N_a \quad (40)$$

Проблеме выбора эффективных площадок молекул посвящена обширная литература, но до сих пор этот вопрос остается дискуссионным.

Совместное решение (33) с уравнением избыточной адсорбции (37), выполненное впервые Арановичем, привело после некоторых термодинамически корректных приближений к уравнению полимолекулярной адсорбции паров:

$$\Gamma = \bar{c} = \frac{a_m C^* \frac{P}{P_s}}{(1 + C^* \frac{P}{P_s})(1 - \frac{P}{P_s})^{1/2}} \quad (41)$$

Или в линейной форме:

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{\bar{c}(1 - \frac{P}{P_s})^{1/2}} = \frac{1}{a_m C^*} + \frac{1}{a_m} \frac{P}{P_s} \quad (42)$$

Уравнения (41), (42) не только термодинамически корректны, но и описывают экспериментальные данные в существенно более широком по сравнению с БЭТ интервале изменения относительного давления, что значительно повышает надежность определения емкости монослоя и, далее, поверхности адсорбентов.

При использовании системы уравнений (33) и (37) может быть получено количественное описание **изотерм избыточной адсорбции компонентов растворов неэлектролитов на макропористых адсорбентах. В этом случае при соответствующих численных расчетах, кроме того, могут быть последовательно рассчитаны составы слоев, что может быть использовано для определения числа слоев, которое должно быть включено в адсорбционную фазу при переходе к методу полного содержания.**

Как уже было отмечено выше, при адсорбции из растворов на макропористых адсорбентах очень часто реализуется монослойная модель адсорбционной фазы. В этом случае при несущественных дополнительных приближениях система уравнений (33), (37) может быть решена аналитически. Соответствующее решение имеет вид:

$$\Gamma_1 = a_{1,m} \frac{N_1(\infty)[1 - N_1(\infty)][1 - \exp(AN_1(\infty) + B)]}{N_1(\infty) + [1 - N_1(\infty)]\exp(AN_1(\infty) + B)} \quad (43),$$

где:

$$A = z_B \Delta / kT, \quad B = -[\epsilon_{02} - \epsilon_{01} + z_B (\epsilon_{22} - \epsilon_{12})] / kT$$

Уравнение (43) является первым уравнением, количественно описывающим изотермы избыточной адсорбции компонентов растворов на макропористых адсорбентах с физически достоверными значениями параметров. Например:

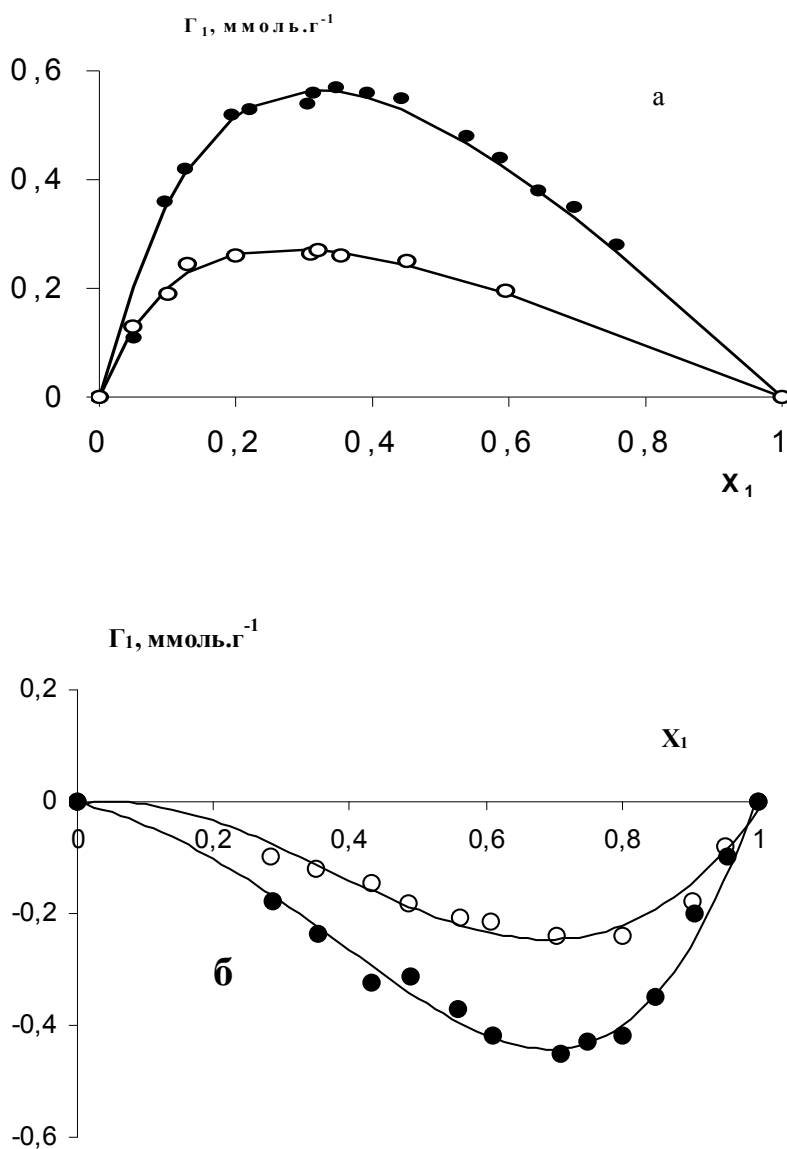


Рис. 4. Избыточные изотермы адсорбции CCl<sub>4</sub> при 293К из растворов в изооктане (а) и бензоле (б) на силикагелях КСК с поверхностями 130 (○) и 360 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> (●).

**Особого рассмотрения требуют процессы капиллярной конденсации паров**, которыми при относительно высоких относительных давлениях ( $P/P_s=0.2-0.5$ ) завершается полимолекулярная адсорбция на мезопористых адсорбентах. Суть этого явления заключается в том, что по мере роста толщины полимолекулярных слоев ( $t$ ) на противоположных поверхностях мезопоры, смачиваемых адсорбатом, происходит их сближение и образование вогнутого мениска жидкости в поре-капилляре. Поскольку, в соответствии с формулой Лапласа давление пара над вогнутой поверхностью мениска радиуса  $r_m$  меньше, чем над плоской:

$$\Delta P = P_r - P_{r=\infty} = \frac{2\sigma}{r_m} \quad (44)$$

капиллярная конденсация наступает при относительных давлениях, меньших единицы.

Если бы адсорбент имел мезопоры только одного радиуса ( $r$ ), то неравновесный процесс капиллярной конденсации приводил бы к появлению вертикального участка на изотерме.

Поскольку в реальных адсорбентах мезопоры имеют разные размеры, то капиллярная конденсация в них происходит при разных относительных давлениях, и участок изотермы в области капиллярной конденсации тем больше “растянут” по оси относительных давлений, чем больший набор пор разного диаметра имеется в адсорбенте.

**В то время как равновесный процесс адсорбции (в том числе и полимолекулярной) обратим и адсорбционные и десорбционные ветви изотерм совпадают**, в случае капиллярной конденсации (неравновесного самопроизвольного процесса) для десорбции жидкости из капилляра необходимо преодолевать силы поверхностного натяжения и создавать давления, меньшие, чем при адсорбции. В результате в области капиллярной конденсации адсорбционные и десорбционные ветви изотерм не совпадают и образуются так называемые **петли гистерезиса**.

Процессы капиллярной конденсации играют важную роль в природе. Они могут быть использованы практически, например для извлечения больших количеств пара из очищаемых газовых потоков, а могут создавать значительные проблемы, например, при извлечении нефти, значительная часть которой (иногда до 50-60%) сосредоточена не в больших подземных резервуарах, а в мезопорах образованных подземными породами.

**Изучение процессов капиллярной конденсации позволяет определять распределение мезопор по размерам.** Реальные поры могут иметь различную форму. Поэтому обычно определяют эффективную пористость, принимая, что все поры цилиндрические. В этом случае определение распределения мезопор по радиусам может быть рассчитано по десорбционной ветви изотермы по уравнению Кельвина:

$$r_m = - \frac{2V\sigma}{RT \ln \frac{P}{P_s}} \quad (45)$$

С учетом толщины полимолекулярных слоев, образовавшихся к моменту начала конденсации:

$$r_k = r_m + t$$

В современной теории капиллярной конденсации, получившей название **теории перколяции**, проводится учет не только возможной сложной геометрии пор, но и зависимости поверхностного натяжения от кривизны менисков.

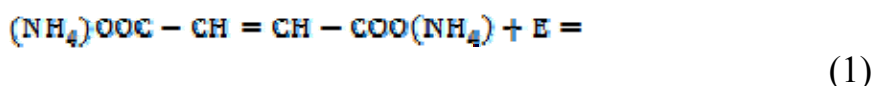
**Дополнительную информацию по рассмотренным в настоящей главе вопросам можно найти в монографиях:**

1. Лопаткин А.А. “Теоретические основы физической адсорбции”. Изд. МГУ. 1983г.С.11-22.
2. Кельцев Н.В. “Основы адсорбционной техники”. М. Химия.1984г. С.22-74.
3. Толмачев А.М. «Адсорбция газов, паров и растворов». М. Изд-во «Граница». 2012г.

## Глава V. Катализ клетками микроорганизмов

В связи с трудностями выделения ферментов из клеток микроорганизмов и относительно быстрым уменьшением активности выделенных ферментов большой интерес исследователей вызывает использование клеток микроорганизмов (в том числе иммобилизованных) в качестве нового вида биокатализатора для получения различных соединений, и в частности природной L-формы аминокислот.

Одностадийная реакция синтеза L-аспарагиновой кислоты из фумарата аммония, катализируемая аспартат-аммиак-лиазой (E)



представляет не только большой практический интерес, но и является удобной моделью для изучения особенностей функционирования ферментов в клетках микроорганизмов.

Как было показано на примере реакции синтеза L-аспарагиновой кислоты из фумарата аммония, катализируемой свободными или иммобилизованными клетками *Escherichia coli* 85 с аспартат-аммиак-лиазной активностью, использование клеток микроорганизмов в качестве катализаторов ферментативных реакций характеризуется следующими особенностями (см. рис. 1):

- собственно ферментативная реакция протекает внутри клетки. Поэтому скорость процесса лимитируется не скоростью собственно реакции (в общем случае одно - или полисубстратной, обратимой или необратимой), а скоростью доставки субстратов к ферменту, локализованному у внутренней поверхности клетки.

- доставка субстратов в клетку осуществляется по сложному механизму, состоящему из нескольких этапов:

1. Каждый субстрат, находящийся во внешнем растворе, адсорбируется на рецепторе (R), находящемся на внешней поверхности мембраны клетки, селективно захватывающем только данный субстрат;

2. Рецептор передает субстрат также селективному белку-переносчику (П), который переносит субстрат во внутренний маточный раствор. Кинетика этого процесса формально аналогична односубстратной ферментативной реакции и описывается уравнением Михаэлиса-Ментен:

$$S + \Pi \rightleftharpoons S\Pi = P + \Pi \rightarrow W = K_3 C_{S\Pi} = \frac{K_3 C_{\Pi_0} C_s}{K_m + C_s} = \frac{V_m C_s}{K_m + C_s} \quad (2)$$

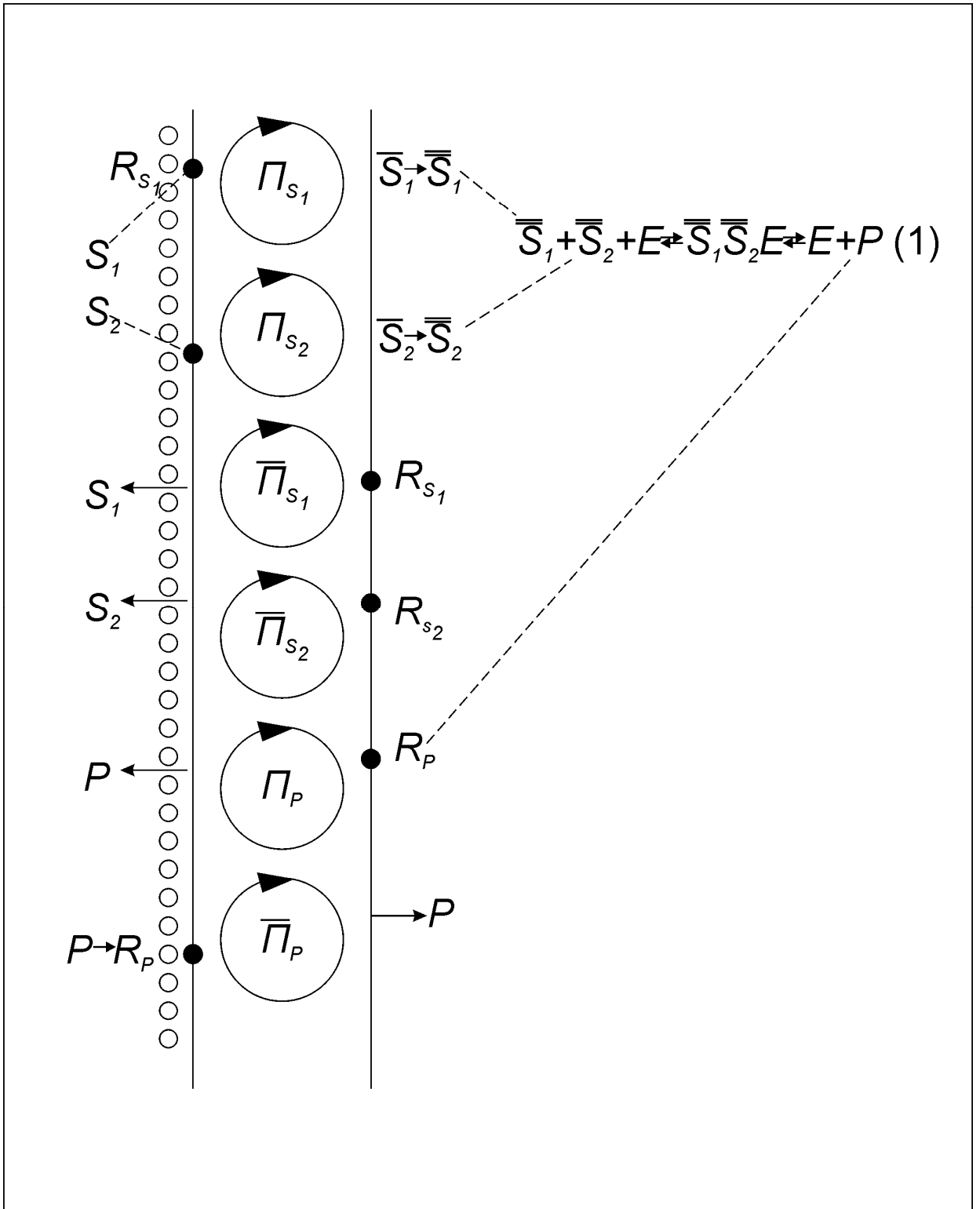


Рис. 1. Схема осуществления ферментативной реакции, катализируемой клетками микроорганизмов.



3. В клетке осуществляется ферментативная реакция, и продукты реакции переносятся соответствующими белками - переносчиками из клетки во внешний раствор.

Все эти стадии показаны на рисунке 1.

Такой сложный механизм переноса субстратов и продуктов через мембрану клетки приводит к следующим особенностям кинетики ферментативных реакций, катализируемых клетками микроорганизмов:

1. Поскольку фермент в клетке «работает» в нативной среде, его активность может сохраняться длительное время. Например, в случае синтеза L-аспарагиновой кислоты активность выделенного фермента резко уменьшается в течение нескольких часов, а в клетке активность уменьшается только в два раза при непрерывной работе в течение полугода.

2. Однако для того, чтобы скорость реакции, катализируемой ферментом в клетке, была сравнима с начальной скоростью реакции с выделенным ферментом, необходима активация процессов переноса.

Суть процесса активации состоит в удалении с поверхности мембраны липидов и полисахаридов, препятствующих «захвату» субстрата рецептором.

Активация исходных клеток может быть легко осуществлена следующими способами:

а) Непродолжительным (20-30 минут) взбалтыванием маточного раствора клеток, к которому добавлено приблизительно 2% толуола.

Капельки толуола соприкасаются с поверхностью клеток, экстрагируют с нее липиды и липосахариды и открывают доступ субстратов к рецепторам. Адсорбция осуществляется быстро и скорость процесса определяется скоростью переноса субстратов белками - переносчиками.

б) Аналогичный процесс происходит и при кратковременном (10-15 минут) нагревании внешнего раствора до 50-60 градусов Цельсия. При этом внешняя поверхность «очищается», а температура в клетке заметно не повышается и фермент не теряет своей активности.

в) В некоторых случаях удаление липидов и липосахаридов с поверхности клеток происходит при взбалтывании клеток в растворе субстрата (20-30 минут).

После любой из перечисленных выше активаций скорость ферментативного процесса, катализируемого клетками микроорганизмов, становится сравнимой (иногда даже большей) со скоростью реакции с выделенным ферментом.

3. Поскольку скорость процесса определяется скоростью переноса субстратов белками – переносчиками, а при полисубстратной реакции скорость переноса одного из субстратов будет наиболее медленной, т. е. лимитирующей скоростью процесса - полисубстратная ферментативная реакция всегда будет формально описываться уравнением (2) для односубстратной реакции.

4. По этой же причине в случае обратимой ферментативной реакции в клетке ее равновесие будет определяться не отношением констант скоростей прямой

и обратной ферментативных реакций, а соотношением скоростей переноса субстрата и продукта из внешнего раствора в клетку. В случае отсутствия в мембране белка – переносчика продукта в клетку, обратимая ферментативная реакция становится при катализе клетками необратимой. Именно такая ситуация реализуется при синтезе L-аспарагиновой кислоты из фумарата аммония, катализируемом клетками *E. coli* 85.

5. При катализе клетками микроорганизмов наблюдается еще одна интересная особенность. Реакции, как правило, проводятся при больших концентрациях субстратов и сводятся в соответствии с уравнением (2) к реакциям нулевого порядка. Такая ситуация представлена на рисунке 2 для синтеза L-аспарагиновой кислоты из фумарата аммония, катализируемом клетками *E. coli* 85.

Из левого рисунка 2 видно, однако, что, как и следует для реакций нулевого порядка, скорости реакций (наклоны прямых) при различных начальных концентрациях фумарата аммония не зависят от времени осуществления реакций, но при этом различаются для различных начальных концентрациях субстрата.

Этот результат объясняется эффектом вторичной активации процесса переноса субстратов белками – переносчиками.

## Вторичная активация

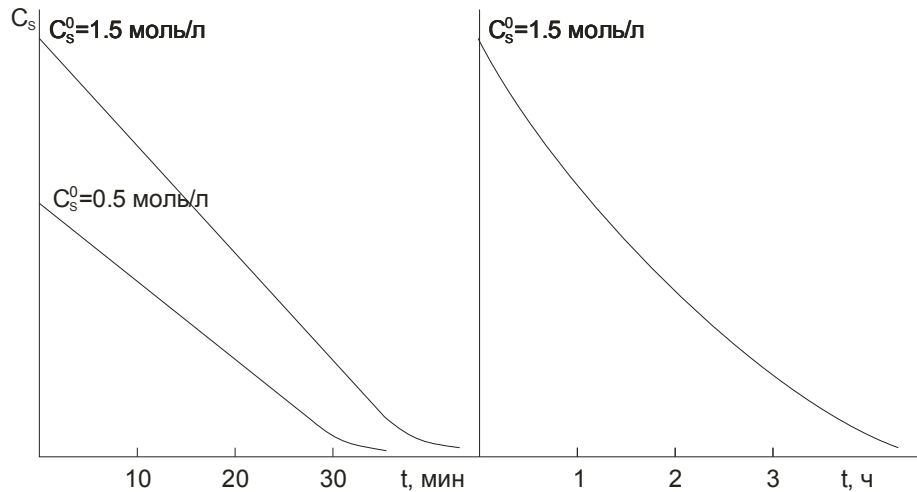


Рис. 2. Зависимость концентраций субстрата-фумарата аммония- от времени при начальных концентрациях концентрациях 1.5 и 0.5 моль.л<sup>-1</sup> в случае хорошо активированных клеток (левый рис.) и при начальной концентрации 1.5 моль.л<sup>-1</sup> в случае плохо активированных клеток (правый рис.).

Дело в том, что мембрана клетки достаточно быстро набухает в растворах субстрата и это набухание и скорости переноса белками – переносчиками зависят от начальных концентраций субстрата. Процесс десорбции протекает

с малой скоростью и при обычных скоростях ферментативного процесса (20-40 минут) ухудшение вторичной активации не успевает проявиться. Если же специально провести слабую первичную активацию, чтобы реакция протекала медленно (в течение 240 минут), то десорбция раствора субстрата из мембраны клетки становится заметной и скорость процесса постепенно уменьшается (нижний рисунок 2) за счет уменьшения скорости переноса субстрата белком – переносчиком (эффект уменьшения вторичной активации процесса переноса).

В заключение отметим, что катализ клетками микроорганизмов существенно повышает стабильность активности катализатора и, как и в случае ферментов, в промышленных масштабах проводится в гетерофазных вариантах с использованием клеток, иммобилизованных в полиакриламидном геле или в карагинане. Так, например, промышленный синтез L-аспарагиновой кислоты был осуществлен в 80-х годах прошлого столетия в Японии и Советском союзе (разработка кафедры химической энзимологии химического факультета МГУ [1,2]).

1. Зуева Н.Н., Щербакова В.Н., Яковлева В.И., Авсюк И.В., Чан Тхи Туэт Май, Березин И.В. «Кинетический механизм реакции синтеза L – аспарагиновой кислоты из фумарата аммония, катализируемой свободными и иммобилизованными клетками *Escherichia coli*»// Биохимия. 1980. Т. 45. № 12. С. 2206-2216.
2. Н.Н. Зуева.// Дисс. канд. хим. наук. Москва. МГУ. 1982 г.