

УДК 536.71:541.18

ПОВЕРХНОСТНЫЕ И ПРИМЕСНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Дудчик Г. Ш., Кулеидв Г. Г.

Изложен общий подход к оценке поверхностных и примесных эффектов при экспериментальном определении вириальных коэффициентов. Установлены знак и амплитуда отклика второго вириального коэффициента на возмущение, вносимое в газовую систему адсорбционными процессами на поверхности стенки сосуда. Показана существенная роль примесей как в адсорбционных процессах, так и в интерпретации экспериментальных данных о вириальных коэффициентах чистых газов.

Наиболее распространенным методом построения уравнений состояния индивидуальных газов и газовых растворов является представление экспериментальных данных об их объемном поведении в вириальной форме

$$z = pV/RT = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_{n+1}(T)/V^n, \quad (1)$$

где z — коэффициент сжимаемости, p — давление, V — мольный объем, R — газовая постоянная, T — температура, $B_{n+1}(T)$ — соответствующий вириальный коэффициент, определяемый обычно [1] либо методом Мичельса с помощью ЭЦВМ, либо экстраполяцией изотерм на нулевую плотность в координатах Кейеса,

$$B_2(T) = \lim_{V \rightarrow 0} [V(z-1)]_T, \quad n=1 \quad (2)$$

и

$$B_{n+1}(T) = \lim_{V \rightarrow 0} \left\{ V^n \left[z - 1 - \sum_{n=2}^n B_n(T)/V^{n-1} \right] \right\}_T, \quad n \geq 2. \quad (2')$$

Важным достоинством вириального уравнения состояния является прямая связь вириальных коэффициентов с межмолекулярными силами, позволяющая в ряде случаев в рамках выбранной модели оценивать ее параметры, необходимые для расчета широкого набора свойств [2]. Важно и то, что с помощью (1) можно интерпретировать на языке межмолекулярных взаимодействий отклонение от идеальности любого равновесного свойства реальных систем. Надежность данных о вириальных коэффициентах и их производных по температуре приобретает при этом особое значение.

В работах [3, 4] показано, что конфигурация термодинамической поверхности состояний реального газа может существенно искажаться в эксперименте вследствие практической невозможности избавиться от проявления поверхностных и примесных эффектов. В наибольшей степени их роль проявляется в области параметров, примыкающей к фазовому переходу, приводя к заметному смещению точек перехода. В то же время исключение области предпереходных явлений позволяет хорошо согласовывать экспериментальные данные, полученные в различных лабораториях различными методами [5]. При экспериментальном исследовании вириальных коэффициентов, например [6, 7], обнаружено, что результаты Батчера и Дадсона для диоксида углерода, полученные при низких ($p \lesssim 0,2$ МПа) давлениях, отличаются от данных при высоких давлениях Ми-

чельса и сотрудников на величину, превышающую оцененную погрешность их определения. Сложность использования уравнения (2) для однозначного определения второго вириального коэффициента гелия и азота по pVT -измерениям в области очень низких давлений отмечалась в [8], где обнаружена нелинейность изотерм в диаграмме Кейеса при достаточно больших мольных объемах газа.

Возможными причинами указанных расхождений и аномалий, как и в области высоких давлений, могут быть процессы адсорбции исследуемого газа на поверхности сосуда, влияние примесей, а также перекрестные эффекты — селективные процессы адсорбции основного вещества или примеси. Рассмотрим последовательно роль каждого из этих факторов в типичных условиях эксперимента.

Будем считать, что при данных давлении и температуре из общего числа молекулы N в сосуде постоянного объема V_0 на его минимальной геометрической поверхности $S_0 \sim V_0^{2/3}$ адсорбируется N_a молекул ($N_a \ll N$). Говоря о геометрической поверхности сосуда, мы тем не менее учитываем, что даже для тщательно отполированной поверхности характерны шероховатости, которые практически исключают зеркальное отражение падающих молекул (для молекул водорода при комнатной температуре и высоте шероховатостей $\lesssim 10^{-7}$ м отражаются лишь молекулы с углом падения $> 89^\circ 56'$ [9]). Величина N_a по [9] определяется произведением потока молекул на стенку

$$n = 8,33 \cdot 10^{22} p (MT)^{1/2} \quad (3)$$

и времени оседлой жизни молекул на поверхности

$$\tau = \tau_0 \exp(Q_a/RT). \quad (4)$$

Здесь n — число молекул, ударяющихся об 1 м^2 поверхности за 1 с , p — давление в Па, M — молярная масса исследуемого газа в кг/моль, $\tau_0 \approx \approx 10^{-13} \text{ с}$ — обратная частота колебаний атомов подложки, Q_a — теплота адсорбции в Дж/моль. Тогда

$$N_a = 6,93 \cdot 10^{10} V_0^{2/3} \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_{n+1}(T)/V^n \right] (T/M)^{1/2} \exp(Q_a/RT)/V. \quad (5)$$

В результате адсорбции в объеме V_0 останется количество молекул

$$\Delta N = N - N_a = (N_A V_0 - N_a V)/V, \quad (6)$$

где N_A — число Авогадро. Эту же разность ΔN можно интерпретировать как увеличение реального мольного объема газовой фазы

$$\Delta N = N_A V_0 / (V + \Delta V), \quad \Delta V \geq 0, \quad (6')$$

откуда

$$\Delta V = N_a V / (N - N_a) \quad (7)$$

и при условиях $N_a \ll N$, $z - 1 \ll 1$ (достаточно большой мольный объем; для уравнения только со вторым вириальным коэффициентом последнее условие примет вид $B_2(T) \ll V$)

$$\Delta V \approx N_a V / N = tV, \quad (7')$$

где

$$t = A (T/M)^{1/2} \exp(Q_a/RT) / V_0^{2/3}, \quad (8)$$

$A = 1,15 \cdot 10^{-13}$. Тогда возмущенный адсорбцией мольный объем

$$V^* = (1+t)V, \quad 1 \gg t > 0. \quad (9)$$

Сопоставляя (1) с соответствующим выражением для возмущенной системы при одинаковых температурах T

$$z^* = p^* V^* / RT = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_{n+1}(T) / V^{*n} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} B_{n+1}^*(T) / V^n, \quad (1')$$

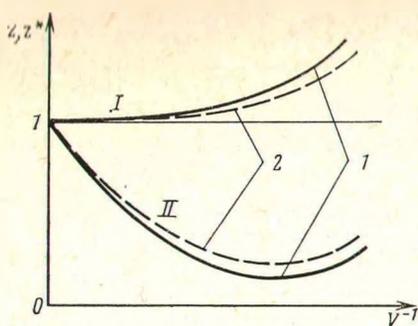


Рис. 1. Адсорбционное возмущение изотерм выше (I) и ниже (II) температуры Бойля: 1 — невозмущенные, 2 — возмущенные изотермы

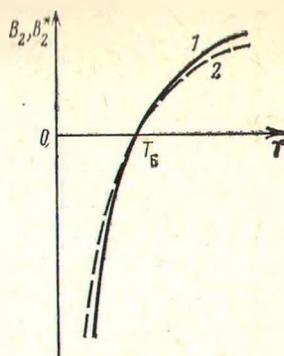


Рис. 2. Возмущение адсорбцией второго вириального коэффициента чистого газа (обозначения см. на рис. 1)

можно получить соотношение между возмущенным адсорбцией и невозмущенным коэффициентами сжимаемости

$$\Delta z = z^* - z = - \sum_{n=1}^{\infty} [1 - (1+t)^{-n}] B_{n+1}(T)/V^n \quad (10)$$

и вириальными коэффициентами

$$B_{n+1}^*(T) = B_{n+1}(T)/(1+t)^n. \quad (11)$$

В случае $n=1$ — уравнение (1) только со вторым вириальным коэффициентом — из (10) получаем

$$\Delta z_{n=1} \approx -tB_2(T)/V, \quad (10')$$

которое приводит к следующему (рис. 1) качественному результату:

$$z^* \begin{cases} \leq z, T > T_B; \\ = z, T = T_B; \\ \geq z, T < T_B; \end{cases} \quad (12)$$

где T_B — температура Бойля. В этом же приближении из (11) следует, что адсорбционные эффекты на поверхности сосуда в индивидуальной газовой системе поворачивают температурную зависимость второго вириального коэффициента вокруг точки Бойля как полюса по часовой стрелке (рис. 2).

Полученный результат (11) свидетельствует о том, что наблюдавшиеся в [8] положительные $(V_1(z_1-1) - V_2(z_2-1)) > 0$ при $V_1 > V_0$ и $T = \text{const}$ отклонения второго вириального коэффициента гелия при $T > T_B$ не могут быть объяснены адсорбцией исследуемого вещества (для азота в [8] получены данные, качественно согласующиеся с (11)). Более того, можно утверждать, что зарегистрированные для гелия отклонения порождены возмущением, которое значительно больше адсорбционного по абсолютной величине и имеет противоположный знак отклика.

Рассмотрим теперь проявление адсорбционных эффектов в системе с примесями. По аналогии с (5), для числа адсорбированных молекул имеем

$$N_{am} = \sum_{i=1}^k n_i \tau_i, \quad (13)$$

где i — индекс компонента k -компонентной газовой смеси, m — смеси. При уже использованных выше допущениях о слабой неидеальности и не слишком развитой адсорбции число адсорбированных молекул i -того сор-

та из системы, подчиняющейся закону Дальтона,

$$N_{ai} = A x_i^* T^{1/2} V_0^{3/2} \exp(Q_{ai}/RT) / V_m M_i^{1/2}, \quad (14)$$

где

$$x_i^* = (N_i - N_{ai}) / \sum_{i=1}^r (N_i - N_{ai}) \quad (15)$$

— возмущенный состав газовой смеси, установившийся в результате избирательной адсорбции компонентов и определяемый методом последовательных приближений подстановкой (14) в (15) с начальным приближением

$$x_i = N_i / \sum_{i=1}^k N_i \quad (15')$$

— составом исходной смеси.

Аналогичный (8) параметр адсорбционно-примесного возмущения примет вид

$$t_m = \sum_{i=1}^r x_i^* t_{mi} = A T^{1/2} V_0^{-1/2} \sum_{i=1}^r [x_i^* \exp(Q_{ai}/RT) / M_i^{1/2}]. \quad (16)$$

Анализ уравнения (16) показывает, что присутствие примесей может как ослаблять, так и усиливать адсорбционное возмущение по сравнению с индивидуальной газовой системой. Например, в бинарной газовой смеси (1 — индекс растворителя, 2 — примеси) $t_{1,2} > t_1$ тогда, когда

$$(1 - x_1^*) \exp(Q_{a2}/RT) / M_2^{1/2} > (1 - x_1^*) \exp(Q_{a1}/RT) / M_1^{1/2}$$

или

$$Q_{a2} - Q_{a1} > RT \ln(M_2/M_1) / 2.$$

Итак, наличие примеси принципиально не меняет характера адсорбционного возмущения — соотношение между вириальными коэффициентами подчиняется все тому же условию (11), однако уравнение связи между теоретическим для растворителя $B_2^{(11)}(T)$ и определяемым в опыте возмущенным примесью вторым вириальным коэффициентом $B_2^{(экс)}(T)$ примет вид

$$B_2^{(11)}(T) = x_1^{*2} [(1 + t_m) B_2^{(экс)}(T) - 2x_1^* x_2^* B_2^{(12)}(T) - x_2^{*2} B_2^{(22)}(T)], \quad (17)$$

где $B_2^{(12)}(T)$ и $B_2^{(22)}(T)$ — вторые вириальные коэффициенты для молекул растворителя и примеси и молекул примеси. В этом случае знак и абсолютная величина отклика на адсорбционное и примесное возмущения будут определяться конкуренцией нескольких факторов: параметром адсорбционно-примесного возмущения t_m , скорректированным с учетом этого возмущения составом смеси x_i^* и характером примеси, выраженным через ее собственный и перекрестный с растворителем вторые вириальные коэффициенты.

Приведем некоторые численные оценки адсорбционных и адсорбционно-примесных возмущений для гелия, азота и ксенона и их взаимных газовых растворов. При выполнении этих расчетов предполагалось, что поскольку речь идет об относительно слабой неидеальности (достаточно низкие давления и относительно высокие температуры), характер адсорбции — мономолекулярный. Это автоматически следует и из условия резкого уменьшения энергии адсорбции с ростом номера слоя [10]. Сведения о теплотах адсорбции газов на различных металлических поверхностях немногочисленны и разноречивы, однако для оценок достаточно знать порядок этих величин. Для ксенона теплота адсорбции на никеле [11] имеет величину 29,3 кДж/моль, на палладии достигает 42,7 кДж/моль [12], примерно в 3 раза превосходя теплоту испарения при нормальном атмо-

Таблица 1

Температурная зависимость адсорбционного параметра возмущения t для чистых газов

T, K	$10^{10} t V_0^{1/3}, м$	$10^9 t_{r=0,01}$	$10^8 t V_0^{1/3}, м$	$10^6 t_{r=0,01}$	$10^8 t V_0^{1/3}, м$	$10^4 t_{r=0,01}$
	(He) $Q_a=1,7$ кДж/моль		(N ₂) $Q_a=17$ кДж/моль		(Xe) $Q_a=29$ кДж/моль	
200	7,1	4,4	32	20	200	130
250	6,5	4,0	4,8	3,0	30	19
298	6,2	3,9	1,4	0,9	0,75	0,47
350	6,0	3,8	0,57	0,36	0,10	0,06

Таблица 2

Концентрационная зависимость адсорбционно-примесного параметра возмущения для смеси гелий – ксенон при различных температурах

x_{He}	$10^8 t_m V_0^{1/3} (200 K), м$	$10^{10} t_m V_0^{1/3} (298 K), м$
1,0000	0,0071	0,62
0,9999	2,0	1,4
0,999	20	8,0
0,99	200	75
0,9	2000	740

сферном давлении 12,6 кДж/моль [13]. В этом же масштабе увеличены избранные для оценок теплот адсорбции теплоты испарения гелия и азота [13].

В табл. 1 приведены характерные величины адсорбционного параметра возмущения $t_{r=0,01}$, вносимого в объемное поведение газа поверхностью шара единичного радиуса ($r=0,01$ м). Величина возмущения резко зависит от теплоты адсорбции и температуры и может достигать значительных величин даже при относительно высоких температурах: 1,3% для ксенона при $T=200$ К.

Результаты, приведенные в табл. 2, показывают, насколько чувствителен параметр адсорбционно-примесного возмущения t_m к малым примесям: добавка 0,01% ксенона к гелию увеличивает t_m в 300 раз при $T=200$ К.

Полученные качественные результаты позволяют сделать вывод о практической значимости и важности оценок адсорбционных и адсорбционно-примесных эффектов при экспериментальном определении pVT -свойств газов, вириальных коэффициентов и особенно при молекулярной интерпретации получаемых термодинамических данных, поскольку определение параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия, например [14], энергий димеризации [15] и т. п. сопряжено с использованием не только искаженных вторых вириальных коэффициентов, но и их производных по температуре, которые могут вносить в определяемые параметры большую погрешность, к сожалению, вовсе не учитываемую в подобных работах. Представляется целесообразным также специальное экспериментальное исследование влияния разнородных внешних воздействий на определяемые в опыте вириальные коэффициенты.

Авторы признательны Я. В. Радыно за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мейсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. М.: Мир, 1972. 280 с.
2. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 342 с.
3. Кулешов Г. Г. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 10, с. 2593.
4. Кулешов Г. Г. Там же, 1982, т. 56, № 12, с. 2938.
5. Кулешов Г. Г. Там же, 1984, т. 58, № 10, с. 2385.
6. Michels A., Abels J. C., Seldam C. A., de Graaff W. Physica, 1960, v. 26, № 6, p. 381.
7. Butcher E. G., Dadson R. S. Proc. Roy. Soc., 1964, v. A277, № 1371, p. 448.
8. Hoover A. E., Canfield F. B., Kobayshi R. J. Chem. Eng. Data, 1964, v. 9, № 4, p. 568.
9. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 290 с.
10. Гурьянова Л. Н., Гурьянов В. В. Журн. физ. химии, 1984, т. 58, № 6, с. 1445.
11. Dolle P., Alnot M., Ehrhardt J. L. et al. Compt. Rend. Acad. Sci. Ser. 2, 1983, v. 296, № 7, p. 529.
12. Miranda R., Daiser S., Wandelt K., Ertl G. Surf. Sci. 1983, v. 131, № 1, p. 61.
13. Термические константы веществ. Справочник/Под ред. В. П. Глушко, вып. 1. М.: Изд-во ВИНТИ, 1965. 145 с.
14. Cox E., Crawford F. W., Smith E. B., Tindell A. R. Molec. Phys., 1980, v. 40, № 3, p. 705.
15. Powles J. G., Woicik M. J. Chem. Phys., 1983, v. 78, № 8, p. 5277.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова
Минск

Поступила в редакцию
14.IX.1984