

Формула (65,16) связывает давление насыщенного пара над каплей с ее радиусом. Записав ее в виде

$$p'' = p e^{\frac{2\sigma_2 \gamma}{rkT}}, \quad (65,17)$$

мы видим, что p'' быстро растет с уменьшением радиуса капли и для мелких капель может стать весьма заметным.

Например, для водяных капель при $\gamma \approx 80$ эрг/см² и при $r = 10^{-6}$ см и $T \approx 300^\circ \text{K}$ давление $p'' \approx 1,1 p$, т. е. давление пара над каплей превышает давление над плоской поверхностью на 10%.

Формула (65,17) показывает, что система, состоящая из набора капель различных размеров, находится в состоянии неустойчивого равновесия. Мелкие капли, обладающие избыточной энергией, связанной с поверхностным давлением, будут испаряться; на крупных каплях будет происходить конденсация паров. Этот процесс, именуемый перегонкой капель, будет продолжаться до тех пор, пока вся жидкость не перейдет в капли самого большого размера.

Другое важное явление, связанное с изменением давления пара над искривленной поверхностью, наблюдается в капиллярах, смачиваемых жидкостью. В таких капиллярах поверхность мениска будет вогнутой, так что в формуле (65,17) нужно написать знак минус. Давление насыщенного пара над вогнутой поверхностью оказывается при этом меньшим, чем над плоской поверхностью. Благодаря этому в тонких капиллярах происходит конденсация паров еще до того, как она происходит при той же температуре над плоской поверхностью. Это явление именуется капиллярной конденсацией.

Формула (65,17), выведенная для равновесия в системе жидкость — пар, качественно справедлива и в других случаях фазового равновесия, например, в системе кристалл — пар.

§ 66. Адсорбция газов

Одним из важнейших эффектов, связанных с особыми свойствами поверхности раздела фаз, является адсорбция. Под адсорбцией понимают накопление некоторого вещества на поверхности твердой или жидкой фазы. Обычно адсорбирующееся вещество распределяется на поверхности раздела фаз, практически совершенно не проникая в глубь конденсированной фазы. Явление адсорбции наблюдается при самых различных комбинациях фаз. Чаще всего на практике приходится иметь дело с адсорбцией газов на поверхности твердого тела. Рассмотрением этого случая адсорбции мы ограничимся в данном параграфе.

До настоящего времени нельзя считать окончательно установленным характер сил, связывающих молекулы, адсорбирующиеся на поверхности, с молекулами твердой или жидкой подложки (имеваемой адсорбентом). В ряде случаев они имеют характер ван-дер-ваальсовых сил, в других случаях между адсорбированными молекулами и молекулами адсорбента устанавливается более прочная связь, отвечающая образованию своеобразного химического соединения. Возможны и промежуточные случаи. Как правило, адсорбирующиеся молекулы располагаются на поверхности адсорбента в виде мономолекулярного слоя. При этом чаще всего адсорбированные молекулы не обладают подвижностью, а в процессе адсорбции прикрепляются к вполне определенным точкам на поверхности кристалла. Такие точки на поверхности кристалла, на которых происходит адсорбция молекул, мы будем именовать местами локализации. Местами локализации могут служить ребра граней кристалла или какие-либо иные выделенные точки на поверхности.

Обозначим через N_L число мест локализации, приходящихся на 1 см^2 поверхности кристалла. Будем считать, что все места локализации на поверхности являются равноправными, так что в каждом из них адсорбированная молекула связана с поверхностью в одной и той же степени.

Найдем функцию состояний для системы адсорбированных частиц, считая, что их плотность N_A (число частиц на 1 см^2 поверхности) мала и можно пренебречь взаимодействием между адсорбированными молекулами. Каждая из адсорбированных частиц обладает потенциальной энергией ($-u$), которая является мерой работы удаления частицы с поверхности.

Если считать, что адсорбированные молекулы колеблются около положения равновесия с частотой ν , то функция состояний для каждой молекулы может быть написана в виде

$$z_A = e^{\frac{u}{kT}} z_{\text{колеб}},$$

где $z_{\text{колеб}}$ — функция состояний осциллятора.

Функция состояний всей совокупности адсорбированных частиц может быть написана в виде

$$Z_A = \frac{N_L!}{N_A! (N_L - N_A)!} (z_A)^{N_A}, \quad (66,1)$$

где множитель $\frac{N_L!}{N_A! (N_L - N_A)!}$ представляет статистический вес состояния.

Действительно, данной энергии системы отвечает целый ряд состояний, различающихся распределением частиц по местам

локализации. Число способов, которыми можно распределить N_A частиц по N_L местам локализации, равно $\frac{N_L!}{N_A!(N_L - N_A)!}$. Оно и дает статистический вес состояния всей системы из частиц, имеющей данную энергию.

С помощью (66,1) можно найти свободную энергию и парциальный потенциал системы.

Имеем для свободной энергии

$$\begin{aligned}
 F_A &= -kT \ln Z_A = -kT \ln \left\{ \frac{N_L!}{N_A!(N_L - N_A)!} (z_A)^{N_A} \right\} \approx \\
 &\approx -N_L kT \ln \frac{N_L}{e} + kT N_A \ln \frac{N_A}{e} + \\
 &+ (N_L - N_A) kT \ln \frac{N_L - N_A}{e} - N_A kT \ln z_A. \quad (66,2)
 \end{aligned}$$

Соответственно парциальный потенциал адсорбированных частиц равен (ср. (60,3'))

$$\begin{aligned}
 \mu_A &= \frac{\partial F_A}{\partial N_A} = kT \ln \frac{N_A}{e} - kT \ln \frac{N_L - N_A}{e} - kT \ln z_A = \\
 &= kT \ln \frac{N_A}{N_L - N_A} - kT \ln z_A. \quad (66,3)
 \end{aligned}$$

С помощью формулы (66,3) можно рассмотреть равновесие между адсорбированным веществом и газом. Приравнявая μ_A и парциальный потенциал газа, даваемый формулой (60,5), получаем

$$kT \ln \frac{N_A}{N_L - N_A} + f(T) = kT \ln p + \varphi(T),$$

откуда находим

$$\frac{N_A}{N_L - N_A} = \frac{p}{p_0(T)}, \quad (66,4)$$

где p_0 зависит только от температуры. Решая (66,4) относительно N_A , находим

$$N_A = N_L \frac{p}{p + p_0(T)}. \quad (66,5)$$

Формула (66,5) представляет изотерму адсорбции: она определяет количество адсорбированных молекул в зависимости от давления газа над поверхностью твердого тела при постоянной температуре. Очевидно, что при низком давлении, когда $p \ll p_0$,

это количество пропорционально давлению газа и числу мест локализации:

$$N_A \approx N_L \frac{p}{p_0(T)}.$$

При этом степень заполнения мест локализации мала. При большом давлении $p \gg p_0$ наступает явление насыщения, число адсорбированных молекул перестает зависеть от давления и становится постоянным числом, равным числу мест локализации:

$$N_A \approx N_L.$$

Изотермы адсорбции формулы (66,5) изображены на рис. 73.

При высоких температурах возникает подвижность адсорбированных молекул вдоль поверхности. В пределе адсорбированные молекулы могут перемещаться вдоль поверхности твердого тела подобно молекулам «двумерного» газа. При этом изменяется вид функции состояний z_A адсорбированной молекулы, но вид изотермы адсорбции остается прежним.

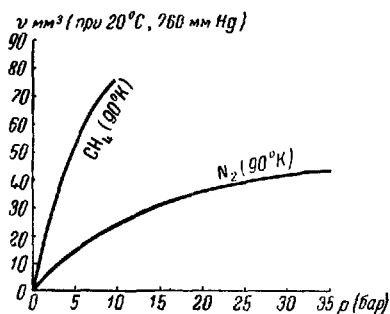


Рис. 73.

Необходимо указать, что рассмотренный здесь простейший механизм адсорбции, при котором все места локализации на поверхности характеризуются одной и той же постоянной энергией связи ($-u$), и который приводит к изотерме (66,5), встречается редко. Обычно на поверхности твердого тела имеются различные места локализации с разными значениями энергии связи, т. е. поверхность адсорбента является неоднородной.

Кроме того, при больших заполнениях взаимодействие между молекулами в адсорбированном слое становится существенным и влияет на ход изотермы. В результате наложения этих факторов вид изотермы может изменяться и сильно отличаться от изображенного на рис. 70. Определив из опытных данных вид изотермы и рассматривая его как результат наложения изотерм (66,5) с различными $p_0(T)$, можно найти характер неоднородности поверхности.

Что же касается адсорбции газов на поверхности жидкости, то механизм адсорбции здесь не отличается от адсорбции на поверхности твердого тела при высоких температурах: все точки на поверхности жидкости равноправны и адсорбированные частицы сохраняют подвижность вдоль поверхности при срав-

нительно низких заполнениях поверхности. Изотерма адсорбции имеет вид (66,5). При очень высоких заполнениях существенную роль начинает играть взаимодействие между адсорбированными молекулами, искажающее вид изотерм.

§ 67. Химические равновесия в газовой фазе

В качестве второго примера системы с переменным числом частиц рассмотрим равновесие в системе, в которой протекает химическая реакция.

Предположим для конкретности, что в ходе химической реакции происходит соединение молекул A и B с образованием молекулы AB . Молекула AB в свою очередь распадается на отдельные молекулы A и B . Оба процесса, соединения и распада, происходят с некоторой скоростью, под которой понимают число актов, происходящих в единицу времени. Скорости прямого процесса $A + B \rightarrow AB$ и обратного процесса $AB \rightarrow A + B$, вообще говоря, не равны друг другу. Поэтому химическая реакция идет преимущественно в одну сторону. Однако по прошествии некоторого времени, когда произойдет накопление реагентов, возникающих в ходе более быстрой реакции, и уменьшение количества реагентов, исчезающих в ходе реакции, скорость быстрой реакции уменьшится, а скорость медленной реакции увеличится. В результате в системе установится некоторое равновесное состояние. Число возникающих и распадающихся молекул AB будет одинаковым. В этом случае говорят о равновесной реакции $A + B \rightleftharpoons AB$. Удобнее записывать реакцию в форме равенства. Если реакция происходит между несколькими веществами, то всякую химическую реакцию можно записать в виде

$$\sum \nu_i g_i = 0, \quad (67,1)$$

где g_i — химические символы реагирующих веществ, а ν_i — число реагирующих молей соответствующих веществ. При этом принято записывать реакции так, чтобы коэффициенты ν_i для веществ, расходуемых в ходе реакции, имели отрицательный знак, а для образующих веществ — положительный. Например, реакция образования паров воды из гремучей смеси



должна с этой точки зрения записываться в виде

$$2\text{H}_2\text{O} - 2\text{H}_2 - \text{O}_2 = 0,$$

так что $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$, $\nu_{\text{H}_2} = -2$, $\nu_{\text{O}_2} = -1$.

Напишем условия химического равновесия в произвольной системе состоящей из исходных веществ и продуктов реакции.