

Я. О. Романкевич, О. А. Гаранина, О. В. Романкевич

Изотерма абсорбции паров растворами*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Ю. Ю. Керчой)**Розрахунок сорбції в низькомолекулярних системах з використанням параметра зміни парціальної мольної ентальпії при розчиненні дозволяє описувати всю ізотерму абсорбції, включаючи ділянку капілярної конденсації.*

Как известно, природа сорбции воды полимерами, например целлюлозой, является предметом пристального изучения ввиду большого практического значения [1]. Изотерму адсорбции условно разделяют на три участка: ленгмюровский, БЭТ (Брунауэр–Эммет–Тейлор) и капиллярной конденсации. Использование представления об образовании сольватов [2–4] позволило получить для давления паров над растворами при абсорбции уравнения, аналогичные по форме уравнениям Ленгмюра и БЭТ. Однако эти уравнения не могут описать всю изотерму абсорбции паров раствором, включая участок, который при адсорбционных исследованиях часто относится к капиллярной конденсации.

В работе предложено уравнение для описания давления паров над растворами, включая третий участок изотермы сорбции в рамках процесса абсорбции. Абсорбция рассматривается как процесс экстракции: распределение растворяемого компонента между двумя фазами в равновесии.

Рассмотрим равновесие при жидкостной экстракции — раствор низкомолекулярного соединения, находящийся в равновесии с экстрактом. Химический потенциал растворяемого вещества в растворе (μ_S) и в экстракте (μ_E) равен химическому потенциалу растворяемого вещества в чистом виде (μ_0) плюс изменение химического потенциала при растворении ($\Delta\mu_i$) в исходном растворе или в экстракте:

$$\begin{aligned}\mu_S &= \mu_0 + \Delta\mu_S = \mu_0 + \Delta h_S - T\Delta s_S, \\ \mu_E &= \mu_0 + \Delta\mu_E = \mu_0 + \Delta h_E - T\Delta s_E,\end{aligned}\tag{1}$$

где Δh_i и Δs_i — изменения парциальных мольных энтальпии и энтропии при растворении соответственно.

Изменение парциальной мольной энтропии растворенного вещества при образовании идеального и регулярного растворов: $\Delta s_i = -R \ln x_i$ (x_S и x_E — мольные доли растворенного вещества в растворе и в экстракте при равновесии соответственно). Для реального раствора введем фактор эффективности $\gamma_{\text{эф}}$, чтобы изменения парциальной мольной энтропии растворенного вещества в реальном растворе и в экстракте описывались уравнениями $\Delta s_S = -R \ln(\gamma_{\text{эф}S} x_S)$ и $\Delta s_E = -R \ln(\gamma_{\text{эф}E} x_E)$. Тогда при равновесии исходного раствора и экстракта получаем

$$\mu_E - \mu_S = \Delta h_E + RT(\ln \gamma_{\text{эф}E} + \ln x_E) - \Delta h_S - RT(\ln \gamma_{\text{эф}S} + \ln x_S) = 0\tag{2}$$

и термодинамическая константа распределения при экстракции (K) описывается так:

$$K = \frac{x_E}{x_S} = \frac{\gamma_{\text{эф}S}}{\gamma_{\text{эф}E}} \exp\left[\frac{-(\Delta h_E - \Delta h_S)}{RT}\right].\tag{3}$$

Мольная доля растворенного вещества в экстракте

$$x_E = \frac{\gamma_{\text{эф}S}}{\gamma_{\text{эф}E}} \exp \left[\frac{-(\Delta h_E - \Delta h_S)}{RT} \right] x_S. \quad (4)$$

Процесс газожидкостной абсорбции, по сути, аналогичен жидкостной экстракции: сорбируемое вещество распределяется при равновесии между фазами пара (газа) и раствора при абсорбции. Для газовой фазы в данном случае необходим дополнительный учет изменения энтальпии при испарении (Δh_V — изменение мольной энтальпии при испарении). Поскольку мольная доля вещества в паровой фазе равна отношению парциального давления к давлению насыщенного пара, то:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\gamma_{\text{эф}S}}{\gamma_{\text{эф}E}} \exp \left[\frac{-(\Delta h_E + x_E \Delta h_V - \Delta h_S)}{RT} \right] x_S. \quad (5)$$

Уравнение (5) отличается от уравнения Рауля множителем в правой части, который подобен коэффициенту активности растворенного вещества в растворе (γ_S): $\gamma_S = (\gamma_{\text{эф}S}/\gamma_{\text{эф}E}) \times \exp[-(\Delta h_E + x_E \Delta h_V - \Delta h_S)/RT]$. Экспоненциальный множитель в уравнении (5) учитывает межмолекулярное взаимодействие в регулярном или реальном растворе и, возможно, его вклад в величину коэффициента активности. Для идеальной системы тепловые эффекты равны нулю и $\gamma_{\text{эф}S}/\gamma_{\text{эф}E} = 1$ и, как следствие, уравнение (5) превращается в уравнение Рауля, коэффициент распределения при экстракции равен единице, как в законе Нернста.

В данной работе расчет величины p/p_0 паров воды над раствором воды в серной кислоте по величинам изменения парциальных мольных энтальпий при растворении воды ($\Delta h_S = f(x_S)$) использовался для экспериментальной проверки уравнений (3)–(5). Выбор системы серная кислота — вода обусловлен тем, что: 1) данные по интегральным теплотам растворения в системе серная кислота — вода [5, 6] используются в качестве классических примеров процесса растворения с тепловым эффектом; 2) кривая сорбции воды целлюлозой весьма подобна кривой сорбции воды фосфорной и серной кислотами [1]; 3) ввиду практической нелетучести серной кислоты при 291–298 К растворы воды в серной кислоте могут рассматриваться в качестве модели полимера, абсорбирующего воду.

Принимая $\gamma_{\text{эф}S}/\gamma_{\text{эф}E} \approx 1$ и $\Delta h_E + x_E \Delta h_V \ll \Delta h_S$, получаем для давления паров воды над раствором воды в серной кислоте при 291–298 К:

$$\frac{p}{p_0} = \exp \left[\frac{\Delta h_S}{RT} \right] x_S. \quad (6)$$

Для определения величины Δh_S при растворении по зависимости изменения интегральной энтальпии растворения m молей воды в 1 моль серной кислоты ($\Delta H = f(m)$) определялись величины частной производной $\Delta h_S = \partial(\Delta H)/\partial m$ при постоянстве числа молей серной кислоты, температуры и давления. Дифференцирование эмпирической формулы Томсена [7] для растворов воды в серной кислоте при 291 К приводит к величине Δh_S :

$$\Delta h_S = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial m} = -\frac{134,4123}{(m + 1,7983)^2} \text{ кДж/моль } \text{H}_2\text{O}. \quad (7)$$

Данные [7, с. 617, 629] по зависимости интегральной энтальпии растворения воды в серной кислоте при 291 К описываются эмпирическим уравнением (коэффициент корреля-

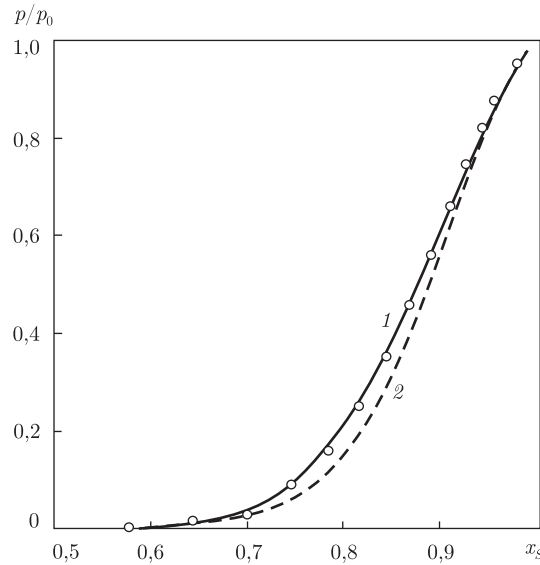


Рис. 1. Давление паров воды над раствором воды в серной кислоте в зависимости от мольной доли воды. Кривые 1 и 2 — Δh_S , по уравнениям (8) и (7) соответственно; сферы — эксперимент при 293 К [7, с. 333–334]

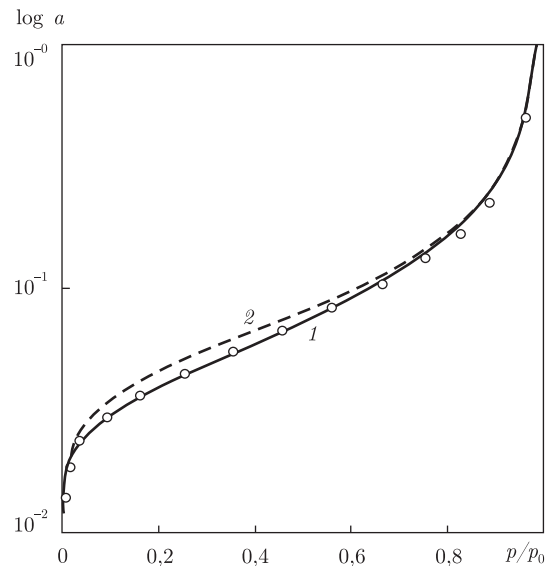


Рис. 2. Сорбция паров воды серной кислотой: a — количество грамм-молей воды на 1 грамм серной кислоты. Кривые 1 и 2 — Δh_S , по уравнениям (8) и (7) соответственно; сферы — эксперимент при 293 К [7, с. 333–334]

ции 0,996), которое после дифференцирования имеет следующий вид:

$$\Delta h_S = \frac{\partial(\Delta H)}{\partial m} = \frac{1}{m}(-22,461 + 8,386 \ln m - 1,0336 \ln^2 m + 0,0362 \ln^3 m). \quad (8)$$

На рис. 1 приведены величины p/p_0 паров воды над растворами воды в серной кислоте при 291 К, рассчитанные по уравнению (6). Результаты расчета величин $p/p_0 = f(x_S)$ позволяют перейти к изотерме сорбции воды серной кислотой во всем интервале составов в традиционных координатах, используемых при сорбционных исследованиях (рис. 2).

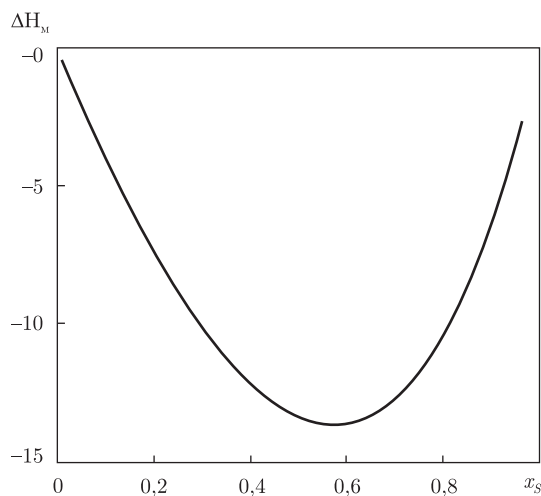


Рис. 3. Зависимость интегральной энтальпии растворения в расчете на моль смеси серная кислота — вода (по S. Glasstone, кДж/моль) от мольной доли воды

Для раствора воды в серной кислоте априори нет капилляров с каким-то распределением по размерам. С позиций термодинамики, наличие участка так называемой капиллярной конденсации для сорбции воды серной кислотой объясняется наличием концентрационной зависимости изменения парциальной мольной энтальпии при растворении. С позиций механизма процесса, появление участка “капиллярной конденсации” обусловлено переходом от раствора воды в серной кислоте с наличием гидратов молекул серной кислоты к раствору серной кислоты в воде с образованием сольватов другого состава и структуры. Подобное качественное изменение характера раствора иллюстрирует зависимость изменения интегральной энтальпии растворения воды в серной кислоте в расчете на моль смеси как функции мольной доли воды в растворе (рис. 3).

Таким образом, предлагаемый в работе расчет сорбции в низкомолекулярных системах с использованием величины изменения парциальной мольной энтальпии при растворении позволяет описать всю изотерму абсорбции, включая участок “капиллярной конденсации”.

1. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. – Москва: Химия, 1976. – 232 с.
2. Романкевич О. В. Изотерма абсорбции при образовании сольватов сорбат – полимер // Доп. НАН України. – 2006. – № 4. – С. 148–151.
3. Романкевич О. В. Уравнение абсорбции паров низкомолекулярных веществ их растворами // Там само. – 2007. – № 1. – С. 152–156.
4. Романкевич О. В. Абсорбция паров низкомолекулярных веществ набухающими аморфными полимерами // Современные волокнистые материалы, перспективы получения и использования. – С.-Петербург: С.-Петербург. гос. ун-т технол. и дизайна, 2007. – С. 89–93.
5. Ott J. V. B., Voerio-Goates J. Chemical Thermodynamics: Principles and Application. – Amsterdam: Elsevier, 2000. – 664 p.
6. Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – Москва: Высш. шк., 1982. – 320 с.
7. Справочник химика. Т. 3. – Москва; Ленинград: Химия, 1965. – 1008 с.

Киевский национальный университет
технологий и дизайна

Поступило в редакцию 06.04.2009

Ya. O. Romankevich, O. A. Garanina, O. V. Romankevich

Isotherm of absorption of vapors by solutions

The calculation of the absorption in low-molecular systems with the use of a change of the partial molar enthalpy at the dissolution allows one to describe the whole isotherm of absorption, including a part of capillary condensation.