

УДК 541.183.5

ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СОРБЦИИ

Толмачев А. М.

Обсуждены термодинамические теории сорбции индивидуальных веществ и смесей на сорбентах различной природы из паровой (газовой) и жидкой фаз. Наиболее подробно проанализированы стехиометрическая теория сорбции и осмотическая теория, основанная на модели вакансионного раствора, а также последние достижения теории объемного заполнения микропор. Рассмотрены: проблема обоснования модели и выбора компонентов сорбционного раствора, методы расчета соответствующих коэффициентов активности, термодинамическая согласованность данных по адсорбции из паровой и жидкой фаз, возможность предрасчета равновесных характеристик адсорбции по минимальному экспериментальному материалу. Капиллярные явления проанализированы с точки зрения получения максимальной информации о пористой структуре адсорбентов.

Библиография — 80 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	769
II. Модель сорбционного раствора	771
III. Стехиометрическая теория адсорбции	776
IV. Осмотическая теория адсорбции	779
V. Адсорбция и энергетическая неоднородность сорбционных центров сорбента	
VI. О возможности расчета равновесных характеристик сорбции на основе минимального экспериментального материала	782
VII. Капиллярные явления и информация о пористой структуре адсорбентов	787

I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие учения об адсорбции и, в частности, термодинамической теории адсорбции обусловлено непрерывно расширяющимся применением сорбционных процессов в современной технологии. Организация таких процессов и их оптимизация, синтез адсорбентов с необходимой селективностью к конкретным компонентам смеси, а также выяснение механизма многих адсорбционно-каталитических процессов требуют всестороннего развития теоретических исследований в области адсорбции.

Одна из важнейших задач теории — разработка методов расчета равновесных характеристик адсорбции в одно- и многокомпонентных системах, поскольку экспериментальный поиск высокоселективных адсорбционных систем, являющихся основой повышения эффективности и эконо-

мичности сорбционных процессов, представляет собой весьма трудоемкую и трудно выполнимую практически задачу вследствие огромного разнообразия смесей веществ, подлежащих улавливанию, очистке или разделению. В принципе такая задача может быть решена методами молекулярно-статистической термодинамики.

Рассмотрению вопросов межмолекулярных взаимодействий в сорбционных системах, изучению физических и физико-химических свойств адсорбентов и адсорбированных молекул с привлечением современных физических методов исследования посвящено значительное число экспериментальных и теоретических работ. Однако сложность проблемы не позволяет рассчитывать на быстрый прогресс на этом пути. Значительно большие успехи достигнуты в направлении развития строгой феноменологической теории термодинамики адсорбции и ее сочетания с некоторыми эмпирическими закономерностями или нетермодинамическими допущениями, вытекающими из простейших приближенных моделей сорбционных систем.

В предлагаемом обзоре рассматриваются последние достижения исследований именно в этом направлении. Автор не ставил перед собой задачи полного обзора литературы по выбранной теме, а сделал попытку изложить современное состояние термодинамической теории адсорбции с привлечением необходимого литературного материала.

В дополнение к общепринятым в настоящем обзоре (если специально не оговорено в тексте) приняты следующие обозначения:

n_i , c_i , x_i , γ_i — число молей, концентрация (моль/л), молярная доля и коэффициенты активности компонентов объемной фазы (если обсуждаются одновременно парообразная и жидкая объемные фазы, то соответствующие величины для жидкого раствора отмечаются надстрочным индексом \sim , например, \bar{c}_i , и т. д.);

\bar{n}_i , \bar{c}_i , \bar{x}_i , θ_i , γ_i , ϕ_i — число молей, концентрация (моль/кг), молярная доля, степень заполнения, коэффициенты активности, полные химические потенциалы компонентов сорбционного раствора (индекс R обозначает адсорбент, например, \bar{c}_R — концентрация адсорбента); c_{is} , γ_{is} , \bar{c}_{oi} , \bar{c}_{oi} — концентрации (моль/л) и коэффициент активности насыщенного пара и жидкого чистого компонента и концентрация (моль/кг) сорбционного раствора, предельно насыщенного данным компонентом; s_i , s_R , s_i — молярные объемы или площади компонентов сорбционного раствора;

σ — поверхностное натяжение или внутреннее давление;

W , W_0 — поверхность (объем) и удельная поверхность (объем) макро- (микро-) пористых сорбентов;

\bar{v}_{oi} — молярный объем жидкого адсорбата при данной температуре;

K_i , \bar{K}_i — коэффициент равновесия и термодинамическая константа равновесия адсорбции для i -того компонента;

α , K , \bar{K} — коэффициенты разделения, равновесия и термодинамическая константа равновесия адсорбции бинарной смеси веществ;

g_i — осмотический коэффициент компонента сорбционного раствора;

β_i , β , $\beta_{i(af)}$ — стехиометрические коэффициенты индивидуальной и обменной адсорбции и коэффициент аффинности в теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ);

α_i — коэффициент термического расширения компонентов сорбционного раствора в ТОЗМ;

E_0 — характеристическая свободная энергия адсорбции стандартного пара в ТОЗМ;

r — эквивалентный радиус мезопор;

t , t_e — средняя статистическая толщина адсорбционного слоя в мезопорах без и с учетом влияния сорбционного поля сорбента;

ω — параметр уравнения Толмана.

II. МОДЕЛЬ СОРБЦИОННОГО РАСТВОРА

Известны два метода термодинамического рассмотрения адсорбционных систем: метод избытков Гиббса [1] и метод слоя конечной толщины или, точнее, метод полного содержания [2]. В методе Гиббса игнорируется реальное строение адсорбционной фазы. Поэтому термодинамические функции, рассматриваемые на основе определяемых экспериментально избыточных величин адсорбции, характеризуют сорбционную систему в целом и не дают возможности анализировать распределение адсорбентов между объемной и сорбционной фазами и термодинамические свойства последней. В связи с этим современные теории адсорбции развиваются главным образом в рамках метода слоя конечной толщины.

При термодинамическом анализе сорбционных систем часто различали адсорбцию в поверхностном слое (макропористые сорбенты) и в объеме микропор (микропористые сорбенты). Критический анализ такого подхода сделан в работе [3], авторы которой ввели новую функцию Φ и с ее помощью предложили описывать оба процесса на едином термодинамическом языке. Как недавно показано автором данного обзора [4], имеется глубокая аналогия в свойствах сорбционных фаз обоих типов [3, 4], принципиально отличающихся от обычных объемных фаз: давление в плоскости поверхностного слоя и по крайней мере в некоторых направлениях в объемной сорбционной фазе отличается от общего давления (P) в системе. Поэтому в обоих случаях [1, 4, 5] фундаментальные уравнения должны содержать член σdW , учитывающий дополнительную работу образования поверхностного слоя (σ — поверхностное натяжение, W — площадь поверхности) или «объемной» сорбционной фазы в микропорах (σ — внутреннее давление, W — объем сорбционной фазы):

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \bar{\mu}_i d\bar{n}_i + \sigma dW, \quad (1)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i \bar{\mu}_i d\bar{n}_i + \sigma dW \quad (2)$$

и соответственно

$$-SdT + VdP + \sum_i n_i d\bar{\mu}_i + Wd\sigma = 0. \quad (3)$$

Полные химические потенциалы компонентов сорбционного раствора в соответствии с [1, 5] должны быть представлены в виде:

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0(T, P) + RT \ln \bar{c}_i \bar{\gamma}_i - \int_0^\sigma s_i d\sigma = \bar{\mu}_i - s_i \sigma, \quad (4)$$

$$\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^0(T, P) + RT \ln \bar{x}_i \bar{\gamma}_{ix} - \int_0^\sigma s_i d\sigma = \bar{\mu}_i - s_i \sigma. \quad (5)$$

Мольные площадки или объемы (s_i) компонентов сорбционного раствора в общем случае могут зависеть от его состава. Однако поскольку такая зависимость выражена, как правило, весьма слабо, а вид соответствующей функции неизвестен, можно, не нарушая термодинамической строгости рассмотрения, принять модель жесткого сорбционного раствора, т. е. $s_i = \text{const}$. Возможные отклонения от принятой модели полностью учитываются соответствующими коэффициентами активности. При таком общепринятом в настоящее время подходе возможен переход к пра-

вым частям уравнений (4), (5). Отметим, что при расчетах $\bar{\gamma}_i$, $\bar{\gamma}_{ix}$ применяют обычно отсчетные (стандартные) состояния, различающиеся в \bar{c}_{0i} раз

$$\bar{\gamma}_i, \bar{\gamma}_{ix} \rightarrow 1 \text{ при } \bar{c}_i \rightarrow \bar{c}_{0i}, \text{ т. е. } \bar{x}_i \rightarrow 1, \quad (6)$$

в то время как $\bar{\gamma}_{ix} = \bar{\gamma}_i \bar{c}_0$ (\bar{c}_0 — суммарная концентрация раствора), что приводит к формальному различию численных значений стандартных частей химических потенциалов и рассчитываемых на их основе стандартных термодинамических функций [6—8].

Второй важной особенностью сорбционной фазы является вытекающая из модели слоя конечной толщины ограниченность ее размеров. Таким образом, сорбционный раствор представляет собой фазу ограниченной емкости по отношению к сумме всех компонентов системы. Поскольку при контакте двух фаз область неоднородности распространяется, строго говоря, на весь их объем [5], центральной проблемой метода полного содержания является термодинамически корректный выбор размеров (толщины — при адсорбции на макропористых сорбентах, и объема — в случае сорбции в микропорах) сорбционной фазы.

При сорбции газов или паров избыточные величины адсорбции практически совпадают с величинами полного содержания компонентов в сорбционной фазе. Поэтому модель фазы может быть выбрана достаточно строго на основании изотермы адсорбции и физически обоснованных данных об эффективных размерах адсорбированных молекул (монослой — при сорбции газов на макропористых сорбентах, объем микропор — при сорбции газов и паров в микропорах). Сорбция паров в макропорах осложняется процессами полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации и требует специального термодинамического анализа.

Значительно сложнее обстоит дело при сорбции жидких растворов, так как в этом случае по экспериментальным данным удается надежно рассчитывать лишь минимальную емкость сорбционной фазы [5, 9], которая не может служить основой для корректного выбора размеров фазы [9, 10]. Интересный метод термодинамически корректного выбора модели сорбционной фазы для последнего случая предложил Ларионов [9].

1. Экспериментально определяется емкость монослоя $\bar{c}_{i(m)}$ или объема микропор $\bar{c}_{i(w)}$. Критический анализ методов определения $\bar{c}_{i(m)}$, $\bar{c}_{i(w)}$ при сорбции паров и жидких растворов, предложенных различными авторами, показал [9, 10], что наиболее надежные результаты получаются при сопоставлении данных по сорбции паров индивидуальных веществ и соответствующих бинарных жидких растворов.

2. Размеры сорбционной фазы задаются путем умножения полученных величин $\bar{c}_{i(m)}$, $\bar{c}_{i(w)}$ на произвольно выбранный множитель k .

3. По экспериментальной изотерме избыточной сорбции бинарного жидкого раствора по методам Гиббса и полного содержания рассчитывают изменения σ или термодинамических функций смачивания при переходе от сорбента, смоченного одним из компонентов, к раствору состава \bar{x}_1 . Метод Гиббса, свободный от каких-либо модельных допущений, дает истинные значения изменения термодинамических функций сорбционной системы. При расчете по методу полного содержания соответствующие величины зависят от выбранной модели, т. е. от значений k . Варьируя k так, чтобы результаты расчетов по обоим методам совпадали, выбирают термодинамически допустимую модель сорбционного раствора.

Выполненный Ларионовым [9, 11, 12] анализ большого числа сорбционных систем описанным методом показал, что в случае микропористых сорбентов объем сорбционной фазы хорошо аппроксимируется объемом микропор, а в случае макропористых сорбентов — монослоем и в ряде случаев двумя-тремя слоями. Таким образом, и при сорбции из жидких растворов модель жесткого слоя конечной толщины получила термодинамическое обоснование.

При формировании модели сорбционной фазы весьма важен вопрос о выборе компонентов сорбционного раствора [3, 4, 6, 13—17]. Задача состоит в том, чтобы в рамках, допускаемых термодинамикой, осуществить выбор компонентов сорбционного раствора, обеспечивающий наиболее простой путь получения необходимых термодинамических соотношений в различных (одно- и многокомпонентных) сорбционных системах.

Если в качестве компонентов сорбционного раствора выбирают все вещества, присутствующие в объемной фазе (A, B, \dots), и сорбент не рассматривается в явном виде как компонент сорбционного раствора, то его роль сводится к созданию адсорбционного силового поля. В этом случае условия равновесия в закрытой системе имеют вид ($P, T = \text{const}$):

$$\bar{\varphi}_i = \mu_i. \quad (7)$$

Такой выбор компонентов термодинамически корректен, но не всегда удобен. Например, из (5) и (7) получается уравнение изотермы адсорбции данного адсорбата

$$\bar{c}_i \bar{\gamma}_i = c_i \gamma_i \exp [(\mu_i^0 - \bar{\mu}_i^0 + s_i \sigma) / RT], \quad (8)$$

содержащее не измеряемую экспериментальную величину σ . Конечно, совместное решение уравнения (8) с адсорбционным уравнением Гиббса, записанным для слоя конечной толщины

$$\sigma = - \frac{RT}{W_0} \int_0^{c_i} \sum_i \bar{c}_i d \ln c_i \gamma_i, \quad (9)$$

позволяет исключить σ в (8) и получить в общем виде уравнение изотермы адсорбции. Однако на этом пути возникают математические трудности, связанные со сложной зависимостью σ от состава многокомпонентного сорбционного раствора с молекулами неодинаковых размеров и с отсутствием аналитической зависимости $\bar{c}_i = f(c_i \gamma_i)$.

Определенные осложнения возникают и при анализе систем с ярко выраженной хемосорбцией, так как в этом случае трудно говорить о химической идентичности компонента в двух равновесных фазах. Необходимо отметить, что часто принимаемое в этом случае дополнительное условие «инертности» адсорбента, т. е. $\bar{\varphi}_R = \text{const}$, термодинамически не корректно, что следует из (4) и (5), так как σ изменяется при сорбции. Ошибки, вытекающие из такого допущения, проанализированы, например, в работе [14].

В развитой автором данного обзора термодинамической теории стехиометрической сорбции (СТА) [4, 6, 13, 18—22] в качестве компонентов сорбционной фазы выбраны комплексы адсорбатов с сорбционными центрами и свободные сорбционные центры сорбента (AR_{s_A/s_R} , BR_{s_B/s_R} , R), вся масса которого условно разделена на некоторое число молей (\bar{n}_R) и с каждым молем компонентов соотносится определенная мольная поверхность или объем (s_i, s_R), причем для $W = \text{const}$:

$$s_i = W / \bar{n}_{0i} = W_0 / \bar{c}_{0i}, \quad s_R = W / \bar{n}_{0R} = W_0 / \bar{c}_{0R}, \quad (10)$$

и так как сорбционный раствор всегда насыщен суммой компонентов, то:

$$\sum_i s_i \bar{n}_i + s_R \bar{n}_R = W, \quad (11)$$

$$\sum_i s_i d \bar{n}_i + s_R d \bar{n}_R = 0. \quad (12)$$

(Поскольку величина \bar{c}_{0R} неизвестна, соотношения (10) не позволяют рассчитывать численное значение s_R .)

Такой выбор компонентов допускает физически очевидную возможность занятия молекулой некоторого числа сорбционных центров, рассматривает в явном виде адсорбент как компонент системы и также является термодинамически строгим, независимо от величины энергии взаимодействия адсорбат—адсорбент, которая может быть близка к энергии химической связи при хемосорбции или слабого дисперсионного взаимодействия при адсорбции инертных газов на поверхности графитированной сажи и т. п. При этом обеспечивается достаточно простое термодинамическое описание адсорбционных равновесий в различных сорбционных системах (с локализованной или нелокализованной физической адсорбцией или хемосорбцией) при одно- и многокомпонентной сорбции молекул различных размеров из любых объемных фаз.

Необходимо подчеркнуть, что уравнения (11), (12) выполняются при условии, что все сорбционные центры равнодоступны для молекул адсорбатов, т. е. молекулярно-ситовые эффекты не проявляются. Если же, например, при двухкомпонентной адсорбции для молекул А доступен сорбционный объем W_A , а для молекул В объем W_B , причем $W_B > W_A$, то (11), (12) относится только к объему W_A и, кроме того, аналогичные соотношения записываются для адсорбции компонента В в объеме $W_B - W_A$ [18, 21].

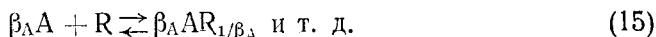
Совместное решение (2) ($P, T = \text{const}$) с (12) приводит к исходным уравнениям СТА [4, 6, 13]:

$$(\bar{\varphi}_A - \mu_A)/s_A = (\bar{\varphi}_B - \mu_B)/s_B = \dots = \bar{\varphi}_R/s_R, \quad (13)$$

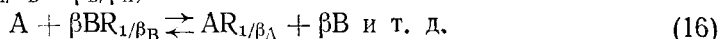
или с учетом (5)

$$(\bar{\mu}_A - \mu_A)/s_A = (\bar{\mu}_B - \mu_B)/s_B = \dots = \bar{\mu}_R/s_R. \quad (14)$$

Таким образом, выбор компонентов сорбционного раствора, принятый в СТА, позволяет рассматривать адсорбционные процессы, как квазихимические реакции присоединения ($\beta_i = s_R/s_i$)



или обмена ($\beta = s_A/s_B = \beta_B/\beta_A$)



и, следовательно, дает возможность применять для термодинамического описания таких процессов хорошо разработанный аппарат химической термодинамики. С другой стороны, свойства сорбционных растворов можно анализировать с привлечением последних достижений теории растворов с частицами неодинаковых размеров.

В развитой Берингом, Серпинским и сотр. осмотической теории адсорбции (ОТА) [15—17] в качестве компонентов сорбционного раствора выбираются молекулы адсорбатов и ваканси, которые отождествляются с элементами пустого пространства сорбционного объема микропор или поверхностного слоя конечной толщины. Такой выбор компонентов во многом аналогичен первому варианту, однако равновесные фазы фор-

мально как минимум двухкомпонентны, что позволило авторам указанной теории успешно применить аппарат осмотической теории растворов к анализу однокомпонентной адсорбции. Поскольку в принятой модели допускается, что при сорбции индивидуальных веществ $s_i = s_* = W_0 / c'_{i, \text{макс}}$ (s_* — мольный объем вакансий), то при переходе к многокомпонентной адсорбции $s_* \neq \text{const}$ и вместо (12) при $W = \text{const}$ имеем:

$$\sum_i s_i d\bar{n}_i + s_* d\bar{n}_* + \bar{n}_* ds_* = 0, \quad (17)$$

причем вариации ds_* оказываются неоднозначной функцией состава сорбционного раствора. Это обстоятельство требует применения специальных приемов при термодинамическом анализе таких систем.

Заметим также, что в случае однокомпонентной адсорбции ограничение модели условием $s_i = s_*$ может приводить к искажению реальной физической картины раствора, так как в соответствии с общей статистической теорией бинарных растворов для $\bar{\gamma}_i$ может быть записано [6]:

$$RT \ln \bar{\gamma}_i = RT \bar{c}'_R (s_R - s_i) + (\bar{c}'_R)^2 s_R (s_R s_i)^{1/2} \Delta U_{i-R} \quad (18)$$

(здесь \bar{c}'_R , моль/л; индекс R аналогичен *), и любое отклонение от идеальности (т. е. $\bar{\gamma}_i$ от единицы) приходится связывать с изменением межмолекулярных взаимодействий в растворе ΔU_{i-R} , в то время как оно может быть следствием только реального различия размеров молекул компонентов раствора при $\Delta U_{i-R} = 0$. Для формального термодинамического анализа последнее обстоятельство, конечно, совершенно несущественно.

Важнейшей особенностью рассматриваемой модели является то, что вакансионные растворы находятся в состоянии осмотического равновесия, т. е. химический потенциал растворителя (вакансий) в сорбционной фазе равен химическому потенциалу чистого растворителя (вакансий в вакууме). Поэтому с учетом (5) имеем [15, 16]:

$$\mu_* = \bar{\mu}_*^0(T, P) + RT \ln \bar{x}_* \bar{\gamma}_* - s_* \sigma = \mu_*^0(T, P). \quad (19)$$

Поскольку $\bar{\mu}_*^0 = \mu_*^0$, $\bar{x}_* = \bar{c}_*/\bar{c}_{i, \text{макс}} = \bar{\theta}_* = 1 - \bar{\theta}_i$, то из (19) и (10) следует для однокомпонентной адсорбции:

$$\sigma W_0 = \bar{c}_{i, \text{макс}} RT \ln [(1 - \bar{\theta}_i) \bar{\gamma}_*]. \quad (20)$$

Преимущество вакансионной модели ОТА заключается не только в возможности распространения на сорбционную фазу достижений теории объемных растворов, но и в том, что эта модель позволяет получить общее уравнение изотермы адсорбции достаточно простым путем (без интегрирования адсорбционного уравнения Гиббса) на основе совместного решения уравнения (20) и уравнения (7), причем последнее записывается для адсорбата А [17]:

$$\mu_A^0 + RT \ln c_A \gamma_A = \bar{\mu}_A^0 + RT \ln \bar{x}_A \bar{\gamma}_A - s_A \sigma. \quad (21)$$

Заметим, что при сорбции химический потенциал сорбента изменяется, а $\bar{\mu}_*$ в соответствии с (19) сохраняет постоянное значение при всех $\bar{\theta}_i$. Поэтому вакансии не могут рассматриваться как формальный аналог адсорбента, который, таким образом, в рамках ОТА, не является компонентом сорбционного раствора.

Заканчивая рассмотрение вопросов, связанных с моделью сорбционного раствора, следует уточнить определение предельной величины адсорбции.

Если величины \bar{c}_{oi} находятся как параметры уравнений изотерм адсорбции экстраполяцией последних в линейных координатах к $c_i \rightarrow \infty$ (газы) или к $c_i = c_{is}$ (концентрации насыщенного пара), то они лишь приближенно характеризуют предельную величину адсорбции при заданных условиях, так как соответствующие уравнения не выполняются при $\bar{\theta}_i \rightarrow 1$. Поэтому их, по-видимому, следует называть кажущимися величинами предельной адсорбции в отличие от истинных значений (\bar{c}'_{oi}), находимых прямыми физическими измерениями (например, при $c_i = c_{is}$). Последние величины особенно важны при исследовании физических свойств сорбционных растворов. В случае нелокализованной адсорбции величины \bar{c}_{oi} , \bar{c}'_{oi} , очевидно, являются функцией температуры.

Авторы осмотической теории растворов [14—17] предлагают рассматривать предельную величину адсорбции газа, пара или жидкости как максимально достижимое значение адсорбции при плотнейшей упаковке в сорбционном объеме максимально возможного числа молекул сорбата:

$$\bar{c}_{i, \max} = W_0 / \bar{v}_{i, \min}. \quad (22)$$

Очевидным недостатком введения $\bar{c}_{i, \max}$ является невозможность нахождения этой величины из адсорбционных измерений. Однако эта трудность успешно преодолена авторами [17], предложившими определять молярный объем предельно сжатого вещества $\bar{v}_{i, \max}$ на основе параметра σ_∞ — потенциала межмолекулярного взаимодействия.

Очевидное преимущество использования максимальных величин адсорбции — их независимость от температуры, однако сложность и известная неопределенность оценки значений $\bar{c}_{i, \max}$ по (22), а также ряд других вопросов требуют дальнейшего обсуждения целесообразности использования $\bar{c}_{i, \max}$ при анализе обычно изучаемых адсорбционных равновесий. Конечно, строгость термодинамического анализа не зависит от того, построена ли модель сорбционного раствора с использованием величин \bar{c}_{oi} или $\bar{c}_{i, \max}$.

Ниже мы кратко рассмотрим развитые в последние годы термодинамические теории сорбции, основанные на различных моделях сорбционного раствора.

III. СТЕХИОМЕТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ АДСОРБЦИИ

1. Адсорбция индивидуальных веществ

Из уравнений (13) или (14) с учетом (4) легко получить общее уравнение изотермы однокомпонентной адсорбции [6, 22]:

$$\bar{K}_A = \beta_A (\bar{c}_A \gamma_A)^{\beta_A} / (c_A \gamma_A)^{\beta_A} (\bar{c}_{oA} - \bar{c}_A) \quad \bar{\gamma}_R = \bar{K}_A \bar{\gamma}_A^{-\beta_A} / \bar{\gamma}_R. \quad (23)$$

Учитывая, что $d\bar{c}_A = -\beta_A d\bar{c}_R$, уравнение (3) можно представить в виде ($P, T = \text{const}$):

$$\bar{c}_A d \ln \bar{\gamma}_A + \bar{c}_R d \ln \bar{\gamma}_R + (1 - 1/\beta_A) d \bar{c}_A = 0 \quad (24)$$

и исключить из (23) $\bar{\gamma}_R$:

$$\left(\frac{\bar{K}_A}{\beta_A \bar{c}_{oA}^{\beta_A - 1}} \right)^{1/\beta_A} = \bar{K}'_A = \frac{\bar{c}_A \bar{\gamma}_A}{c_A \gamma_A (\bar{c}_{oA} - \bar{c}_A)} \exp \left[\int_0^{\bar{c}_A} \left(\frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_{oA} - \bar{c}_A} \right) d \ln \bar{\gamma}_A \right]. \quad (25)$$

Из общих уравнений (23), (25) легко могут быть получены частные формулы, соответствующие конкретным видам зависимости $\bar{\gamma}_i = f(\bar{c}_i)$.

которые выбираются на основе различных теорий растворов, например, уравнения Хилла, Фаулера — Гуггенгейма и т. п. [22]. Наибольший интерес представляют три случая.

1. При идеальной адсорбции ($\gamma_A, \bar{\gamma}_A, \bar{\gamma}_R = 1$ и, следовательно, $\beta_A = 1$) уравнения (23) и (25) переходят в уравнение Лэнгмюра.

2. Если сорбционный раствор образован из невзаимодействующих ($\Delta U_{i-j} = 0$ (18)) частиц разных размеров, то

$$\bar{\gamma}_A = \exp \left[\frac{\bar{c}_R (s_R - s_A)}{W_0} \right] = \exp \left[\frac{\beta_A - 1}{\beta_A \bar{c}_{0A}} (\bar{c}_{0A} - \bar{c}_A) \right], \quad (26)$$

и (25) сводится к уравнению

$$\bar{K}_A'' = \bar{K}_A \exp \left[\frac{\beta_A - 1}{\beta_A} \right] / \beta_A = \bar{c}_A^{\beta_A} / (c_A \gamma_A)^{\beta_A} (\bar{c}_{0A} - \bar{c}_A), \quad (27)$$

представляя которое (при $\gamma_A = 1$) в линейных координатах, можно определить β_A .

В работе [19] уравнение (27) использовано для обработки литературных данных, считавшихся хорошо соответствующими изотерме Лэнгмюра. Оказалось, что величины β_A заметно отклоняются от единицы, и уравнение (27) значительно лучше описывает экспериментальные данные. При этом в строгом соответствии с (10) величины $\beta_A : \beta_B : \beta_i$ относились как $\bar{c}_{0A} : \bar{c}_{0B} : \bar{c}_{0i}$, что является безусловным подтверждением справедливости основных положений СТА и позволяет рассчитывать β_i из соотношений

$$\beta_i = \beta_j \bar{c}_{0i} / \bar{c}_{0j}. \quad (28)$$

В тех случаях, когда на данном сорбенте не удастся подобрать адсорбат, для которого строго выполнялось бы уравнение (27), величина β_j для какого-либо адсорбата оценивается по (27) приближенно, а все другие β_i находятся по (28).

3. Как отмечено в [15], при сорбции различных адсорбатов на микропористых сорбентах в большом числе случаев зависимости $\bar{\gamma}_i = f(\bar{c}_i)$ могут быть представлены в виде:

$$\bar{\gamma}_A = \bar{c}_A^{g_A - 1}, \quad \bar{\gamma}_R = \bar{c}_R^{g_R - 1}, \quad (29)$$

причем при $0 < \bar{c}_i < \bar{c}_{0i}$ — величины g_A, g_R сохраняют постоянные значения, а при $\bar{c}_i \rightarrow \bar{c}_{0i}$ значение $g_i \rightarrow 1$. Подстановка (29) в (25) приводит к уравнению Кисарова [22] (из (24) следует, что $g_R = \beta_A g_A$):

$$\bar{c}_A = (\bar{K}_A / \beta_A)^{1/g_R} \bar{c}_{0A} \bar{c}_A^{1/g_A} / [1 + (K_A / \beta_A)^{1/g_R} \bar{c}_A^{1/g_A}], \quad (30)$$

а после замены \bar{c}_{0A} на $\bar{c}_{A, \max}$ — к соответствующему уравнению осмотической теории адсорбции [15]. При этом в отличие от вывода, данного в [15], уравнение (30) соответствует и более общему случаю сорбционного раствора с компонентами неодинаковых объемов ($\beta_A \neq 1$).

Если применение частных форм уравнения (25) к конкретным экспериментальным результатам оказывается неудовлетворительным, то для использования (23) или (25) необходимо, помимо определения β_i по (27) или (28), рассчитать по экспериментальным данным значения $\bar{\gamma}_i(\bar{c}_i)$ и \bar{K}_i . Эта задача решена в работе [8] на основе совместного решения (23) и (24) при использовании стандартных состояний (6).

При наличии данных о температурной зависимости адсорбции в относительно небольших интервалах температур, когда можно считать β_i независимым от T , полная термодинамическая информация о сорбцион-

ной системе может быть получена на основе известных уравнений химической термодинамики. В этом случае несомненное преимущество имеет замена в (10) и последующих уравнениях \bar{c}_{0i} на $\bar{c}_{i, \text{макс}}$, что приводит к строгой независимости β_i от температуры.

2. Адсорбция смесей веществ

Для простоты изложения рассмотрим адсорбцию бинарных смесей веществ. В этом случае из (13) или (14) и (4) получаются общие уравнения изотерм адсорбции в виде [6, 22]:

$$\bar{K} = \frac{\bar{c}_A \bar{\gamma}_A (c_B \bar{\gamma}_B)^\beta}{c_A \bar{\gamma}_A (\bar{c}_B \bar{\gamma}_B)^\beta} = K \frac{\bar{\gamma}_A \bar{\gamma}_B^\beta}{\bar{\gamma}_A \bar{\gamma}_B^\beta} = K' \frac{\bar{\gamma}_A}{\bar{\gamma}_B^\beta}, \quad (31)$$

$$\bar{K}_A = \frac{(\bar{c}_A \bar{\gamma}_A)^{\beta_A}}{(c_A \bar{\gamma}_A)^{\beta_A} (\bar{c}_{0A}/\beta_A - \bar{c}_A/\beta_A - \bar{c}_B/\beta_B) \bar{\gamma}_R}. \quad (32)$$

При этом β легко определяются в соответствии с (10) и (16)

$$\beta = \bar{c}_{0B}/\bar{c}_{0A}. \quad (33)$$

При наличии молекулярно-ситовых эффектов поступают так, как описано в [18, 21]. Следует подчеркнуть, что (31) выполняется при любых степенях насыщения сорбента суммой адсорбатов $\bar{\theta}_{A+B}$, а также при многокомпонентной адсорбции, и в этом смысле является более общим по сравнению с уравнениями такого же вида, полученными ранее различными авторами при сорбции бинарных жидких растворов, т. е. при $\bar{\theta}_{A+B} = 1$. Для конкретных видов зависимости $\bar{\gamma}_i = f(\bar{c}_i, \bar{c}_j)$ легко получить из (31) или (32) изотермы адсорбции из бинарных смесей, предложенные Фрумкиным, Дамаскиным и др. [22].

В частном случае «невзаимодействующих» ($\Delta U_{i-j} = 0$ в уравнении, аналогичном (18)) частиц разных размеров величины $\bar{\gamma}_i$ в трехкомпонентном сорбционном растворе могут быть представлены по аналогии с (26), и (32) сводится к уравнению

$$\bar{K}'_A = \bar{K}_A e^{\beta_A - 1} = \bar{c}_A^{\beta_A} / (c_A \bar{\gamma}_A)^{\beta_A} (\bar{c}_{0A}/\beta_A - \bar{c}_A/\beta_A - \bar{c}_B/\beta_B), \quad (34)$$

которое может рассматриваться как обобщенное на случай нелокализованной адсорбции молекул разных размеров уравнение Лэнгмюра и переходит в него для сорбции смеси адсорбатов с молекулами одинаковых размеров при $\beta_A = \beta_B = 1$ и $\bar{\gamma}_A = 1$.

Поскольку при бинарной адсорбции $\bar{\gamma}_i = f(\bar{c}_i, \bar{c}_j)$, то расчет $\bar{\gamma}_i$ по экспериментальным данным наиболее просто проводить вдоль сечений $\bar{\theta}_R = \text{const}$. Уравнения, полученные путем, аналогичным описанному выше, для любого $\bar{\theta}_R = \text{const}$ приведены в работе [8]. Все расчеты в [8] проведены по зависимости $\ln K' = f(\bar{\theta}_A)_{\bar{\theta}_R = \text{const}}$ и изотермам индивидуальной адсорбции компонентов. Следует отметить, что величины \bar{K} , очевидно, не зависящие от $\bar{\theta}_R$ при выбранных стандартных условиях (6), могут быть рассчитаны только из индивидуальных изотерм адсорбции, так как в соответствии с (15), (16)

$$\bar{K} = (\bar{K}_A / \bar{K}_B)^{1/\beta_A} \quad (35)$$

или в принципе аналогичным способом [20].

Поскольку в отличие от β_A величина β практически не зависит от температуры [18], то температурная зависимость \bar{K} или K может быть ис-

пользована для получения полной термодинамической информации о соответствующих сорбционных системах на основе аппарата химической термодинамики.

IV. ОСМОТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

1. Адсорбция индивидуальных веществ

Использование идеи об осмотическом равновесии [15—17] позволяет легко получить общее уравнение изотермы индивидуальной адсорбции подстановкой выражения для σ из (20) в (21):

$$\bar{K}_A = \bar{c}_A \bar{\gamma}_A / c_A \gamma_A (\bar{c}_{A, \text{макс}} - \bar{c}_A) \bar{\gamma}_*, \quad (36)$$

Сравнение с (23) показывает, что (36) может рассматриваться как частный случай уравнения (23) при $\beta_A = 1$. Это является естественным следствием более общей модели сорбционного раствора, использованной в СТА.

Исключая $\bar{\gamma}_A$ с использованием (24) (при $\beta_A = 1$), можно представить (36) в виде уравнения [17]:

$$c_A \gamma_A = \frac{\bar{\theta}_A}{\bar{K}_A (1 - \bar{\theta}_A)} \exp \left[- \frac{\ln \bar{\gamma}_*}{\bar{\theta}_A} - \int_0^{\bar{\theta}_A} \frac{\ln \bar{\gamma}_*}{\bar{\theta}_A^2} d\bar{\theta}_A \right], \quad (37)$$

которое совпадает с соответствующим уравнением СТА (25), если в (37) перейти от $\bar{\gamma}_*$ к $\bar{\gamma}_A$ и учесть, что $\bar{\gamma}_A$ в (25) и (37) отнесены к различным концентрационным шкалам (см. (6)).

Рассмотрим три частных случая.

1. При идеальной адсорбции $\bar{\gamma}_* = 1$, и (37) переходит в уравнение Лэнгмюра ($\gamma_A = 1$).

2. Если вакансионный раствор является регулярным, то в соответствии с теорией таких растворов $\ln \bar{\gamma}_* = \alpha \bar{\theta}_A^2$ (α — параметр), и (37) переходит в уравнение Фаулера — Гуггенгейма:

$$c_A \gamma_A = \frac{\bar{\theta}_A}{\bar{K}_A (1 - \bar{\theta}_A)} \exp [-2\alpha \bar{\theta}_A]. \quad (38)$$

3. Наиболее широко применяется уравнение, получающееся из (37), как описано выше при использовании соотношений (29) (так как $s_A = s_*$, то $g_* = g_A$) [15, 16]:

$$c_A \gamma_A = \bar{c}_A^{g_*} / \bar{K}_A (\bar{c}_{i, \text{макс}} - \bar{c}_A)^{g_*}, \quad (39)$$

которое, по-видимому, впервые было получено авторами ОТА [15, 16] строгим термодинамическим путем. При адсорбции из идеальной газовой фазы уравнение (39) удобно представить в виде:

$$\ln P_A = \ln P_{A(\bar{\theta}_A=0,5)} + g_A \ln \frac{\bar{\theta}_A}{(1 - \bar{\theta}_A)}, \quad (40)$$

позволяющем определить параметры уравнения из экспериментальной изотермы [15, 16]. Как уже отмечалось, уравнения (30), (39), (40) хорошо описывают индивидуальные изотермы адсорбции многих веществ на микропористых сорбентах.

В качестве интересной и важной области применения ОТА одного вещества укажем на успешное развитие на ее основе термодинамической теории изменения размеров микропористых адсорбентов при сорбции

[14, 23—25]. Справедливо указав на термодинамическую некорректность теории Бангама, основанной на допущении, что $\bar{\varphi}_R = \text{const}$, авторы [23—25] получили достаточно строгие соотношения, описывающие как уменьшение, так и увеличение размеров частиц адсорбентов при сорбции.

2. Адсорбция смесей веществ

Применение ОТА к адсорбции смесей веществ связано с трудностями, вытекающими из принятой модели сорбционного раствора. Так, в простейшем случае бинарной сорбции молярный объем вакансий (см. (17)) изменяется с составом сорбционного раствора [17, 26, 27] следующим образом:

$$s_*(\bar{z}) = s_A \frac{\bar{c}_A}{\bar{c}_A + \bar{c}_B} + s_B \frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_A + \bar{c}_B} = s_A \bar{z}_A + s_B \bar{z}_B. \quad (41)$$

Искомое уравнение изотермы получается на основе совместного решения (20) и (21) [17]. В этом случае уравнение (20) с учетом (41) можно представить для раствора постоянного состава \bar{z}_A в виде [27]:

$$\sigma W_0 = \frac{W_0}{s_A \bar{z}_A + s_B \bar{z}_B} RT \ln \bar{x}_* \bar{\gamma}_* = \bar{c}_*^0(\bar{z}) RT \ln [(1 - \bar{\theta}_A - \bar{\theta}_B) \bar{\gamma}_*], \quad (42)$$

где \bar{c}_*^0 — предельная концентрация вакансий в сорбенте, когда их молярный объем соответствует составу \bar{z}_A .

Подстановка σ из (42) в (21) приводит к уравнению изотермы адсорбции [17], которое может быть записано в виде

$$\bar{K}_A = \bar{c}_A \bar{\gamma}_A \bar{c}_{0A} / c_A \gamma_A [(1 - \bar{\theta}_A - \bar{\theta}_B) \bar{\gamma}_*]^{1/\beta_A(\bar{z})} \cdot \bar{c}_*^0(\bar{z}), \quad (43)$$

где $\bar{c}_*^0(\bar{z})$, $\beta_A(\bar{z})$ зависят от состава (\bar{z}) сорбционного раствора. Уравнение (43) по форме аналогично соответствующему уравнению СТА (32) (с учетом того, что $\bar{\gamma}_i$ отнесены к различным концентрационным шкалам), однако невыгодно отличается от последнего наличием переменных $\beta_A(\bar{z})$ и $\bar{c}_*^0(\bar{z})$, что, конечно, существенно осложняет его практическое использование даже при известных зависимостях $\bar{\gamma}_i = f(\bar{x}_A, \bar{x}_B)$. Следует отметить, что поскольку $\beta_A(\bar{z})$ и $\beta_B(\bar{z})$ одинаково зависят от \bar{z} , то при делении двух уравнений (43), записанных для А и В, друг на друга получим уравнение (31), так как $\beta_B(\bar{z})/\beta_A(\bar{z}) = \beta = \text{const}$.

Общие методы нахождения коэффициентов активности компонентов сорбционного раствора по экспериментальным данным авторами ОТА не рассматривались, однако они полностью аналогичны описанным выше для СТА. Заметим в заключение, что, с нашей точки зрения, отказ от условий $s_* = s_A$, $s_* = s_B$ при однокомпонентной адсорбции и допущение по аналогии с СТА, что $s_* = \text{const} \neq s_A \neq s_B$, позволили бы значительно упростить применение ОТА к общему случаю адсорбции из многокомпонентных смесей. В частности, уравнение (43) в этом случае в точности соответствовало бы уравнению (32).

V. АДсорбция и энергетическая неоднородность сорбционных центров сорбента

В предыдущих разделах рассмотрено описание адсорбционных равновесий в общем виде с использованием метода активностей, причем с помощью коэффициентов активности компонентов сорбционного раствора учитывали как взаимодействие молекул, так и энергетическую неоднородность сорбционных центров сорбента. Весьма заманчивым, однако, было бы получить уравнение изотермы адсорбции вне рамок метода

активностей. Один из вариантов такого подхода, предложенный в 1935 г. Зельдовичем [28], был подвергнут интенсивному исследованию в последние годы (см., например, [29—39]). Основная идея заключалась в построении общей изотермы адсорбции одного вещества $\bar{\theta}(P)$ на основе локальных изотерм адсорбции на энергетически однородных сорбционных центрах $\varphi(P, \epsilon)$ и функции распределения сорбционных центров по свободной энергии адсорбции $\chi(\epsilon)$. Если такое распределение носит дискретный характер, то [29, 30]:

$$\bar{\theta}(P) = \sum_i f_i \varphi_i(P, \epsilon_i), \quad (44)$$

где f_i — доля центров с энергией ϵ_i .

При допущении о непрерывном характере функции $\chi(\epsilon)$ вместо (44) записывают [28—32]

$$\bar{\theta}(P) = \int_0^\infty \varphi(P, \epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon. \quad (45)$$

И, наконец, при переходе к адсорбции из i -компонентной смеси [33—35, 38, 39] получаем

$$\sum_{i=1}^i \bar{\theta}_i(P_n) = \int_{\Delta(n)} \sum_{i=1}^i \varphi_i(P_n, \epsilon) \chi(\epsilon) d\epsilon, \quad (46)$$

где $n=1, 2, 3 \dots i$, интегрирование проводится в i -мерном пространстве, $\sum_{i=1}^i$ — означают общую и локальную изотермы адсорбции i -компонентной смеси, $\bar{\theta}_i$ и φ_i — общую и локальную изотермы адсорбции i -того компонента смеси.

К сожалению, решение задачи в общем виде связано с рядом трудностей принципиального характера [29, 34]. Поскольку в распоряжении исследователя имеется общая изотерма $\bar{\theta}(P)$, то решение задачи в виде (44), (45) оказывается неоднозначным, так как один и тот же вид $\bar{\theta}(P)$ может быть получен путем комбинирования функций $\varphi(P, \epsilon)$ различного вида и, следовательно, различных функций распределения $\chi(\epsilon)$. Например, данная изотерма $\bar{\theta}(P)$ может быть интерпретирована как сумма лэнгмюровских изотерм адсорбции на неоднородной поверхности или как изотерма адсорбции с заметным межмолекулярным взаимодействием на практически однородной поверхности. Функция распределения $\chi(\epsilon)$ характеризует не адсорбент, а систему адсорбат — адсорбент. Поэтому (45) не удается использовать для расчета изотерм адсорбции нескольких адсорбатов по функции $\chi(\epsilon)$, найденной для какого-либо одного вещества. Решение (46) в общем виде чрезвычайно сложно [34], поэтому обычно ограничиваются рассмотрением случаев, когда разница свободных энергий адсорбатов на каждом типе сорбционных центров одинакова ($\epsilon_i - \epsilon_j = \text{const.}$) [30, 33, 34].

Указанные трудности приводят к тому, что наиболее целесообразным оказывается применение такого подхода к системам с ярко выраженной локализованной адсорбцией, когда локальная изотерма с достаточным основанием может быть интерпретирована идеальной изотермой Лэнгмюра. В этом случае выводы о виде функции $\chi(\epsilon)$ имеют большую определенность, и метод оказывается полезным для решения ряда задач [35—37]. Интересное применение он находит, например, при выводе общего вида уравнения локализованной адсорбции смеси веществ

на неоднородных поверхностях и при его дальнейшем использовании для формально-кинетического анализа гетерогенных каталитических реакций [37, 39].

Однако широкое применение такого подхода к описанию и расчету сорбционных равновесий и нахождению функций $\chi(\epsilon)$ в общем виде представляется в настоящее время проблематичным; во всяком случае для этого требуется существенная дальнейшая разработка метода.

VI. О ВОЗМОЖНОСТИ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СОРЕБЦИИ НА ОСНОВЕ МИНИМАЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА

Помимо строгого термодинамического анализа адсорбционных равновесий, важнейшей задачей теории является разработка методов расчета сорбционных равновесий для большого числа разнообразных систем по ограниченному экспериментальному материалу. Как уже отмечалось, такая задача могла бы быть решена методами молекулярно-статистической термодинамики, но, к сожалению, встречающиеся на этом пути трудности позволяют его реально использовать в настоящее время лишь для простейших систем. Поэтому для практического решения проблемы требуется привлечение дополнительных нетермодинамических закономерностей, вытекающих из опытных данных или простейших и потому приближенных физических моделей рассматриваемых систем. Наибольшие успехи в данном направлении достигнуты в случае адсорбции из однокомпонентной газовой или паровой фазы.

1. Расчет индивидуальных изотерм адсорбции

Наибольшие успехи при описании и расчете изотерм индивидуальной адсорбции паров на микропористых сорбентах достигнуты в рамках теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), развитой академиком Дубининым и сотр. [40—42]. Как известно, эта теория основана на температурной инвариантности характеристической свободной энергии адсорбции (E), которая, как показал термодинамический анализ, может выполняться, если энтропия адсорбции отрицательна, что ограничивает область применения теории относительными заполнениями $\theta_i \gtrsim 0,1$ [42].

В рамках этих ограничений уравнения ТОЗМ для мономикропористых сорбентов в пренебрежении неидеальностью паровой фазы имеют вид [42—44].

$$\lg \bar{c}_i = \lg \bar{c}_{0i} - \frac{BT^n}{\beta_{i(aф)}^n} [\lg (P_{is}/P_i)]^n, \quad (47)$$

где

$$B = (2,303R/E_0)^n; \quad \bar{c}_{0i} = W_0/\bar{v}_{0i} = \bar{c}_{0i}^0 \exp [-\alpha_i (T - T_0)] \quad (48)$$

(\bar{c}_{0i}^0 — предельная величина адсорбции при $T = T_0$).

Если адсорбенты имеют более широкое распределение пор по радиусам (углеродные сорбенты) или по энергиям адсорбции (цеолиты по отношению к молекулам небольших размеров), то такие случаи рассматривают приближенно как суперпозицию двух структур с различными параметрами n и E_0 [40—42] (индексы 1 и 2):

$$\bar{c}_i = \bar{c}_{0i(1)} \exp \left[-\frac{RT \ln P_{is}/P_i}{\beta_{i(aф)} E_{01}} \right]^{n_1} + \bar{c}_{0i(2)} \exp \left[-\frac{RT \ln P_{is}/P_i}{\beta_{i(aф)} E_{02}} \right]^{n_2}. \quad (49)$$

Для обычных микропор разных диаметров $n_1 = n_2 = 2$; для комбинации обычных и супермикропор $n_1 = 2$, $n_2 = 3$; для сорбции небольших моле-

кул в цеолитах типа А и Х $n_1=2$, а $n_2=3$ или 4 [41]. Аналогично изменяются значения n в (47).

Поскольку

$$\beta_{i(aф)} = E_i/E_0, \quad (50)$$

где E_0 — свободная характеристическая энергия адсорбции пара, выбранного за стандартный ($\beta_{0(aф)}=1$), то в рамках ТОЗМ по изотерме, снятой при одной температуре, могут быть рассчитаны изотермы адсорбции этого же вещества при других температурах, меньших $T_{кр}$, и, следовательно, термодинамические функции адсорбции, а также изотермы адсорбции других адсорбатов при различных температурах, если $\beta_{i(aф)}$ определить по (50).

При достаточно точных расчетах $\beta_{i(aф)}$ следует находить из экспериментальных данных. Для этого необходима одна точка на изотерме i -того адсорбата. В несколько худшем приближении значения $\beta_{i(aф)}$ для микропористых углей могут быть рассчитаны как отношение паракхоров i -того и стандартного адсорбатов [43].

Поскольку уравнения (47) и (30) описывают одни и те же экспериментальные данные [44], то ТОЗМ может рассматриваться как частный случай СТА при условии, что зависимости $\bar{\gamma}_i=f(\bar{c}_i)$ описываются соотношениями (29) при $g_i=g_R=const$. При этом $\beta_{i(aф)}$ учитывает различия не только в размерах молекул адсорбатов, но и в энергиях их взаимодействия с адсорбентом по (50). Поэтому [22]

$$1/\beta_{i(aф)} = \beta_i \beta_{он}/\beta_j, \quad (51)$$

где β_j — стехиометрический коэффициент для стандартного вещества, а коэффициент $\beta_{он}$ характеризует различия в энергиях взаимодействий двух адсорбатов и при сорбции однотипных веществ близок к единице. В этом случае величины $\beta_{i(aф)}$ могут быть рассчитаны по (28), что подтверждается имеющимися экспериментальными данными. Отметим, что для таких систем зависимость $\bar{\gamma}_R=f(\bar{c}_R)$ одинакова для любых адсорбатов.

В [40—42] подробно рассмотрены методы нахождения параметров уравнений (47), (49) и приведено большое число примеров, демонстрирующих широкие возможности ТОЗМ для описания и расчета индивидуальных изотерм адсорбции и соответствующих термодинамических функций. Недавно [45] показана возможность экстраполяции расчетов на $50-60^\circ$ в область $T > T_{кр}$.

Необходимо подчеркнуть, что применение ТОЗМ позволяет получать важную информацию о структуре микропор (W_0) и энергиях адсорбции (E_0) на различных микропористых сорбентах. Особенно наглядно это было продемонстрировано при изучении адсорбции на цеолитах, когда имелась возможность независимого расчета W_0 по рентгеноструктурным данным.

В работах [46, 47] сделана попытка улучшить описание экспериментальных данных в рамках ТОЗМ с использованием n в качестве переменного параметра уравнений (47), (49). Как показал Дубинин [48, 49], такое допущение оказалось неудовлетворительным. В случае углей совпадение экспериментальных и рассчитанных изотерм ухудшается при отклонении от $n=2$; величины W_0 и E_0 при этом изменяются, а рассчитанные дифференциальные теплоты адсорбции заметно отличаются от измеренных калориметрическим методом.

Промышленные углеродные адсорбенты могут иметь полидисперсную микропористую структуру. В этой связи Стокли сделал попытку обоб-

щения уравнения (47) на сорбенты такого типа [50]. Основная идея заключалась в применении для описания распределения объема микропор по параметру V уравнения (47) нормального гауссовского распределения. Однако было показано [48], что экспериментальные данные для сорбции азота, ксенона, бензола и n -бутана при различных температурах на активном угле Е-02 [50] с одинаковой точностью описываются уравнениями Стокли и (49) для $n_1 = n_2 = 2$ и, следовательно, двухчленное уравнение ТОЗМ (49) является вполне рациональным приближением.

В ряде работ отмечается, что основные постулаты ТОЗМ в той или иной мере выполняются при описании равновесий и в других адсорбционных системах. Так, в работах [51—54] показано, что уравнение (47) при $n=2$ может быть применимо для описания адсорбции на углях из водных растворов малорастворимых органических соединений при замене P_{is}/P_i на $\tilde{c}_{is}/\tilde{c}_i$ (\tilde{c}_{is} — растворимость при данной температуре). На этой основе развит метод определения объема микропор по данным об адсорбции в таких системах [52].

В работах [55, 56] показана возможность применения уравнения (47) для описания полимолекулярной адсорбции и определения емкости монослоя. Интересно, что при переходе к набухающим полимерным сорбентам уравнение (47) также удовлетворительно описывает изотермы адсорбции, причем в исследованных случаях [57, 58] n уменьшается с уменьшением степени кристалличности полимера от 0,7 до 0,5 и далее (до 0,33), а температурная инвариантность характеристической свободной энергии сохраняется в тех температурных интервалах, в которых структура полимерных сорбентов существенно не изменяется [58]. Эти данные показывают, что область применения основных постулатов теории объемного заполнения, по-видимому, шире, чем рассматриваемая в классическом варианте ТОЗМ, однако для детального выяснения и обоснования такого расширения областей применения теории требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

В рамках СТА и ОТА, не связанных постулатом о температурной инвариантности характеристической энергии адсорбции, термические уравнения адсорбции могут быть в принципе получены для любого температурного интервала и, в частности, для $T \gg T_{кр}$, где уравнения ТОЗМ неприменимы. Этот вопрос подробно проанализирован авторами ОТА применительно к частным формам (39), (40) общего уравнения ОТА, которые, как уже отмечалось, удовлетворительно описывают изотермы адсорбции на микропористых сорбентах [15—17]. Здесь необходимо отметить, что идея об определении $\bar{c}_{i, макс}$ по (22) была развита относительно недавно [17]. В более ранних работах авторов [49, 59—61] величина $\bar{c}_{i, макс}$ определялась как эмпирический параметр $\bar{c}_{i, эмп}$, из экспериментальной изотермы адсорбции, которая в соответствии с (40) имеет в координатах $\ln P_i - \bar{c}_i$ точку перегиба с координатами $\ln P_{i(\bar{c}_i=0,5)}$, $\bar{c}_{i, эмп}/2$. Установленная экспериментально независимость $\bar{c}_{i, эмп}$ от температуры [60] впоследствии доказана авторами строгим термодинамическим путем. Поэтому термическое уравнение ОТА легко получается из (40), так как $\ln P_{i(\bar{c}_i=0,5)}$ есть термодинамическая константа равновесия адсорбций, а зависимость $g(T)$ должна быть такой же, как у $\ln \gamma_i$ [59]:

$$\ln P_i \gamma_i = a + a' \ln \left(\frac{\bar{c}_i}{\bar{c}_{i, эмп} - \bar{c}_i} \right) - \left[b + b' \ln \left(\frac{\bar{c}_i}{\bar{c}_{i, эмп} - \bar{c}_i} \right) \right] T^{-1}. \quad (52)$$

При $\bar{c}_i = \text{const}$ (52) дает уравнение изостеры адсорбции:

$$\ln P_i \gamma_i = \bar{a} - \bar{b} T^{-1}. \quad (53)$$

Путь нахождения пяти параметров уравнения (52) ($a, a', b, b', \bar{c}_{i,\text{эм}}$) рассмотрен в работах [49, 59]. Известно [59—61], что использование в (52) и (53) $\ln P_i$ вместо $\ln P_i \gamma_i$ приводит к выполнению (53) для большого числа систем в широком температурном интервале, несмотря на температурную зависимость энтальпии адсорбции. Это обстоятельство, заслуживающее, несомненно, специального анализа, дает возможность проводить расчет температурной зависимости адсорбции в широких интервалах температур, что и было продемонстрировано в работах [59—61] на примере адсорбции Ag и Xe цеолитом NaX при $150 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$. При этом уравнение (52) в принципе может описывать системы с теплотами адсорбции, убывающими и возрастающими с заполнением, в то время как последний случай не соответствует уравнениям ТОЗМ.

Таким образом, термические уравнения ТОЗМ и ОТА удачно дополняют друг друга, и в зависимости от конкретной задачи необходимый расчет температурной зависимости сорбции может быть успешно проведен с помощью одного из рассмотренных выше уравнений. Заметим, что расчет изотерм адсорбции многих адсорбатов по изотерме адсорбции одного вещества в принципе возможен и в рамках СТА. Разработка соответствующих методов применительно к уравнениям СТА проводится в настоящее время.

2. Расчет равновесных характеристик адсорбции бинарных смесей веществ

Исследования возможности расчета равновесия адсорбции многокомпонентных смесей практически ограничиваются рассмотрением бинарных систем. Большое число работ посвящено изучению вопроса о возможности расчета изотерм адсорбции из бинарной смеси веществ, т. е.

$$\bar{c}_i = f(c_1, c_2) \quad (54)$$

по экспериментальным изотермам индивидуальной адсорбции

$$\bar{c}_1 = f_1(c_1), \quad \bar{c}_2 = f_2(c_2). \quad (55)$$

Итоги многолетних исследований в этой области подробно обсуждены в ряде обзоров [62—64], и мы не будем касаться этой проблемы. Отметим лишь, что в конечном счете было констатировано, что решение задачи (54), (55) возможно лишь в случае идеальных сорбционных растворов или растворов, в которых $\Delta U_{i-j} = 0$. [19]. В общем случае необходима дополнительная информация об адсорбции соответствующей бинарной смеси. Один из вариантов такого подхода недавно рассмотрен в рамках ОТА для частного случая $g = \text{const}$ при $\bar{z} = \text{const}$ [17, 26, 27]. С нашей точки зрения, более перспективно решение задачи на основе экспериментальной информации о сорбции одной — трех стандартных смесей веществ на данном сорбенте, т. е. расчет по (31) значений

$$K = f(\bar{c}_A, \bar{c}_B) \quad (56)$$

для большого числа различных смесей адсорбатов на основании экспериментальных зависимостей (56) для одной — трех систем и некоторых свойств адсорбатов (молярный объем, дипольный момент, поляризуемость и т. п.). Работы в этом направлении только начинаются и ограничиваются пока в основном накоплением экспериментального материала и его

анализом [6, 8, 11, 12, 20, 65—68], однако полученные результаты позволяют рассчитывать на успешное решение задачи (56).

Отметим два результата, полученных в рамках СТА и позволяющих заметно сократить объем поисковых экспериментальных исследований. Первый из них относится к сопоставлению данных по адсорбции бинарных смесей из паровой и жидкой фаз на микропористых сорбентах [20, 69].

Как показано в [20], при стандартных условиях (6) термодинамические константы (\bar{K}) и коэффициенты равновесия (K) при сорбции из паровой и жидкой фаз связаны соотношениями

$$\bar{K}_{\text{пар}} = \bar{K}_{(\text{ж})} \frac{\tilde{c}_{0A} (c_{Bs} \gamma_{Bs})^B}{\tilde{c}_{0B} (c_{As} \gamma_{As})} = \bar{K}_{\text{ж}} \frac{K_{B, \text{исп}}^B}{K_{A, \text{исп}}}, \quad (57)$$

($K_{i, \text{исп}}$ — константы равновесия процесса испарения чистых жидкостей)

$$K_{\text{пар}} = K_{\text{ж}} \frac{\tilde{c}_{0A} (c_{Bs} \gamma_{Bs})^B}{\tilde{c}_{0B} (c_{As} \gamma_{As})} \cdot \frac{\gamma_A \tilde{\gamma}_B^B}{\tilde{\gamma}_A \gamma_B^B}, \quad (58)$$

позволяющими рассчитывать \bar{K} и $K = f(\bar{x}_A)$ при сорбции из паровой фазы по данным для сорбции из жидкой фазы и наоборот, поскольку $\gamma_i, \tilde{\gamma}_i$, как правило, известны или легко могут быть определены в случае необходимости. Заметим, что пересчет по (58) возможен, строго говоря, если при сорбции из паровой фазы $\bar{\theta}_{A+B} = 1$. Однако в большинстве случаев зависимости $K = f(\bar{x}_A)$ практически совпадают при $\bar{\theta}_{A+B} > 0,8—0,9$ [20, 65], что позволяет использовать (58) для расчетов равновесий в реально изучаемых и используемых практически системах пар — адсорбент при $\bar{\theta}_{A+B} > 0,8$. Из (57) легко получить уравнение, позволяющее проводить взаимные пересчеты температурной зависимости сорбции (при $\bar{\theta}_{A+B} > 0,8$) [20]:

$$\Delta H_{\text{пар}}^0 = \Delta H_{\text{ж}}^0 + \beta \Delta H_{B, \text{исп}}^0 - \Delta H_{A, \text{исп}}^0. \quad (59)$$

Легко показать также, что, если соответствующие коэффициенты разделения (α) определять при равновесных составах фаз, то [69]:

$$\alpha_{\text{пар}} = \frac{\bar{c}_A c_B}{c_A \bar{c}_B} = \frac{\tilde{c}_A c_B}{c_A \tilde{c}_B} \cdot \frac{\bar{c}_A \tilde{c}_B}{\tilde{c}_A \bar{c}_B} = \alpha_{\text{ж}}^{\text{пар}} \alpha_{\text{ж}}. \quad (60)$$

В работах [20, 69] уравнения (57) — (60) проверены на примере сорбции ряда бинарных смесей на активном угле и цеолите и показана хорошая сходимость рассчитываемых и экспериментальных зависимостей. Таким образом, эти соотношения позволяют существенно сократить объем экспериментальных исследований при выборе оптимальных условий сорбционного разделения и очистки конкретных смесей.

Из СТА следует (см. (31) и (60)), что весьма важный практически коэффициент разделения α , характеризующий селективность сорбента к данной смеси адсорбатов, связан с коэффициентом равновесия K соотношением:

$$\alpha = K (c_B / \bar{c}_B)^{1-\beta}. \quad (61)$$

Поэтому при независимости K от $\bar{\theta}_{A+B}$ (что обычно имеет место при $\bar{\theta}_{A+B} > 0,5—0,8$) коэффициент разделения может быть существенно увели-

чен путем изменения концентрации компонентов в объемной фазе. В этом случае значения α могут быть рассчитаны в широком интервале изменения давлений. Кроме того, если один из адсорбатов (например, А) — микрокомпонент, то, как показано в [70, 71], при $c_B/\bar{c}_B = \text{const}$:

$$\ln \alpha = a + bm, \quad (62)$$

где m — число атомов углерода в молекулах микрокомпонентов гомологов, a и b — константы, определяемые по экспериментальным данным для двух гомологов.

Справедливость соотношений (61) (и, следовательно, основных положений СТА) и (62) проверена экспериментально на примере различных сорбционных систем [65, 70, 71]; их использование также позволяет существенно сократить объем экспериментальных исследований при поиске оптимальных условий сорбционного разделения. Конечно, проблема расчета равновесия адсорбции бинарных и тем более многокомпонентных смесей очень сложна и еще далека от своего решения. Однако в связи с непрерывно расширяющимся применением сорбционных методов промышленного извлечения, разделения и очистки различных смесей потребность в решении данной проблемы велика и исследования в этом направлении интенсивно проводятся в настоящее время.

ВИ. КАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ИНФОРМАЦИЯ О ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЕ АДОРБЕНТОВ

Как уже отмечалось, термодинамический анализ процессов полимолекулярной адсорбции, характеризующихся переходом от собственно сорбционных процессов с сорбционным объемом ограниченной емкости к процессам конденсации, еще ждет своего решения. Вместе с тем детальное изучение процессов полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации в мезопорах ($15 \text{ \AA} < r < 2000 \text{ \AA}$) позволило их использовать для характеристики структуры мезопор. Теория этого явления разработана Дерягиным в 1940 г., а в 1967 г. де Бур и Брукгоф осуществили приближенный учет влияния адсорбционного поля стенок пор на химический потенциал сорбированного вещества при выводе усовершенствованного уравнения Кельвина; несколько иной путь развит в работах Брунауэра и сотр. Подробный обзор этих работ и хорошая библиография даны в [72—75].

В последнее время в работах Дубинина и сотр. метод Дерягина — Брукгофа — де Бура существенно усовершенствован путем дополнительного учета зависимости поверхностного натяжения от среднего радиуса кривизны мениска жидкости [74, 75] и использования более универсального уравнения t -кривой, выражающего зависимость средней статистической толщины (t) адсорбционного слоя в мезопорах от равновесного относительного давления P/P_s [76, 77].

Решение задачи требует допущения о геометрической форме пор. Попытка оценки геометрии формы пор по характеру области гистерезиса при капиллярной конденсации не привела к однозначному решению задачи [72, 73], и поэтому наиболее широкое распространение получили расчеты для адсорбентов с эквивалентными цилиндрическими порами. Задача ставится таким образом, что реальный адсорбент с его сложной пористой структурой и эквивалентный адсорбент с цилиндрическими порами характеризуются совпадающими изотермами капиллярного испарения. При этом под эквивалентным радиусом поры (r) понимают обычно удвоенное отношение площади нормального сечения поры к ее периметру.

Как известно, классический метод (метод I) анализа распределения цилиндрических мезопор по радиусам основан на применении уравнения Кельвина

$$r_k = 2\sigma \bar{V}_{0i} / RT \ln (P_{is}/P_i), \quad (63)$$

где r_k — радиус кривизны сферического мениска жидкого адсорбата, который образован в пространстве между адсорбционными пленками на стенках мезопоры радиуса r . Толщина (t) пленок принималась не зависящей от r и выражалась уравнением t -кривой, основанном на уравнении изотермы адсорбции Гаркинса и Джурсы [73, 74, 76]:

$$\ln (P_{is}/P_i) = Mt^{-2} - \varphi(t) \quad (64)$$

(M — постоянный параметр, $\varphi(t)$ — поправочный член, который может либо сохранять приближенно постоянные значения, либо слабо зависеть от t). При этом

$$r = r_k + t. \quad (65)$$

В методе Дерягина — Брукгофа — де Бура [78] (метод II) влияние адсорбции на капиллярное испарение из цилиндрических пор учитывалось путем введения функции:

$$F(t_e) = \bar{\mu}_i - \tilde{\mu}_i, \quad (66)$$

причем химический потенциал адсорбата принимался зависящим от расстояния (t_e) границы раздела жидкость — пар от стенки поры, а $F(t_e)$ определялась на основании t -кривой (64). При этом поверхностное натяжение адсорбата принималось не зависящим от радиуса кривизны мениска жидкости.

В работах Дубинина и сотр. [73—75] (метод III) предложено дополнительно учитывать зависимость σ от r_k на основе уравнения Толмана, полученного также и молекулярно-статистическим методом [74]

$$\sigma/\sigma_0 = (1 - 2\omega/\rho)^{-1}, \quad (67)$$

в котором σ_0 — поверхностное натяжение плоской поверхности жидкости, ρ — средний эффективный радиус кривизны мениска в цилиндрической поре:

$$\rho = r - t_e. \quad (68)$$

Однако подробный анализ изотермы капиллярного испарения, выполненный Дубининым [76], показал, что в то время как все три метода должны давать совпадающие значения r и $t_e \rightarrow t$ при $P_i/P_{is} \rightarrow 1$, наблюдается весьма существенное различие вычисленных по методам I и II или III радиусов пор, из которых происходит десорбция при указанных равновесных давлениях (до 100—150% [79]), и соответствующих значений t_e и t . Расчеты по методам II и III в этом случае давали совпадающие результаты. В этой же работе [76] показано, что причиной несоответствия расчетов при $P_i/P_{is} \rightarrow 1$ является неудовлетворительное описание адсорбции в мезопорах с помощью t -кривой (64), и на ряде систем обосновано применение более рационального уравнения типа уравнения Хелса

$$\ln (P_{is}/P_i) = \bar{M}t^{-m}, \quad (69)$$

в котором \bar{M} , m — постоянные параметры. Использование (69) вместо (64) привело к устранению отмеченных выше различий результатов методов I, II и III при $P_i/P_{is} \rightarrow 1$ [76, 77].

Уравнения метода III в этом случае имеют вид [76, 77]:

$$\ln (P_{is}/P_i) - \bar{M}t_e^{-m} - \sigma_0 \bar{V}_{oi}/RT (r - t_e - \omega) = 0, \quad (70)$$

$$r - t_e = \frac{2\sigma_0 \bar{V}_{oi} (r - t_e)}{RT (r - t_e - 2\omega) \ln (P_{is}/P_i)} + \\ + \frac{2\bar{M}}{(r - t_e) \ln (P_{is}/P_i)} \left[\frac{r^{2-m}}{(1-m)(2-m)} - \frac{rt_e^{1-m}}{(1-m)} + \frac{t_e^{2-m}}{(2-m)} \right]. \quad (71)$$

Расчеты, детали которых подробно описаны в [74—79], проводились до минимальных размеров мезопор (16—17 Å). В случае микромезопористых сорбентов удельная поверхность мезопор (\bar{S} , м²/г) определялась независимо по так называемому t/F -методу, предложенному и подробно описанному в работах [79, 80]. Суть метода заключается в учете сорбции в микропорах на основе уравнения (47), вычитании рассчитанных по ТОЗМ величин адсорбции из суммарных экспериментальных величин и определении на этой основе сорбции только в мезопорах. В остальных случаях \bar{S} определялась дополнительно по методу БЭТ.

Суммарные объемы мезопор, рассчитанные по этим трем методам, практически совпадают, однако поверхности мезопор более точно определяются по методам II и III. Основное же различие между рассматриваемыми методами расчета проявляется в распределении объемов мезопор по радиусам. Из данных работы [74] следует, что это связано с различной зависимостью P_i/P_{is} и t , t_e в анализируемых методах расчета от радиуса мезопор. Так, при $r > 150$ —200 Å значения P_i/P_{is} для всех трех методов различаются несущественно, а величины t_e в методах II и III близки, но отличны от t (метод I). Это означает, что учет зависимости $\sigma(r)$ (метод III) заметно проявляется лишь при $r < 150$ —100 Å. Область средних радиусов мезопор (от 100 до 50 Å) характеризуется уже существенным различием значений t_e и P_i/P_{is} , вычисленных по трем методам, которое особенно резко проявляется при $r < 50$ Å. Для этого интервала радиусов мезопор зависимость $\sigma(r)$ вносит заметный вклад в результаты расчетов и, очевидно, должна учитываться. Такой учет приводит к существенно меньшим значениям t_e по методу III. При переходе от метода I к III кривая распределения объемов мезопор смещается в сторону больших значений радиусов. Полученные различия весьма существенны и приводят к значительным изменениям характеристик пористости, которыми нельзя пренебрегать даже в грубом приближении.

Таким образом, вариант расчета структурных характеристик мезопор, предложенный и развитый Дубининым и сотр., является существенным развитием метода, хотя, по мнению самих авторов, это лишь первый шаг в данном направлении и требуется дальнейшее уточнение метода, особенно в области $16 \text{ Å} < r < 30 \text{ Å}$. Кроме того, учет реальной структуры мезопор (они могут быть щелевидными, цилиндрическими, сферическими) может также приводить к заметным смещениям кривой распределения пор по радиусам [75]. Поэтому получаемые по методам I—III структурные характеристики более или менее условны, и учет реальной структуры мезопор является в настоящее время основной задачей теории.

Краткое рассмотрение современного состояния термодинамической теории адсорбции, проведенное выше, показывает, что в последние годы достигнуты заметные успехи в разработке строгой термодинамической

теории сорбции. В рамках ОТА и особенно СТА может быть осуществлен полный термодинамический анализ разнообразных сорбционных систем.

На основе ТОЗМ, а также ОТА и СТА успешно развиты методы расчета сорбционных равновесий при индивидуальной адсорбции на основе одной экспериментальной изотермы. Определенные успехи в этом направлении достигнуты и в случае адсорбции смесей веществ.

Значительно усовершенствованы методы расшифровки структуры мезопор на основе явлений капиллярной конденсации.

Вместе с тем потребность в широком промышленном применении сорбционных методов требует значительного расширения научных исследований в области двух- и многокомпонентной адсорбции. В этой связи развитие методов расчета адсорбционных равновесий в многокомпонентных системах на основе минимального экспериментального материала является важнейшей задачей теории адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М.—Л., 1950, с. 492.
2. Guggenheim E. A., Adam N. K. Proc. Roy. Soc., 1933, v. A139, p. 218.
3. Беринг Б. П., Майерс А. Л., Серпинский В. В. ДАН СССР, 1970, т. 193, с. 119.
4. Толмачев А. М. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1050.
5. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967, с. 388.
6. Толмачев А. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М., МГУ, 1975.
7. Солдатов В. С. ДАН БССР, 1977, т. 21, № 11, с. 1018.
8. Толмачев А. М., Трубников И. Б. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 746.
9. Ларионов О. Г. В кн.: Расширенные тезисы докл. на IV Всес. конф. по теоретическим вопросам адсорбции, М., 1973, вып. 1, с. 111.
10. Ларионов О. Г. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975.
11. Гулаженко В. П., Ларионов О. Г., Чмутов К. В., Шаюсупова М. Ш. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 467.
12. Ларионов О. Г., Чмутов К. В., Шаюсупова М. Ш. Там же, 1978, т. 52, с. 1527.
13. Толмачев А. М. Там же, 1973, т. 47, с. 2629.
14. Беринг Б. П., Красильникова О. К., Серпинский В. В. ДАН СССР, 1976, т. 231, с. 373.
15. Беринг Б. П., Серпинский В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 2427.
16. Беринг Б. П., Серпинский В. В., Якубов Т. С. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л., 1978, с. 72.
17. Якубов Т. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1979.
18. Толмачев А. М., Денисова Л. В. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 2634.
19. Толмачев А. М., Денисова Л. В. Там же, 1974, т. 48, с. 2259.
20. Толмачев А. М., Трубников И. Б. Там же, 1978, т. 52, с. 1059.
21. Толмачев А. М., Зотова Т. В., Шакирова Т. П. Вестн. МГУ, сер. химия, 1974, с. 65.
22. Толмачев А. М. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 1301.
23. Красильникова О. К., Беринг Б. П., Серпинский В. В., Дубинин М. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 1194.
24. Беринг Б. П., Красильникова О. К., Сахаров А. И., Серпинский В. В., Дубинин М. М. Там же, 1977, с. 2435.
25. Беринг Б. П., Красильникова О. К., Серпинский В. В. Там же, 1978, с. 2839.
26. Беринг Б. П., Серпинский В. В., Якубов Т. С. Там же, 1977, с. 727.
27. Якубов Т. С., Беринг Б. П., Серпинский В. В. Там же, 1977, с. 991.
28. Зельдович Я. Б. Acta Physicochimia URSS, 1935, v. 1, p. 961.
29. Полторак О. М., Шайтан В. К. Вестн. МГУ, Химия, 1976, т. 17, с. 387.
30. Осьчик Я., Рудзинский В. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978, с. 102.
31. Smutek M. Czechosl. J. Phys., 1976, B. 26, S. 699.
32. Cerfolini G. F. Surface sci. 1975, v. 51, p. 333.
33. Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1976, т. 16, с. 1461.
34. Jaroniec M. Thin Solid Films, 1978, v. 50, p. 163.
35. Jaroniec M., Toth J. Colloid and Polym. Sci., 1976, v. 254, p. 643.
36. Rudzinski W., Jaroniec M., Zajtarski I. Wiad. chem., 1976, v. 30, p. 305.
37. Jaroniec M., Sokolowski S., Cerfolini G. F. Thin. Solid. Films, 1976, v. 31, p. 321.
38. Jaroniec M., Borowko M. Surface Sci., 1977, v. 66, p. 652.
39. Jaroniec M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1978, v. 74, p. 1292.
40. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1972, с. 126.
41. Дубинин М. М., Астахов В. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, с. 5, 11, 17.

42. Dubinin M. M. Progr. Surface Membrane Sci., 1975, v. 9, p. 1.
43. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976, с. 72.
44. Дубинин М. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 529.
45. Дубинин М. М. Там же, 1978, с. 17.
46. Кадлец О. В кн.: Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976, с. 241.
47. Rend B. J. Coll. Interface Sci., 1976, v. 56, p. 337.
48. Дубинин М. М. В кн.: Физическая адсорбция в микропористых адсорбентах. Расширенные тезисы докл. на V Всес. конф. по теоретическим вопросам адсорбции. М., 1979, вып. 2, с. 114.
49. Дубинин М. М., Якубов Т. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2428.
50. Stoeckli H. F. J. Coll. Interface Sci., 1977, v. 59, p. 184.
51. Левченко Т. М. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Киев; ИКХХВ АН УССР, 1978.
52. Левченко Т. М., Какаулина Т. Н., Когановский А. М. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 664.
53. Стадник А. М., Эльтеков Ю. А. Ж. прикл. химии, 1975, т. 49, с. 186.
54. Стадник А. М., Эльтеков Ю. А. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 2100.
55. Гурьянов В. В., Мисин М. С., Гурьянова Л. Н. Деп. ВИНТИ 19.IV.1977, № 1430-77 деп.
56. Гурьянов В. В., Мисин М. С., Гурьянова Л. Н. Деп. ВИНТИ 30.III.1978, № 1071-78 деп.
57. Гребенников С. Ф., Серпинский В. В. В кн.: Сорбция и хроматография. М.: Наука, 1978, с. 3.
58. Гребенников С. Ф., Серпинский В. В., Гребенникова О. Д. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, в печати.
59. Беринг Б. П., Серпинский В. В., Фомкин А. А. Там же, 1975, с. 1935.
60. Фомкин А. А., Серпинский В. В., Беринг Б. П. Там же, 1975, с. с. 1244, 1931.
61. Фомкин А. А., Селиверстова И. И., Серпинский В. В., Беринг Б. П. В кн.: Адсорбенты, их получение, свойства и применение. Л.: Наука, 1978, с. 109.
62. Ларионов О. Г. В кн.: Расширенные тезисы II Всес. конф. по теор. вопр. адсорбции, М., 1969, вып. 1, с. 132.
63. Серпинский В. В. Там же, 1970, вып. 3, с. 3.
64. Vilow M., Grossmann A., Schirmer W. Z. chem., 1972, B. 12, S. 161.
65. Толмачев А. М., Егоров Е. Н., Трубников И. Б. Ж. физ. химии, 1979, т. 53, с. 1550.
66. Ларионов О. Г., Попов Е. А., Чмутов К. В. Там же, 1974, т. 48, с. 1839, 1841, 1843, 2348.
67. Казарян С. А., Курбанбеков Э., Ларионов О. Г., Чмутов К. В. Там же, 1975, т. 49, с. с. 392, 1243, 1247.
68. Казарян С. А., Ларионов О. Г., Чмутов К. В. Там же, 1976, т. 50, с. 1849.
69. Денисова Л. В., Толмачев А. М. Там же, 1975, т. 49, с. 1790.
70. Толмачев А. М., Егоров Е. Н., Котельникова Т. А. Там же, 1976, т. 50, с. 2696.
71. Толмачев А. М., Егоров Е. Н. и др. Вестн. МГУ, сер. химия, 1978, т. 19, с. 533.
72. Brundier S. Pure and Appl. Chem., 1976, v. 48, p. 401.
73. Дубинин М. М. В сб.: Современная теория капиллярности. М.: Химия, 1979, (в печати).
74. Дубинин М. М., Катаева Л. И., Улин В. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 510.
75. Дубинин М. М., Катаева Л. И. Там же, 1977, с. 516.
76. Дубинин М. М. Там же, 1980, с. 22.
77. Дубинин М. М., Катаева Л. И. Там же, 1980, с. 238 и 498.
78. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, под ред. В. Г. Линсена. М.: Мир, 1973, с. 23.
79. Dubinin M. M., Kadlec O. Carbon, 1975, v. 13, p. 263.
80. Дубинин М. М., Изотова Т. И., Кадлец О., Крайнова О. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1232.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова,
Химический факультет