# Модуль 4 «Физическая и коллоидная химия»

* 1. **Химическая термодинамика, химическое равновесие, кинетика, катализ. Фазовые равновесия. Основные свойства дисперсных систем, классификация, устойчивость.**

# Основы классической термодинамики

**1. Основные понятия**

##### ***Классическая термодинамика*** (“движение тепла”) – наука о взаимопревращениях различных видов энергии (главным образом теплоты и работы). При этом атомная структура материи не рассматривается (***феменологический*** метод).

##### ***Термодинамическая система*** – совокупность тел, способных энергетически взаимодействовать между собой и с другими телами и обмениваться с ними веществом и энергией.

***Термодинамические параметры*** – величины, характеризующие состояние термодинамической системы (давление *P*, температура *T*, объем *V* и др.)

Различные термодинамические системы: ***изолированная* (**не обменивается энергией и веществом с другими системами), ***открытая*** (обменивается энергией и веществом), ***закрытая*** (обменивается только энергией), ***адиабатная*** (не обменивается теплом).

При постоянных внешних условиях любая термодинамическая система со временем приходит в ***равновесное* *состояние***, характеризующееся неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и энергии.

***Термодинамический* *процесс*** – изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров.

***Равновесный процесс*** – процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы.

***Обратимый термодинамический процесс*** – процесс, после которого система и окружающая среда могут возвратиться в начальное состояние. Равновесный процесс всегда обратим, а обратимый процесс всегда протекает равновесным путем.

Различные термодинамические процессы: ***адиабатический*** (без обмена теплотой с внешней средой), ***изохорный*** (*V* = *const*), ***изобарный*** (*P* = *const*), ***изотермический*** (*T* = *const*).

***Функция состояния*** – функция, которая определяется только параметрами системы и не зависит от пути перехода системы в то или иное состояние. Например, ***функция состояния* *идеального газа***:

 (1.1)

где *P –* давление, Па; *V* – объем, м3; *n* – число молей; *R* =8.31451 Дж/(моль K) – газовая постоянная; *T* – температура, K.

Для произвольной функции двух переменных :

 (1.2)

Если  полный дифференциал, то  - функция состояния. **Критерий функции состояния** – выполнение условия полного дифференциала:

 (1.3)

**Первое начало термодинамики**

В термодинамике основными формами передачи энергии являются ***работа*** *W* и ***теплота*** *Q*.

***Работа*** *–* энергия, не зависящая от температуры и не связанная с переносом вещества:



где *Yi* - обобщенная сила (давление, пр.); *Xi* – обобщенная координата (объем, пр.). работа считается положительной, если она совершается системой.

***Теплота*** – энергия, зависящая только от температуры, и не связанная с переносом вещества. Работа при этом не свершается. Теплота считается положительной, если энергия поступает в систему.

***Внутренняя энергия системы*** – функция состояния системы, характеризующаяся тем, что ее приращение в любом процессе равно разности теплоты, сообщенной системе, и работы, совершенной системой:

 (1.4)

Равенство (1.4) является математическим выражением ***первого начала термодинамики*** (закон сохранения энергии).

Внутренняя энергия представляет собой совокупность всех видов энергии в системе:

 (1.5)

где *Екин –* кинетическая энергия движения молекул; *Еколеб –* колебательная энергия молекул; *Евр –* вращательная энергия молекул; *Есв* – энергия химических связей в молекулах. Кинетическая и потенциальная энергия системы как целого не входят во внутреннюю энергию.

### Работа системы в общем случае

 (1.6)

где  - работа сверх работы расширения (***полезная работа***). Если полезная работа не совершается, то первое начало термодинамики

 (1.7)

Для ***адиабатического процесса*** , и

 (1.8)

Для ***изохорного процесса*** *V=const*, и  является полным дифференциалом:

 (1.9)

Для ***изобарного процесса*** *P=const*, и  является полным дифференциалом:

 (1.10)

Функция *H* является функцией состояния и называется ***энтальпией*** (теплосодержанием):

 (1.11)

***Теплоемкость*** системы:

 (1.12)

при постоянном давлении:

 (1.13)

при постоянном объеме:

 (1.14)

**Энтропия. Второе и третье начала термодинамики**

Некоторые термодинамические процессы могут протекать в отсутствии устройств для получения работы. Такие процессы называют ***самопроизвольными процессами*** (например, передача тепла от горячего тела к холодному, химическая реакция и пр.). При этом, если система изолирована, конечное состояние не является более выгодным по энергии (полная энергия изолированной системы не меняется). В ходе самопроизвольного процесса система из состояния с ***меньшей вероятностью*** реализации переходит в состояние с ***большей вероятностью***.

Мерой числа способов () реализации состояния системы является ***энтропия***:

**  (1.15)

где =1.380662 10-23 Дж/К (постоянная Больцмана). Так как число способов реализации состояния системы не зависит от пути перехода в это состояние, то энтропия является функцией состояния системы.

###### Для закрытых систем:

 (1.16)

Выражение (1.16) является математической формулировкой ***второго начала термодинамики***.

###### Для обратимых процессов:

 (1.17)

При *T* = 0 существует только один способ реализации состояния системы (***третье начало термодинамики***):

 (1.18)

Выражая  из (1.16) и подставляя в (1.7) получаем ***основное термодинамическое равенство***:

 (1.19)

**Термодинамические потенциалы**

Внутренняя энергия  является ***термодинамическим потенциалом*** (изохорно-изоэнтропийный потенциал). Естественными переменными для внутренней энергии  являются  и . Другие термодинамические потенциалы:

 - ***энтальпия*** (теплосодержание), изобарно-изоэнтропийный потенциал;

 - ***свободная энергия*** (энергия Гельмгольца), изохорно-изотермический потенциал;

 - ***энергия Гиббса***, изобарно-изотермический потенциал.

Для дифференциалов этих функций:

 (1.20)

 (1.21)

 (1.22)

**Термодинамические соотношения между величинами**

Из равенств (1.19) - (1.22) можно получить следующие термодинамические соотношения (соотношения Максвелла)

 , , ,

 , , , (1.23)

 , , ,

 , , ,

и выражения для теплоемкостей

, , (1.24)

и уравнения Гиббса-Гельмгольца

, . (1.25)

Термодинамические соотношения можно получать также путем замены переменных, используя ***якобианы***:

 (1.26)

 (1.27)

Можно показать, что:

 (1.28)

 (1.29)

 (1.30)

Пример:



**Химический потенциал**

Рассмотрим термодинамическую систему с переменным числом частиц :

 (1.31)

 (1.32)

 (1.33)

 (1.34)

Исходя из определения *dH, dA* и *dG* , получаем:



откуда следует, что

 (***хим. потенциал***)

итак,

 (1.35)

 (1.36)

 (1.37)

 (1.38)

Уравнения (1.35) – (1.38) описывают термодинамику обратимых и необратимых процессов в системах любого типа (открытых, закрытых, изолированных). Соотношения, аналогичные соотношениям Максвелла:

, ,

, , (1.39)

, ,

, .

###### Для чистого вещества (если существует только один тип вещества в системе):

###### ,  (на один моль вещества) (1.40)

 (1.41)

 (1.42)

 (1.43)

 (начало отсчета) (1.44)

Для выбора начала отсчета устанавливаются стандартные состояния и стандартные условия (см. ниже).

**2. Термодинамическое описание химических процессов**

**2.1. Химическая переменная**

Пусть в системе протекает одна химическая реакция:

 (2.1)

 - ***химическая переменная*** (2.2)

 (2.3)

В случае нескольких реакций:

 (2.4)

 (2.5)

 (2.6)

**2.2. Стандартные состояния и стандартные условия**

В химических реакциях элементы друг в друга не превращаются. Поэтому в качестве нуля отсчета (***базиса***) берут совокупность всех химических элементов (***базисные вещества***) в виде простых веществ, находящихся в наиболее устойчивых формах при 25о С. Исключения: фосфор берут в виде соединения *P*4 (белый фосфор), а олово в состоянии - олово (белое олово).

***Стандартное состояние***:

1. *T* = *T* (системы);
2. давление над веществом или давление газообразного вещества *P* = *P*0 = 1 бар (1 бар = 105 Па);
3. для газообразного вещества выбирают гипотетическое состояние в виде идеального газа.

Обозначения: , …

Если в стандартном состоянии *T* = 298.15o K (25o C), то это ***стандартные условия***.

**2.3. Стандартные термодинамические величины образования веществ**

 - ***стандартная энтальпия образования*** вещества *A*, - это изменение энтальпии в реакции

 (2.7)

где *Bk* – базисные вещества в стандартных условиях.

Стандартные термодинамические величины образования при стандартных условиях:

, , 

Для расчета значений термодинамических параметров при другой температуре, в справочниках проводится зависимость теплоемкости различных веществ от температуры при стандартном давлении 1 атм. Например:

 () (2.8)

где ***изменение стандартной теплоемкости*** в реакции

 (2.9)

Для вычисления  и  можно использовать следующие формулы:

 (2.10)

 (2.11)

где

 () (2.12)

Эмпирические формулы зависимости теплоемкости от температуры обычно представляют в виде

 (2.13)

**2.4. Энергия связи**

Рассмотрим реакцию диссоциации молекулы AB (при некоторой температуре T):



При этом внутренняя энергия меняется на *DT* . Энергия связи *A-B* равна изменению внутренней энергии при диссоциации *AB* при *T* = 0:

 (*V* = *const*, *T* = 0, идеальный газ) (2.14)

Обычно в эксперименте измеряется изменения энтальпии при некоторой температуре, например комнатной (25o C). Тогда можно вычислить *D*298 и *D*0 :

 (2.15)

 (2.16)

**2.5. Закон Гесса**

Если T = const, то тепловой эффект химической реакции при V = const или P = const не зависит от пути реакции (закон Гесса):

 (*T* = *const*)

 (*T* = *const*)

В ходе химической реакции



Обозначение для стандартных величин:



Располагая информацией о значениях стандартных энтальпий образования (сгорания, растворения и т.д.) отдельных веществ, можно рассчитывать изменение энтальпии  в самых разнообразных реакциях.

**3. Теория химического равновесия**

**3.1. Полезная работа химической реакции**

Если термодинамическая система снабжена ***специальным устройством***, позволяющим получать ***полезную работу***  (обратимую работу, которую можно было бы использовать в дальнейшем для проведения процесса в обратном направлении), то полная работа равна:

 (3.1)

В качестве полезной работы в химических системах чаще всего выступает электрическая работа. С учетом (3.1) первое начало термодинамики представим в виде

 (3.2)

Для описания необратимых процессов представим второе начало термодинамики в виде

 (3.3)

где величина  - некая фиктивная теплота (**“*некомпенсированная”*** теплота). Тогда из уравнений (3.2) и (3.3) следует

 (3.4)

Из уравнения (3.4) найдем дифференциалы для всех термодинамических потенциалов:

 (3.5а)

 (3.5б)

 (3.5в)

 (3.5г)

Уравнения (3.5) позволяют описать термодинамику всех необратимых процессов в закрытых системах.

**3.2. Направление самопроизвольного химического процесса. Условия равновесия**

Рассмотрим термодинамические системы, в которых не производится полезная работа (= 0). Тогда из уравнений (3.5) имеем:

 ,  ,

 ,  (направление процесса).

В состоянии равновесия:

  ,  ,  ,  . (3.6)

Наиболее часто, чтобы определить направление процесса в закрытых системах, используют энергию Гиббса (при *T* = *const*, *P* = *const*) .

Рассмотрим систему с одной химической реакцией. Изменения количеств веществ будем описывать с помощью одной химической переменной . Начальные количества реагентов (*ni*0) будут при этом параметрами. Тогда

 ,  ,  ,  ,

** ,  ,**

** ,  .**  (3.7)

Из уравнений (3.7) следует, что если процесс проводится при постоянных значениях стандартных переменных, то

** , ,**

**,  .** (3.8)

Таким образом,

** =  =  = =  = ** (** -** хим. потенциал) (3.9)

***Химическое сродство реакции*** *Ar*:

 **** (характеризует степень отклонения от равновесия) (3.10)

в равновесии

****  (***условие равновесия***) (3.11)

***Парциальная мольная величина***:

 (3.12)

где  - любая экстенсивная (аддитивная) функция. Например, энергия Гиббса:

 (3.13)

Только для энергии Гиббса парциальная мольная величина совпадает с химическим потенциалом:

 (3.14)

 (3.15)

**4. Равновесие в системе идеальных газов**

**4.1. Расчет химического потенциала вещества**

Для расчета  используют обычно энергию Гиббса (стандартные переменные *T* и *P*) . Вычисление изменения энергии Гиббса для одного моля вещества в два этапа:

1) вычисление химического потенциала чистого вещества в стандартном состоянии,  или ;

2) расчет химического потенциала вещества в исследуемой системе, .

 (4.1)

При расчете величин  и  необходимо учитывать существование фазовых переходов, например:





Второй этап расчета химического потенциала будет обсужден при рассмотрении конкретных случаев.

**4.2. Химический потенциал идеального газа**

Уравнение состояния идеального газа



Проинтегрируем уравнение

 (4.2)

Получаем

 (4.3)

 (4.4)

где

 (4.5)

**4.3. Константа равновесия химической реакции**

Рассмотрим газофазную химическую реакцию

****

находящуюся в состоянии равновесия. Воспользуемся уравнением (3.11) и подставим в него выражение (4.4):

 (4.6)

Тогда в состоянии равновесия

 (***закон действующих масс***) (4.7)

Величина *KP* называется ***константой равновесия***. Стандартное изменение энергии Гиббса в химической реакции  :

 (4.8)

#### 5. Равновесие в системе неидеальных газов

**5.1. Уравнение состояния реальных газов**

Уравнение Ван-дер-Ваальса применимо для газов и жидкости, но для не очень высоких давлений:

 (5.1)

Уравнение Битти-Бриджмена применимо для реальных газов в шмроком диапазоне параметров:

 (5.2)

Уравнение Бертло использует критические параметры газа *Tкр* и *Pкр* :

 (5.3)

В настоящее время предпочитают описывать свойства реальных газов с помощью ***вириальных коэффициентов*** в виде:

 (5.4)

Коэффициенты зависят от температуры, например



Температура, при которой , называется ***температурой Бойля***.

**5.2. Летучесть**

Определение летучести *f* :

 (5.5)

Для идеального газа летучесть равна давлению. Для реального газа:

 (5.6)

где  - коэффициент летучести. При очень малом давлении *P\**



Поэтому изменение энергии Гиббса при переходе от идеального газа к реальному:

 (5.7)

Используя (5.7) можно рассчитать изменение различных термодинамических параметров в процессе перехода от (гипотетического) идеального газа к реальному (при *T = const* и *P = const*) :

 (5.8)

 (5.9)

 (5.10)

 (5.11)

 (5.12)

 (5.13)

 (5.14)

Если известно уравнение состояния реального газа, величину *f* нетрудно рассчитать, используя уравнение

 (5.15)

или уравнение

  (5.16)

**5.3. Химический потенциал реального газа**

 (5.17)

где стандартное состояние =1 бар (гипотетическое состояние идеального газа при *f*0 = *P*0 = 1 бар, в которое система может попасть в результате гипотетического равновесного выключения межмолекулярных взаимодействий).

**5.3. Химическое равновесие в смеси реальных газов**

В смеси реальных газов летучесть газа будет зависеть не только от его собственной концентрации, но и от химической природы и количества других газов. Однако, для практических расчетов часто используется ***приближенное правило Льюиса и Ренделла***:

 (5.18)

где - коэффициент летучести чистого *i*-го газа при давлении, равном полному давлению *P* в смеси. Тогда для равновесной ситуации имеем следующую константу равновесия:

 (5.19)

Обычно полагают, что парциальное давление газа в смеси прямо пропорционально его мольной доле:

 (5.20)

**5.4. Активность**

Активностью называется отношение летучести в реальном состоянии к летучести в стандартном состоянии при одинаковой температуре:

 (5.21)

Для газов , поэтому для них



**6. Теория равновесия гетерогенных систем**

**6.1. Условия равновесия в гетерогенной системе**

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из *Ф* фаз и *К* компонентов. Предполагается, что внешние поля отсутствуют, а границы раздела фаз – плоские. Считаем, что равновесная многокомпонентная система характеризуется условиями *T = const* и *P = const*. В равновесии потенциал Гиббса имеет минимальное значение. В многофазной системе его значение складывается из энергий Гиббса отдельных фаз:

 (6.1)



При постоянных *T*, *P* находим

 (6.2)

Переход *i-*го компонента из фазы  в фазу  можно рассмотривать как химическую реакцию



в равновесии:



поэтому



Аналогичные равенства химических потенциалов справедливы и для всех остальных фаз и компонентов. В итоге приходим к набору условий, которые должны выполняться при равновесии:

 (6.2)

Общее число таких условий равно (*Ф* - 1)*K*. С другой стороны, минимальное число параметров, которое нужно знать, чтобы охарактеризовать гетерогенную систему равно *KФ* + 2 – *Ф* (*КФ* - полное число переменных *Aij* ; два дополнительных параметра – это полное давление и температура; *Ф* - число условий на концентрации в фазах, так как в любой фазе сумма мольных долей). Поэтому вариантность гетерогенной системы (число степеней свободы) равна

 (***правило фаз Гиббса***) (6.3)

**7. Термодинамика смесей**

**7.1. Однородные функции**

 Функция называется однородной порядка *m* относительно переменных *ni* , если

 (7.1)

Для  справедливо

 (7.2)

В термодинамике обычно встречаются функции первого (экстенсивные) и нулевого порядка (интенсивные).К однородным функциям первого порядка относятся *G*, *V* и др. Из уравнения (7.2) следует, что для однородных функций первого порядка можно написать, полагая 

 (7.3)

**7.2. Уравнение Гиббса-Дюгема**

Уравнения Гиббса-Дюгема устанавливают связь между термодинамическими параметрами и составом смеси. Рассмотрим для некоторой фазы орднородную функцию первого порядка относительно переменных *ni* : . Это может быть *G*, *V* и др. Для  в общем случае можно написать

 (7.4)

Учитывая, что функция  однородна



и

 (7.5)

Получаем ***уравнение Гиббса-Дюгема***:

 (7.6)

Например, для энергии Гиббса получаем

 (7.7)

Уравнение Гиббса-Дюгема справедливо во всех случаях, независимо от того, находится система в равновесии или нет. На практике в качестве параметров удобно рассматривать мольные величины и мольные доли:

  (7.8)

 (7.9)

**7.3. Функции смешения**

Функция смешения равна разности мольной величины  смеси и суммы величин , характеризующие чистые вещества, в соответствии с их мольной долей  :

 (7.10)

Например, функция смешения для энергии Гиббса

 (7.11)

В идеальной смеси

 (7.12)

Найдем энтальпию смешения. Учитывая соотношение Гиббса-Гельмгольца



и, следовательно,



находим

 (7.13)

В идеальной смеси энтальпия смешения равна нулю:

 (7.14)

Найдем объем смешения. Объем одного моля смеси равен



Поэтому

 (7.15)

Найдем энтропию смешения. Учитывая, что



находим

 (7.16)

**7.4. Избыточные функции**

***Избыточная функция*** - Разница между функцией смешения реальной системы и функцией смешения идеальной системы:

 (7.17)

**8. Термодинамика растворов неэлектролитов**

 **8.1. Классификация растворов**

Общепринятая классификация на основе избыточных функций смешения:

1) идеальные растворы: ; ; ;

2) регулярные растворы: ; ; ;

3) атермальные растворы: ; ; ;

4) реальные растворы: ; ; .

Регулярныерастворы состоят из веществ, молекулы которых имеют близкие размеры; атермальные, наоборот, содержат молекулы с резко различающимися размерами (например, растворы полимерных молекул).

**8.2. Давление пара над раствором. Закон Рауля**

Рассмотрим раствор двух веществ, находящихся в равновесии с газовой фазой:



В общем случае для неидеального раствора:

 (8.1)

и

 (8.2)

Для чистого вещества

 , 

 (8.3)

Следовательно, значение летучести над раствором определяет соотношение

 (8.4)

Вводя коэффициенты летучести и активности, получим

 (8.5)

Если газовая фаза идеальна, то

 (8.6)

Если обе фазы идеальны, то

 (***закон Рауля***) (8.7)

**8.3. Растворимость газа в жидкости. Закон Генри**

В равновесии для растворяющегося компонента выполняется равенство



Химический потенциал растворяемого газового компонента в рассматриваемых фазах:

 , 

Уравнивая химические потенциалы, получаем

 (8.8)

Отсюда

 (***закон Генри***) (8.9)

где *КГ* – константа Генри:

 (8.10)

В идеальной системе концентрация растворенного газа в конденсированной фазе пропорциональна парциальному давлению газа над раствором:

 (8.11)

**8.4. Регулярные растворы**

Термодинамическое описание поведения регулярных растворов обычно основывается на квазикристаллической модели жидкости, в которой предполагается, что каждая молекула находится в одном из узлов квазикристаллической решетки. В случае двухкомпонентного раствора в каждом узле этой решетки можно с вероятностью *X*1 обнаружить молекулы первого типа, с вероятностью *X*2 – молекулы второго типа. Каждая молекула окружена несколькими (*Z*) соседями. Будем предполагать, что взаимодействие молекул в растворе ограничивается только взаимодействием с ближайшими соседями. Полная энергия взаимодействия молекул в одном моле раствора:

 (8.12)

 (8.13)

Тогда

 (8.14)

Энергия взаимодействия в исходных чистых веществах до смешения равна

  (8.15)

Следовательно, внутренняя энергия смешения равна

  (8.16)

Так как для регулярных растворов изменение объема и энтропии при смешении не происходит, то



Итак,

 (8.17)

Зная , можно найти  и :

 ,  (8.18)

Для активности и коэффициентов активности обоих компонентов получаем:

 ,  (8.19)

 ,  (8.20)

Энергия Гиббса смешения равна

 (8.21)

**8.5. Осмотическое давление**

Явление осмоса заключается в диффузии молекул растворителя через полупроницаемую мембрану, пропускающую только растворитель и разделяющую чистый растворитель и раствор (или растворы с различной концентрацией).

###### Химический потенциал растворителя в растворе равен



Если раствор близок к идеальному и мольная доля растворенного вещества , то

 (8.22)

Теперь можно поставить вопрос: какое давление *P* следует приложить к раствору, чтобы химический потенциал растворителя в растворе стал равен химическому потенциалу чистого растворителя? Изменение  под давлением

 (8.23)

где  - парциальный мольный объем растворителя. Считая, что  не зависит от *P*, получаем

 (8.24)

где  - осмотическое давление. Уравнивая выражения (8.22) и (8.24), находим

 (8.25)

**8.6. Химическое равновесие**

Пусть в системе протекает химическая реакция



Тогда, в соответствии с общим условием равновесия

****

константа равновесия выражается через активности компонентов:

 (8.26)

**9. Термодинамика растворов электролитов**

**9.1. Формула Борна для энергии сольватации**

***Электролит*** – вещество, молекулы которого в растворе способны распадаться на ионы. ***Сольватация*** – процесс перехода иона из вакуума в раствор. ***Энергия сольватации*** – изменение энергии Гиббса в процессе сольватации.

Энергия образования иона в вакууме:

 (9.1)

Энергия образования иона в растворе:

 (9.2)

Следовательно, энергия сольватации

 (9.3)

**9.2. Уравнение Пуассона**

###### Описание термодинамических свойств ионов в растворах через активность и коэффициенты активности осуществляется в рамках теории Дебая-Хюккеля. В самом простейшем варианте теории будем считать все ионы точечными.

Вычислим электростатический потенциал отдельного иона в зависимости от расстояния от его центра. Для нахождения усредненного потенциала необходимо решить сферически симметричное уравнение Пуассона:

 (9.4)

где  -оператор Лапласа;  - электростатический потенциал;  - плонтость зарядов на расстоянии *r* от центрального иона. На расстоянии *r* от рассматриваемого иона концентрации положительных  и отрицательных  ионов изменяются в соответствии с законом Больцмана:

 ,  (9.5)

где

 ,  (9.6)

*Z* – абсолютное значение заряда иона в единицах заряда электрона; *n*+ и *n*- - средние концентрации анионов и катионов. Если в растворе присутствуют ионы с разными зарядами, то для  получаем

 (9.7)

Используя уравнения (9.5) и (9.6), получаем

 (9.8)

Разлагая экспоненты в выражении (9.8) в ряд и ограничиваясь в каждом разложении двумя слагаемыми, а также учитывая электронейтральность раствора

 (9.9)

получаем

 (9.10)

где суммирование распространено на все катионы и анионы, присутствующие в растворе. Подставляя (9.10) в (9.4), находим

 (9.11)

Величина *I* называется ионной силой раствора:

 (9.12)

**9.2. Решение уравнения Пуассона**

Уравнение Пуассона (9.11) называется уравнением Дебая-Хюккеля. В случае сферической симметрии это уравнение принимает вид:

 (9.13)

Решение этого уравнения известно:

 (9.14)

 при , поэтому *C*2 = 0. Постоянную *C*1 можно найти из условия, что при  величина  стремится к потенциалу точечного заряда. Тогда

 (9.15)

Величину  называют радиусом ионной атмосферы.

**9.2. Коэффициент активности ионов**

###### Коэффициент активности ионов рассчитаем, зная разность химических потенциалов реального и идеального растворов:

######

Разность  равна работе по отключению взаимодействий. Величина межионного взаимодействия определяется энергией взаимодействия со своей ионной атмосферой. Для расчета энергии этого взаимодействия найдем электростатический потенциал , который создается только за счет ионной атмосферы:

 (9.16)

Потенциал, создаваемый ионной атмосферой в центре координат:



В процессе включения межионных взаимодействий энергия взаимодействия определяется выражением:

 (9.17)

Мольная энергия взаимодействия равна

 (9.18)

Следовательно,

 (9.19)

**9.3. Теория Дебая-Хюккеля во втором приближении**

Теория Дебая-Хюкеля позволяет учитывать конечные размеры ионов. Пусть ион представляет собой сферу радиусом *a*. Решение Пуассона сохраняется:



Величину константы *C*1 будем определять из условия, что напряженность электрического поля на границе ион-раствор не зависит от способа вычисления:





В результате получаем:

 (9.20)

Повторяя предыдущие рассуждения, для  находим

 (9.21)

**9.3. Среднеионный коэффициент активности**

В растворах электролитов невозможно изменять концентрацию только катионов, не меняя при этом концентрацию анионов. Поэтому экспериментальные данные позволяют определить только среднеионный коэффициент активности.

Рассмотрим электролит типа *MmLl* , диссоциирующий на ионы по уравнению

 (9.22)

Энергия Гиббса исходной соли, растворенной в числе *n* молей и имеющую концентрацию *C* :

 (9.23)

Энергию Гиббса этой же соли в растворе можно записать через химические потенциалы отдельных ионов:

 (9.24)

Это же выражение можно записать через среднеионный коэффициент активности :

 (9.25)

Сравнивая (9.23) и (9.25), получаем выражение для активности соли

 (9.26)

где среднеионный коэффициент активности

 (9.27)

Используя выражение для коэффициентов активности ионов из теории Дебая-Хюккеля, можно получить уравнение Дебая-Хюккеля для среднеионного коэффициента активности:

 (9.28)

Если член  мал по сравнению с единицей, то получаем ***предельное уравнение Дебая-Хюккеля***:

 (9.29)

**9.4. Влияние ионной силы на степень электролитической диссоциации**

Рассмотрим диссоциацию слабого электролита



Константа равновесия этой реакции равна

 (9.30)

Обычно предполагают. Что коэффициенты активности  и  зависят отионной силы, в то время как коэффициент активности  нейтральной молекулы – нет.

**9.5. Стандартное состояние ионов в растворах**

В качестве стандартного состояния для растворов электролитов принято выбирать гипотетический раствор с единичной концентрацией (например, 1 моль/л), в котором электростатическое взаимодействие ионов отсутствует. В качестве начала отсчета термодинамических величин принимают, что для иона *H*+ в водном растворе при 25 0С

 ,  , 

**9.6. Кислотно-основные равновесия**

***Кислота*** – вещество, молекулы которого способны отдавать протон другим молекулам.



***Основание*** – вещество, молекулы которого способны принимать протон от других молекул.



****

**9.6. Диссоциация воды**

Чистая вода является одновременно слабой кислотой и слабым основанием:



Константа равновесия этой реакции



Обычно считают, что в разбавленных водных растворах  мало отличается от единицы, и тогда

 (***ионное произведение воды***) (9.31)

Считая, что отличие концентраций от активностей мало, можно записать



Величина  хорошо известна при разных температурах. При 25 0C

 моль2/л2

 чистой воде при 25 0C :

 моль/л

Активность иона водорода  обычно измеряют в шкале водородного показателя *pH*:

 (9.32)

Если концентрация невелика, то можно пренебречь различием концентраций и активностей, и положить:

 (9.33)

**9.7. Диссоциация кислот и оснований**

Диссоциация кислоты:



Константа диссоциации в приближении малого отличия концентраций от активностей:

 (9.34)

Аналогично в случае основания:



 (9.35)

По аналогии с *pH* константы равновесия для кислот (*pKa*) и оснований (*pKb*):

 ,  (9.36)

Сильные кислоты и основания – такие соединения, который нацело диссоциируют при любых концентрациях (например, *HCl*, *KOH* и др.). Слабые кислоты и основания дииссоциируют не полностью (например, *CH3COOH* и др.).

**9.8. Буферные растворы**

Растворы слабых кислот (оснований) с солями этих же кислот (оснований), но с катионом сильных оснований (кислот) образуют буферные растворы. В буферных растворах *pH* слабо реагирует на разбавление и на добавки кислот и оснований.

Типичная буферная смесь:  с концентрациями около 0.1 моль/л. В этом случае концентрация аниона практически полностью определяется исходной концентрацией соли, которая нацело продиссоциирована, а концентрация непродиссоциированной формы кислоты практически полностью определяестя исходной концентрацией кислоты. В итоге получаем:

 (9.37)

Отсюда

 (***уравнение Гендерсона***) (9.38)

**10. Электрохимические элементы**

**10.1. Классификация электродов**

***Электрод*** – проводник, погруженный в электролит. Каждый электролит характеризуется ***электродным межфазным потенциалом*** – разностью напряжений между электродом и электролитом.

***Электроды первого рода*** – системы, у которых значение электродных потенциалов зависит от активности окисленной (или восстановленной) формы. Например, *Ag* помещенный в раствор *AgNO*3 : на электроде происходит реакция



К электродам первого рода относится также водородный электрод: черненая платина, погруженная в раствор кислоты и обдуваемая потоком газообразного водорода. На электроде происходит реакция

(газ)

Потенциал водородного электрода, у которого активность ионов водорода равна единице и летучесть газообразного водорода равна 1 бар, принимается на нуль отсчета стандартных электрохимических потенциалов (нормальный водородный электрод, НВЭ). Принята следующая запись для электродов первого рода: *Mn*+,*M*0 или *Mn*+|*M*0, где *Mn*+ - окисленная форма (Ox), *M*0 – восстановленная форма (Red) вещества электрода.

***Электроды второго рода*** – системы, у которых значение электродных потенциалов не зависит от активности окисленной и восстановленной формы металла, а определяется активностью анионов, не принимающих участие в окислительно-восстановительных превращениях. Такие электроды состоят из металла, покрытого его труднорастворимой солью и погруженного в раствор, содержащий анионы этой соли. Например, хлорсеребрянный электрод, который представляет собой металлическое серебро, покрытое осадком хлорида серебра и погруженное в раствор, содержащий анионы хлора. На этом электроде происходит окислительно-восстановительная реакция



Для электродов второго рода принята запись *M*0,*MnXm*,*X* -

***Электроды третьего рода*** – системы, у которых значение электродного потенциала не зависит от активности окисленной и восстановленной формы, а определяется активностью катиона в растворе. Этот электрод состоит из металла, на котором осажены две труднорастворимые соли. Например, серебро, покрытое сначала хлоридом серебра, а затем хлоридом цинка; электрод погружен в раствор *PbNO*3 . На этом электроде идет процесс



Для электродов третьего рода принята запись 

### Встречаются *окислительно-восстановительные электроды*, значение электродного потенциала которых зависит от активности окисленной и восстановленной формы ионов в растворе. Этот электрод состоит обычно из инертного металла (платина, палладий, и т.д.), погруженного в раствор, содержащий ионы как высшей, так и низшей форм окисления. Например,



При обозначении окислительно-восстановительного электрода указывают на природу нейтрального металла в виде Ox, Red (Pt). Например  .

**10.2. Механизм образования электродных потенциалов**

### Рассмотрим водородный электрод



При этом металлическая платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. *H*+ , покидая платину, совершает работу против электрических сил. В равновесии

 (10.1)

где  - химический потенциал электрона в платине. Раскрывая это выражение, получим



где  и  - электрический потенциал раствора и платинового электрода, соответственно;  - летучесть газообразного водорода;  - активность катионов водорода в растворе; *n* – заряд протона или число электронов, участвующих в реакции; *F* – число Фарадея (*F* = *eNa* = 96485 Кл/моль). Для разности потенциалов находим

 (10.2)

где

 (10.3)

представляет собой стандартный электродный потенциал водородного электрода, принимаемый равным нулю для указанных выше стандартных условий. Величину

 (10.4)

***называют потенциалом полуэлемента***, или ***электродным*** ***потенциалом***. Эту величину записывают в общем виде

 (10.5)

**10.3. Напряжение гальванического элемента**

***Гальванический элемент*** – два электрода, соединенные проводником. ***Напряжение гальванического элемента*** – это предельное значение разности электродных потенциалов, при токе через элемент, стремящемся к нулю.

Например, гальванический элемент из двух электродов первого рода:



Исходя из общей формулы (10.5), запишем выражения для потенциалов обоих электродов:





Напряжение гальванического элемента:

 (10.6)

где

 (10.7)

Величину *E*0 называют ***стандартной разностью электродных потенциалов***:

 (10.8)

Уравнение (10.6) называется ***уравнением Нернста***.

**10.4. Распределение и потоки ионов через мембрану**

Движение ионов через полупроницаемую мембрану может привести к возникновению разности электрических потенциалов на мембране, из за разной проницаемости мембраны для разных ионов. Эта разность потенциалов влияет на равновесное распределение других ионов, переносимых через мембрану.

Рассмотрим раствор, содержащий ионы *X*+ и *Y* -, разделенный мембраной на две части (1) и (2), каждая из которых характеризуется концентрациями ионов и своим электрическим потенциалом: (,, ) и (,,). Выпишем выражения для химического потенциала катиона в первой и во второй части системы:

 (10.9)

 (10.10)

В равновесии выполняется равенство химических потенциалов:

 

откуда следует, что

 (10.11)

Аналогично, для аниона :

 (10.12)

Сравнивая уравнения (10.11) и (10.12), получаем

 (***Доннаново равновесие***) (10.13)

**11. Адсорбция**

**11.1. Поверхностная адсорбция**

***Физическая адсорбция*** – происходит за счет дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий молекул, образования водородных связей и других сил электростатического характера. Характерная теплота адсорбции 2-5 кДж/моль.

***Химическая адсорбция*** – происходит за счет образования химических связей. Характерная теплота адсорбции 10 кДж/моль.Может сопровождаться диссоциацией молекул адсорбата и другими его химическими превращениями.

**11.2. Изотерма адсорбции Ленгмюра**

Рассмотрим процесс адсорбции с учетом степени заполнения монослоя на поверхности:



Если *Nп* - полное число мест на поверхности, и  - степень заполнения поверхности, то константа равновесия равна

 (11.1)

где  - концентрация адсорбата (вещества *M*) в среде,  - коэффициент активности адсорбата в среде,  - коэффициент активности поверхностных молекул. Уравнение (11.1) можно преобразовать к виду

 (***изотерма Ленгмюра***) (11.2)

**11.3. Прикладные задачи адсорбции.**

При изложении современной ситуации, хорошо известной лишь специалистам, может создаться впечатление о ненадежности традиционной интерпретации адсорбционных данных, где все и вся может подвергаться сомнениям и критике: и классический метод БЭТ, и методы расчета объема и распределения микропор и т.д. Но эта ситуация хорошо описывается известным изречением Уистона Черчилля, который сказал в другое время и по другому поводу, что ”...нет ничего хуже демократии, но ничего лучшего человечество не придумало”. Заменив *демократию* на *адсорбцию* (физическую, которая более универсальна и демократична, чем разновидности специфической и химической адсорбции ), получим афоризм, довольно точно описывающий современную ситуации в методологии исследований текстурных характеристик. Действительно, все другие *”неадсорбционные”* методы, время от времени появляющиеся и исчезающие, как правило, уступают физадсорбции и в универсальности, и в прямой связи с геометрическими характеристиками разных уровней и законами их формирования.

Конечно, современные исследования текстуры трудно вообразить без использования электронной микроскопии и многих других спектральных и прочих методов. Сейчас время *комплексных* подходов, хотя пока недостаточно четко определены области оптимального использования разных методов. Здесь, говоря на языке математики, пока не совсем ясно, где эти области образуют *пересекающиеся*, а где-*дополняющие* множества достоверной информации. Но адсорбционные методы, которые в последнее время резко эволюционируют, в любом случае сохранят достойное место среди других методов исследования текстуры и ее изменений. А все сомнения в надежности традиционной интерпретации адсорбционных данных-прямое следствие развития теории адсорбции и текстурологии последних лет; просто в настоящее время старые методы интерпретации начинают казаться все более неудовлетворительными, а новые слишком молоды, чтобы на них уверенно опереться, но они очень быстро взрослеют.

А данная глава посвящена многочисленным возможностям использования адсорбции и адсорбентов для решения прикладных задач, непосредственно не связанных с измерениями текстурных характеристик, но прямо зависящих от этих характеристик. Итак, в каких еще задачах эффективно используются или могут использоваться адсорбция и адсорбенты ?

*Использование адсорбции для задач очистки (****удаления*** *компонентов)*.

Наиболее прямая задача адсорбции- *селективное поглощение* компонентов газовых и жидких сред. Эта задача, в свою очередь, может быть разделена на две подгруппы задач.

К **I** подгруппе относем задачи типа *поглощение для очистки основного ( целевого) компонента от ненужных или вредных сопутствующих компонентов,* т.е. удаления этих компонентов*..* Это многочисленные задачи очистки, осушки, поглощения вредных примесей, дурных запахов и т.д.. К этой же группе относится довольно новое перспективное направление медицинского использования адсорбции и адсорбентов для очистки крови (*гемосорбция*), лимфы (*лимфосорбция*), плазмы (*плазмосорбция*), сюда же примыкают очистка питьевой воды, промышленных стоков и газовых выбросов, спирта, сахара, регулирования качества пива, адсорбенты в сигаретных фильтрах и т.д. и т.п.

В этой группе задач главное - эффективность *удаления* нежелательных компонентов*, степень очистки* целевого компонента на стадии *адсорбции*, расход адсорбента на очистку одного и того же количества целевого или удаляемого компонента. Очистка может проводиться с периодической *регенерацией* адсорбента, т.е. восстановлением его свойств или *без регенерации* с периодической заменой адсорбента. Необходимость регенерации в каждом конкретном случае определяется экономикой и вопросами безопасности. При поглощении радиоактивных и других особо опасных веществ или токсичных компонентов при гемосорбции повторное использование адсорбента, как правило, недопустимо. Здесь применяется режим “одноразового” использования. Такой же режим часто выбирается из экономических соображений, когда регенерация, обычно требующая значительных энергозатрат, экономически нецелесообразна, когда дешевле заменить адсорбент, а использованный захоронить или сжечь, если это не связано с выделением вредных примесей. Так поступают, например, с адсорбентами, после их использования для удаления разливов масла или нефти с поверхности водоемов, для очистки при малом или нерегулярном объеме выбросов и т.д. Одноразовое использование в большинстве случаев требует применения недорогих адсорбентов, синтезированных из дешевого сырья по несложной технологии ( например, получаемых активированием глин или органических отходов).

Регенерация адсорбента становится рентабельной при больших объемах очищаемых компонентов, в условиях непрерывных или достаточно регулярных процессов. Выбор режима регенерации также определяется экономическими соображениями с учетом обеспечения желаемой степени очистки целевого компонента при его адсорбции. При многоцикловой работе предельная адсорбционная емкость адсорбента определяется разницей равновесных величин адсорбции на стадиях адсорбции и регенерации.

*Использование адсорбентов для* ***выделения*** *компонентов газовых и жидких сред.*

К **II** подгруппе отнесем задачи типа *поглощение с целью выделения ценного компонента* в концентрированном или в предельно чистом виде. Это многочисленные задачи *рекуперации*, т.е. возврата в производство летучих растворителей, выделяющихся при сушке окрашенных изделий, извлечение ценных компонентов из морской воды или продуктов гидродобычи с подземной экстракцией ценных компонентов. На этом основана, например, современная добыча золота. Рассыпное грубодисперсное золото преимущественно кончилось, сейчас чаще добывают высокодисперсное золото, экстрагируемое из породы комплексообразующими цианатами. Далее эти комплексы извлекают из раствора с помощью активных углей и десорбируют в виде концентрата для последующей переработки. Подобный метод начинает применяться и для добычи некоторых полезных ископаемых, его преимущества- в резком упрощении и удешевлении технологии, где вместо шахт с их сложным подземным оборудованием могут буриться более простые скважины с системами ввода и вывода экстрагирующего агента и выделения растворенных компонентов. В принципе в этих случаях возможно непосредственное введение адсорбента в экстрагирующий раствор, что приведет к резкому увеличению содержания извлекаемого компонента в единице объема раствора.

В этой подгруппе задач важна как *степень извлечения* на стадии адсорбции, так и условия и полнота *десорбции*, которая здесь проводится уже не только с целью регенерации адсорбента. Соответственно, такие процессы осуществляются, как правило, в цикловых режимах с периодическим проведением стадий *адсорбции и десорбции.*

В случаях, когда десорбция неэкономична или малоэффективна, целевой компонент можно выделять путем экстракции, растворения или даже сжигания адсорбента (последнее- при извлечении металлов с помощью малозольных активных углей)Кроме того, десорбция иногда совмещается с модификацией поглощенного компонента. Например, поглощение SO2 на активных углях из горячих промышленных газовых выбросов часто сопровождается окислением до SO3. В этих случаях возможна, например, десорбция растворами NaOH с выделением Na2SO4 для получения гипса или непосредственно в виде SO3 для последующего получения H2SO4.

На непрерывном протекании адсорбционно-десорбционных процесс-сов основана *аналитическая адсорбционная хроматография*, которую иногда удается использовать и для непрерывного разделения компонентов в вариантах препаративной или промышленной хроматографии.

*Использование адсорбции для задач* ***хранения****.*

Способность адсорбентов поглощать различные вещества в довольно больших количествах может быть использована и для задач *хранения* различных компонентов *в адсорбированном виде*. Сначала отметим, что способность аккумулировать, а затем постепенно отдавать- это вообще распространённое свойство адсорбции и адсорбентов. Например, хорошие французские духи отличаются от обычных “*нефранцузских”* не только изысканным ароматом, но и способностью достаточно долго сохранять этот аромат. А этот эффект сохранения аромата прямо связан с их адсорбци-онно-десорбционными характеристиками, в том числе способностью адсорбироваться, например, на коже и затем медленно десорбироваться в заданных количествах. Поэтому парфюмерам тоже полезно знать основные законы адсорбции. На этом же принципе могут быть основаны дозировщики микроконцентраций различных газов, наиболее эффективные при крутой изотерме десорбции в области капиллярно-конденсационного гистерезиса, способные “хранить и отдавать” значительное количество компонента с практически постоянной концентрацией в газовой фазе. В качестве другого примера можно привести известный способ хранения ацетилена в *абсорбированном* или *адсорбированном* виде для предотвращения его способности взрываться при хранении в чистом виде в баллонах.

Еще более актуальна задача создания *адсорбентов-аккумуляторов* природного газа и СН4, способных при давлении 2-4 МПа удерживать эти газы в количествах, эквивалентных их содержанию в баллонах при давлении 15-20 Мпа и десорбировать при атмосферном давлении. Это позволит заменить тяжелые стальные баллоны высокого давления на гораздо более легкие баллоны из высокопочных армированных полимеров или композитов и тем самым решить проблему перевода автотранспорта на экологически более чистое топливо-СН4. В этом направлении ведутся интенсивные исследования, задача принципиально разрешима, например, с помощью углеродных молекулярных сит с минимальным свободным объемом пор и промежутков, не участвующих в адсорбции. Такие же аккумуляторы разрабатываются и для хранения других газов, предназначенных как для технологического использование, так и в качестве источников энергии сжатого газа.

Способность *адсорбировать* при увеличении концентрации поглощаемых компонентов и *десорбировать* при снижении их концентрации может быть использована в *адсорбционных стабилизаторах концентра-ции* или *адсорбционных демпферах,* (рис.....) которые могут устанавливаться, например, перед каталитическим дожигателем, работающим в условиях больших колебаний входной концентрации окисляемых компонентов. При этом предельно высокие концентрации компонента могут приводить к чрезмерному адиабатическому разогреву катализатора, а слишком низкие-чрезмерному охлаждению. Разместим перед таким реактором слой адсорбента, обратимо поглощающий окисляемые компоненты. Пусть изотерма адсорбции этих компонентов на выбранном адсорбенте линейна, а средняя концентрация далека от насыщения. Через некоторое время в адсорбере установится равновесие между величиной адсорбции и средней концентрацией компонента в газовом потоке, в этом случае газ проходит через адсорбер без изменений. Всякое увеличение концентрации компонента на входе в адсорбер сопровождается его *поглощением*, а снижение концентрации-*десорбцией* ранее погло-щенного. В результате такой демпфер сглаживает колебания концентрации до допустимых значений и повышает надежность работы каталитического дожигателя.

*Адсорбенты как* ***носители*** *и диспергаторы.*

Адсорбенты широко используются в катализе в качестве *носителей катализаторов*, обеспечивающих *формирование и стабилизацию* высокой дисперсности нанесенных активных компонентов катализатора. Такие системы являются по сути дисперсными системами типа т/т, где носитель выполняет роль дисперсионной среды.

Наряду с обычными металлическими и другими твердофазными нанесенными катализаторами, последнее время все большее внимание привлекают различные нанесенных *гомогенно-гетерогенные* катализаторы, совмещающие возможности тонкого направленного синтеза активных центров в гомогенном катализе с простотой отделения катализатора от продуктов реакции, достигаемой в гетерогенном катализе. Многообещающим представляется симбиоз ферментативного и гетерогенного катализа в виде различных форм иммобилизации. Такое объединение в принципе позволяет многократно использовать довольно сложные и дорогостоящие гомогенные катализаторы, открывает новые возможности регулирования их селективности и активности за счет оптимизации химического состава и текстуры носителя-адсорбента.

Аналогично, адсорбенты могут быть носителями-диспергаторами и многих некаталитических систем, где сохранение высокой дисперсности необходимо для обеспечения различных физических и химических свойств, начиная от магнитной памяти ферромагнетиков и кончая сверхпроводимостью керамики, свойства которой, как утверждают, также зависят от дисперсности.

Возможность иммобилизация биологических медицинских препаратов на носителях позволяет использовать особо сильно действующие пре-параты, которые опасно *бесконтрольно* приводить в контакт с человеческим организмом. Но *иммобилизованные* формы таких препаратов вполне могут контактировать, например, с кровью во внешнем устройстве, т.е, в режиме гемосорбции с соответствующим контролем и последующим удалением или приниматься внутрь на ограниченное время пребывания в организме.

В качестве еще одного примера можно отметить перспективность использования радиоактивных препаратов на прочно их удерживающих адсорбентах-носителях, повышающих безопасность, позволяющих дополнительно контролировать излучение и т.д.

*Адсорбенты в энергетике.*

В последнее десятилетие стали уделять внимание еще одной особенности адсорбции и адсорбентов-*экзотермичности* адсорбции и *эндотермичности* десорбции. На основе этих эффектов разрабатываются многочисленные *адсорбционные тепловые машины*, необходимость в кото- рых обусловлена непрерывно растущей стоимостью энергии, ужесточающимися экологическими требованиями, а также поиском новых портативных и экологически безопасных устройств для получения тепла или холода. В этом плане любой адсорбер можно рассматривать как тепловую машину, выделяющую тепло при адсорбции и поглощающую тепло при десорбции.

В качестве простейшего примера возможных адсорбционных аккумуляторов тепла или холода рассмотрим холодильник, встроенный в бак молоковоза, который заполнен водой в виде пленки на каком либо носителе для увеличения поверхности испарения. Это испарение обеспечивает охлаждение и происходит за счет адсорбции паров, напри-мер, в адсорбером с цеолитом или другим микропористым адсорбентом, который расположен вне бака с молоком. Эндотермический эффект охлаждения может быть несколько усилен при испарении не с свободной поверхности жидкой пленки, а из пленки, адсорбированной на каком-либо крупнопористом носителе. Регенерация этих адсорбентов может прово-диться в стационарных условиях с использованием дешевых источников энергии и выполнении соответствующих экологических требований. Другой пример- устройство для быстрого разогрева двигателя автомобиля в зимних условиях, представляющее, например, встроенный в двигатель адсорбер с цеолитом, заливаемый дозированным количеством воды. Температура при этом может превышать 1000С, тепловыделение-~15-20 ккал/моль воды (3.5-4.5 кДж/г воды). В настоящее время на этом принципе разрабатываются кондиционеры для автомобилей, жилых помещений и т.д. ( в последнем случае возможно использовать солнечную энергию днем для регенерации и получать тепло в ночное время или пасмурные дни).

Кроме того, высокодисперсные и пористые системы в последнее время начали рассматривать как перспективные материалы для хранения и преобразования *электрической энергии*- в различного рода электрохимических батареях, аккумуляторах, топливных ячейках и фильтрах. Известно, что емкость электрического конденсатора пропорциональна площади поверхности его пластин-электродов, диэлектрической проницаемости размещаемого между пластинами диэлектрика и обратно пропорциональна толщине слоя диэлектрика. Параметры такого конденсатора могут быть существенно улучшены при использовании композиций на основе пористых и дисперсных мате-риалов. Так, например, площадь электрода толщиной h≈0.1 мкм, изготовленного из пористого углеродного материала с удельной поверх-ностью A≈500 м2 /г, превышает площадь обычного непористого электрода почти в 500 раз, что следует из простого соотношения **fA=A ρ(1-ε)h**, где **ρ**-плотность мате-риала электрода с пористостью **ε, fA-**отношение поверхностей пористого и непористого электрода.

Один из наиболее перспективных электрохимических аккумуляторов для малой электроники (часы, калькуляторы и др.) изготавливается из пористого графитоподобного углерода, интеркалированного фтором. На внешней поверхности такого электрода размещается металлический литий, образующий с фторуглеродом гальваническую пару. Взаимодействие лития и фтора приводит к выделению электрической энергии.

Наконец, адсорбенты, насыщенные газом при высоком давлении, могут использоваться как *аккумуляторы механической энергии.*

Совокупность возможных направлений использования адсорбции и адсорбентов представлена на схеме

а)АДСОРБЕНТЫ НОСИТЕЛИ

селективное поглощение: стабилизация дисперсности

выделение и концентрирование тепловые аккумуляторы

хранение аккумуляторы энергии

хроматография демпферы концентрации или энергии.

*Основные понятия кинетики и динамики адсорбции*

Кратко рассмотрим особенности адсорбции из потока в задачах очистки, выделения и концентрирования разных компонетов из газовых смесей. Закономерности таких процессов исследуются в отдельном разделе теории адсорбции, называемом *теорией кинетики и динамики адсорбции*.

К *кинетике адсорбции* (и десорбции) обычно относят адсорбционные процессы, происходящие на уровне зерна или тонкого слоя зерен, в котором отсутствует градиент концентраций адсорбтива по толщине слоя и рассматриваются лишь градиенты по радиусу зерна адсорбента. В каталитических исследованиях это соответствует режиму *идеального смешения*, который реализуется в безградиент-ных реакторах. Собственно акт физадсорбции не требует энер-гии активации, проходит достаточно быстро и лимитируется процессами транспорта в объеме зерна ( т.е. *внутренней диффузией* ) или подводом к внешней поверхности зерна (т.е. *внешней диффузией*). Однако, ввиду экзотермичности адсорбции и зависимости равновесных величин адсорбции от температуры, кинетика адсорбции может лимитироваться *отводом тепла*. Стадия десорбции практически всегда связана с энергией активации, требуемой для отрыва молекулы адсорбата от адсорбента, поэтому эта стадия может лимитироваться как собственно актом десорбции (связанным с теплоподводом), так и внутри- или внешне- диффузионными процессами. В остальном кинетика адсорбции и десорбции описывается общими уравнениями массообмена и теплообмена, которые подробно описаны в литературе.

К *динамике адсорбции и десорбции* относят процессы, происходящие *в слое зерен* с градиентом концентрации адсорбтива по длине слоя. Это процессы, аналогичные происходящим при фронтальной газоадсорбционной хроматографии, которая отличается от обычной газоаналитической хроматографии непрерывной подачей исходной газовой смеси в слой адсорбента. Процессы динамики *десорбции* в токе газа более подобны процессам, происходящим при проявительной хроматографии. Основная задача динамики адсорбции- расчет аппаратов-адсорберов, предназначенных для удаления более адсорбируемых компонентов из газовых или жидких смесей (например, осушка влажного воздуха, его очистка, очистка промышленных стоков и др.) или, наоборот, выделения более адсорбируемых компонентов для последую-щего их использования-*рекуперации*. (Термин *рекуперация* происходит от лат. *recuperatio*-возвращение, получение обратно, в современной трактов-ке-улавливание и использование отходов производства для повторного применения; в общем случае можно рекуперировать как вещества так и энергию). В режимах адсорбции с рекуперацией рабочими стадиями являются и стадия адсорбции и стадия десорбции. Если десорбируемый компонент- называемый иногда *десорбатом*, не предполагается использовать, то стадию десорбции, проводимую в таких случаях лишь для восстановления свойств адсорбента, называют стадией *регенерации адсорбента*.

Процессы адсорбции *экзотермичны*, а обратные им процессы десорбции обычно требуют подвод тепла.

*Динамика адсорбции в изотермических условиях.*

Рассмотрим модельный случай изотермической адсорбции, не осложненной тепловыми эффектами (в гетерогенном катализе его аналог-режим *идеального вытеснения*). Пусть изотерма адсорбции поглощаемого компонента (адсорбтива) имеет форму типа изотермы Ленгмюра, которая характерна для многих случаев адсорбции на тонкопористых адсорбентах. Через слой зерненого адсорбента длиной **L** продувают смесь газа-носителя с адсорбтивом. Концентрацию адсорбтива на входе в слой обозначим **С0**, удельную скорость газа, отнесенную к единице сечения адсорбера, обозначим **w**, пусть эти значения в ходе эксперимента поддерживаются постоянными. Дополнительно допустим, что концентрация адсорбата в адсорбенте до начала эксперимента равна нулю. Проследим за изменениями концентрации адсорбтива **С(L,τ)** и его содержанием в адсор-бированном виде **а(L,τ)** по длине слоя **L** в разные моменты времени **τ**.

Исследования таких процессов показывают, что в начальный пери-од времени **τ** при **τ<τ**0, где **τ**0 - некоторое характерное время, происходит насыщение лобового слоя длиной **Lф** в нестационарном режиме. Далее при времени **τ** > **τ**0 на длине слоя **L > Lф** устанавливается стационарный режим с показанным на рис...... изменением профиля концентраций, ко- торый называют *фронтом сорбции*. В стационарном режиме фронт сорбции перемещается с постоянной скоростью **U =C0w/a0Δ**, где **С0** - концентрация на входе, **а0**-равновесная этой концентрации величина адсорбции, **Δ**- насыпная плотность адсорбента. На этой стадии в слое сорбента можно выделить 3 характерных зоны ( см. рис......): зону *работающего слоя* **L0**, в которой простирается фронт адсорбции, и кон-центрация адсорбтива снижается от **С0** до **С**~0, зону *отработавшего слоя*, в котором концентрация адсорбтива равна С0 и зону, которая еще не участвует в процессе ( зона *неработвшего слоя*). В момент, когда фронт адсорбции достигает конца слоя, концентрации адсорбтива в газовом потоке на выходе из слоя начинает увеличиваться от **С**≈O до **С0**.

График изменений концентрации адсорбтива на выходе из слоя в зависимости от времени **τ** называется *выходной кривой* ( или кривой прос-кока). Время до появления заданной концентрации адсорбтива **Сп** за слоем называется *временем до проскока* **Сп** или *временем защитного действия* слоя данного адсорбента до заданного проскока. Реализуемая за время до проскока величина адсорбционной емкости называется *динамической емкостью*, которая всегда несколько ниже равновесной емкости в статических условиях из-за неполной отработки замыкающего слоя. Зависимость времени защитного действия от длины слоя адсорбента **L** в хорошем приближении описывается обычно уравнением Шилова

 **τ = К L - τ0**  (1)

где **К**= **a0Δ/ C0w**,= **U-1**, **U**- скорость перемещения фронта адсорбции в стационарной области. Параметр **τ0**, называемый *потерей времени защитного действия*, связан с начальным периодом формирования рабо-тающего фронта.

Следует отметить, что это уравнение Николай Александрович Шилов, выдающийся русский физико-химик, получил в 1916 г. во время I мировой войны при испытаниях первых противогазов в условиях фронтовой лаборатории Западного фронта русской армии. Эту лабораторию он, профессор МГУ, добровольно возглавил после первых газовых атак на фронте с применением боевых отравляющих веществ. Уравнение Шилова и общие представления о динамике адсорбции в условиях проти-вогаза были опубликованы в 1929 г. журнале Русского Физико-Хими-ческого общества, В этой публикации были по сути предопределены основы современной динамики адсорбции.

В современной трактовке величина параметра **τ0** может быть представлена как

**τ0** =[ **a0Δ/ C0β] f(C/C0**)

в результате

**τ**=[ **a0Δ/ C0 w]L -** [ **a0Δ/ C0β] f(C/C0**) (2)

или

**τ**=[ **a0Δ/ C0 w] [L-Lô) (3)**

где Lф ≈L0 =(w/**β**) **f(C/C0**)-длина зоны формирования cтационарного режима (называемой также по Шилову *зоной параллельного переноса* точек концентрационного фронта), **f(C/C0**)- функция фиксированных значений проскоковых концентраций.

А теперь запишем уравнение материального баланса изотермической адсорбции в элементе слоя адсорбента длиной **dL** в виде

**∂(àΔ)/∂τ + ∂Ñ/∂τ + ∂(wÑ)/ ∂L = D\* ∂2Ñ/ ∂ L2**  (4)

где составляющая **∂(аΔ)/∂τ** соответствует изменению содержания адсорбированного компонента в единице объема слоя за единицу времени, **∂С/∂τ**-изменение концентрации адсорбтива в пространстве между зернами в единице объема слоя за единицу времени, **∂(wС)/ ∂L** -изменение содержания адсорбтива при прохождении фронта через единицу длины слоя. Правая часть уравнения определяет изменения концентрации из-за продольной диффузии. Здесь **D\*** -коэффициент продольной диффузии, учитывающий нарушения структуры потока в слое, связанные с неравномерностью упаковки зерен, стеночными эффектами, застойными зонами и т.д.

Для описания суммарного процесс изотермической динамики адсорбции к уравнению баланса (4) необходимо добавить уравнение изотермы адсорбции (5)

 **а=f(C)** (5)

и уравнение кинетики адсорбции в слое малой толщины

 **∂(аΔ)/∂τ =ψ(а,С) (6)**

Система уравнений (4-6) не имеет общего аналитического решения и обычно рассматриваются решения лишь для идеализированных и частных случаев. Так, в условиях, когда эффект продольной диффузии пренебрежимо мал и допустимо полагать, что **D\***~0, последний член зануляется. Далее, в газоадсорбционной хроматографии обычно допускается, что при малых скоростях газового потока в каждой точке адсорбционного фронта устанавливается равновесие, что позволяет дополнительно исключить уравнение (6)

В этом случае оставшаяся система уравнений имеет два решения:

  **U = w/[1+ а0Δ /C0 ]** (7)

  **U = w/[1+ f'(Ci )]** (8)

Решение (7) называется уравнением Вильсона и соответствует гипотетическому случаю движения ”обрывного” фронта, при котором концентрация адсорбтива изменяется скачкообразно от С0 до 0. Здесь **аΔ**- величина равновесной адсорбции в единице объема слоя при концентрации **С0**. Более реальное решение (8) называется законом Зельдовича-Викке. В этом уравнении **f'(C ) = ∂аΔ/∂C⎮Ci-** производная изотермы адсорбции при концентрации **Сi**.

Рассмотрим особенности решения (8) для разных видов изотерм адсорбции.

15.8. *Влияние формы изотерм адсорбции на динамику сорбции*.

*Выпуклая изотерма адсорбции* ( наиболее распространенный и практически значимый случай). Рассмотрим движение двух точек адсорбционного фронта **С1** и **С2**, причем **С2>С1**. Производная изотермы адсорбции **f'(C1) > f'(C2 )**, поэтому точка с концентрацией **С2** должна двигаться быстрее точки с концентрацией **С1**. Но насыщению слоя при концентрации **С2** должно предшествовать насыщение при концентрации **С1**. В результате фронт по мере перемещения по слою должен становиться все круче, в пределе превращаясь в *обрывной фронт*, все точки которого двигаются с постоянной скоростью, определяемой уравнением Вильсона. Но эти решения относятся к модельной ситуации, возникающей в реакторе идеального вытеснения без учета факторов размытия фронта. На практике конечная скорость адсорбции, как и неоднородности слоя неизбежно приводят к *размытию* адсорбционного фронта. При этом кинетика адсорбции обычно выражается уравнениями

 **da/dτ = βã (Ñ - Ñ\* )** (9)

или

 **da/dτ = βin (а\* - а )** (10)

где уравнение (9) соответствует условиям внешней диффузии, а уравнение (10)- внутренней диффузии; здесь **βг** и **βin** коэффициенты внешнего и внутреннего массообмена, **С**- концентрация в потоке вне зерна, **С\*** концентрация у внешней поверхности, равновесная величине адсорбции в объеме зерна. **а\*** -величина адсорбции, равновесная концентрации в потоке **С**, **а**- текущее значение величины адсорбции.

Cуммарный эффект размытия при выпуклой изотерме адсорбции обычно выражают уравнением Тодеса-Биксона

 1/**b =1/bг+1/bin +D\*/w2**  (11)

где **β**- суммарный коэффициент массообмена, включающий вклад внешней, внутренней и продольной диффузии. Согласно этому уравнению, суммарное диффузионное сопротивление равно сумме сопротивлений как в законе Кирхгоффа для электрических цепей.

В результате положение концентрационных точек адсорбционного фронта при выпуклой изотерме адсорбции определяется двумя противоположно действующими факторами: фактором *размытия*, стремящимся ускорить перемещение точек с низкой концентрацией, и фактором *сжатия*, вытекающим из значений производной изотермы адсорбции, который стремится *сдержать* перемещение точек с низкой концентрацией. В результате на некотором расстоянии от входа в слой - на длине **L>Lф** эти факторы взаимокомпенсируются и устанавливается стационарный режим параллельного переноса фронта. Длина слоя **L < Lф** соответствует нестационарному режиму или *зоне формирования* работающего слоя **L0**, причем обычно **L0 ~ Lф**. Эта гипотеза впервые была предложена Я. Зельдовичем и далее развита О. Тодесом.

Скорость перемещения стационарного фронта **U** определяется уравнением Вильсона (7), которое с учетом условия **аΔ>>C 0** записывается в виде

**U = w/[1+ àΔ/C0 ]= wC0 /[C0 + àΔ]≈ wC0 / àΔ** (12)

Это позволяет обосновать уравнение Шилова (1).

Особенности перемещения адсорбционного фронта при другой форме изотерм адсорбции удобно рассмотреть на примере перемещения *порции* адсорбтива, введенного в слой адсорбента в газохроматографическом режиме ( рис.......). Пусть через слой адсорбента перемещается такая порция, проекция которой в исходном положении имеет, например, треугольную форму. Ограничимся изотермическим режимом.

*При выпуклой изотерме адсорбции* лобовая часть фронта находится, как показано выше, под действием сжимающих и размывающих факторов, в результате на длине слоя **L>Lф** формируется режим перемещения с постоянной скоростью. Но на *замыкающей* части фронта фактор формы изотермы усиливает размытие: как следует из уравнения (8), точки фронта с низкой концентрацией должны *отставать* от точек с более высокой кон центрацией. Факторы продольного размытия, обусловленные, например, конечной скоростью десорбции, действуют в ту же сторону и дополнительно усиливают размытие. В результате по мере перемещения фронта его замыкающая часть прогрессивно размывается приблизительно пропорционально времени **τ**, образуя “хвост” возрастающей длины. Из-за этого эффекта системы с выпуклой изотермой адсорбции нежелательно использовать в аналитической хроматографии.

Интенсивное размытие замыкающей части фронта при выпуклой изотерме осложняет осуществление цикловых адсорбционно-десорбционных процессов очистки и разделения с проведением десорбции в изотермическом режиме. Частично этот нежелательный эффект может быть устранен в режиме *вытеснительной* десорбции с помощью дополнительного более адсорбируемого компонента 2, который перемещается по слою со скоростью **U2 >U1** , вытесняя целевой компонент, двигающийся со скоростью **U1**. В этом случае зона десорбции целевого компонента принудительно ограничивается участком слоя между фронтами компонентов 1 2. Другой способ борьбы с эффектом размытия десорбционной части фронта при такой форме изотермы-проведение десорбции в режиме *противотока*, т.е. с противоположным направлением потоков при адсорбции и десорбции. Противоток в данном случае также ограничивает зону распространения десорбируемого компонента.

При линейной изотерме адсорбции (изотерме Генри) эффекты, способствующие *сжатию* адсорбционного фронта, отсутствуют. Действие эффектов диффузионного размывания приводит к симметричному расширению лобовой и замыкающей части адсорбционного фронта, приблизительно пропорционально **τ0.5**. Поведение адсорбционного фронта при *вогнутой изотерме адсорбции* зеркально обратно поведению фронта при выпуклой изотерме в этом случае происходит нарастающее размытие лобовой части фронта и крутой замыкающий фронт, перемещающийся с постоянной скоростью, определяемой уравнением Вильсона (7).

Идеальным условиям цикловой работы слоя адсорбента, на котором попеременно проводятся стадии адсорбции и десорбции, была бы выпуклая форма изотермы при адсорбции и вогнутая-при десорбции. На практике к такой ситуации можно приблизиться лишь при использовании систем с линейной изотермой адсорбции или проведением десорбции на системах с выпуклой изотермой в условиях постепенного повышения температуры, компенсирующего рост значений производной **f'(C).**

15.9. *Динамика неизотермической адсорбции*

Реальный процесс адсорбции происходит в условиях выделения теплоты адсорбции. Для учета тепловых эффектов к уравнению материального баланса (4) необходимо добавить уравнения теплового баланса в виде

 **hа∂Та/∂τ + hg∂Tg/∂τ + whg∂Tg/ ∂L = ∂Qa(а)/∂ τ**  (13)

где **hа** и **hg**-теплоемкость адсорбента и газа, **Та** и **Тg** -температура адсорбента и газа, **Qa(а)-** тепловой эффекет адсорбции; и уравнение теплообмена между адсорбентом и газом, которое в простейшем случае имеет вид

 **hа∂Та/∂τ= Кg (Та--Тg)+ ∂Qa(а)/∂τ (**14**)**

где **Кg** - коэффициент теплообмена. Ограничимся простейшими ситуациями, когда **Та-**≈**Тg, т.е.** тепловое равновесие между адсорбентом и газом устанавливается достаточно быстро, но по слою адсорбента распространяется фронт адсорбции и порождаемая им тепловая волна (тепловой фронт). Последний движется со скоростью

 **UT=whg/H** (15)

где  **Н=hgε+ha(1-ε)**-суммарная объемная теплоемкость газа и адсорбента, ε-пористость слоя адсорбента. Здесь можно выделить два крайних режима

а) скорость тепловой волны **UT**>>**UC,** где **UС**--скорость движения адсорбционного фронта. В этом случае все тепло отводится проходящим потоком газа и адсорбция проходит в практически изотермических условиях на “холодном” адсорбенте. Тепловой эффект в этом предельном случае не влияет на динамику адсорбции, схема распределения температуры и концентрации по длине слоя показана на рис......Максимальная температура **Тмах**в ядре тепловой волны определяется уравнением

 **Тмах=[Qa0/H][Uc/(UT- Uc)** (16)

в) скорость тепловой волны **UT**<**UC,D**

В этом случае тепло не успевает отводиться и адсорбция происходит на разогретом адсорбенте, что снижает адсорбционную емкость в зоне адсорбции. Но дальнейшее охлаждение зоны отработавшего адсорбента приводит к дополнительной адсорбции. В конечном итоге в этом случае по слою адсорбента распространяются *два* адсорбционных фронта, скорость которых приближенно задается уравнениями

 **UC1=w[C1/(a1+C1) = whgTmax/(HT max+a1 Q1)**  (17**)**

**UC2=w{(C0-C1)/[C0+a0 )-(C1+a1)]} = whgTmax/[Q(a0-a1)+HTmax]**  (18)

где **C1** и **a1** -значения равновесной концентрации и адсорбции при **Т=Тмах**, **UC2=**скорость перемещения второй адсорбционной волны.

*Cхемы адсорбционно-десорбционных циклов с термической регенерацией*.

Кратко остановимся на принципиальных схемы осуществления адсорбционных процессов очистки, разделения и сепарации газов. В настоящее время наиболее широко используются и разрабатываются два метода, называемые в зарубежной литературе методами **TSA** и **PSA**.

Метод **TSA** ( *temperature swing adsorption* ) - традиционный метод проведения адсорбционных процессов в циклах адсорбции - десорбции при разных температурах, так что **ТА<ТД** ( температуры адсорбции и десорбции, соответственно). Полный технологический цикл включает стадии *адсорбции, нагрева* слоя *адсорбента*, стадию *десорбции* и стадию *охлаждения* перед проведением следующего цикла. Необходимость пери-одического нагревания и охлаждения слоя адсорбента осложняет использование этого метода и является его главным недостатком. Стадия нагревания обычно весьма энергоемка, т.к. здесь приходится прогревать не только адсорбент, но и весь адсорбер, а далее это тепло необходимо отводить, тепловой КПД такой схемы довольно низок. Температура нагрева при регенерации **ТД** определяется адсорбентом и адсорбатом. Так, регене-рация цеолитов, используемых для глубокой осушки воздуха, проводится в токе сухого воздуха при 300-4000С, при тех же температурах обычно регенерируют осушители на основе AL203, регенерацию тонкопористых силикагелей проводят при **Т** ~ 200-3000С, крупнопористых- при 150-2000С. Активные угли обычно регенерируют острым паром при 200-4000С с последующей отдувкой влаги при 150-2000С и т.д. Процессы адсорбционной очистки могут проводиться в одно- двух-или многоадсор-берном вариантах. Одноадсорберный вариант обеспечивает периодическую очистку с проведением длительной (десятки часов) стадии адсорбции и более кратковременным проведением всех остальных стадий. Полную непрерывность процессов очистки из-за многостадийности часто реализуют в многоадсорберном варианте, включающем 4-6 и более адсорберов, в которых последовательно осуществляются все стадии.

*Метод PSA.*

Метод PSA (pressure swing adsorption, или по-русски - КБА- короткоцикловая безнагревная адсорбция)-новый прогрессивный метод, предложенный и запатентованный в 60-ых годах Скарстромом. Главная отличительная особенность этого метода в том, что циклы адсорбции и десорбции проводятся при одной и той же температуре (**ТА=ТД**), но парциальное давление адсорбирующихся компонентов при адсорбции (**РА** ) больше, чем при десорбции ( **РД** ), т.е. **РА>РД** Рассмотрим суть метода PSA на примере процесса разделения воздуха при 200С (рис..... ). Воздух при повышенном давлении (3-8 атм) подается на асорбер 1, работающий в режиме адсорбции. Пусть адсорбер заполнен цеолитом. В этом случае происходит преимущественная адсорбция азота, в результате выходящий из слоя поток обогащается кислородом-до 50-70% и более. Часть обогащенного кислородом воздуха пропускается через дроссель 3, где давление снижается до~1 атм и используется для регенерации адсорбера 2. Регенерация проводится при давлении **РД<РА** противотоком без дополнительного подвода тепла Выделяющийся десорбат, обогащенный азотом, в такой схеме обычно не используется. Переключение адсорберов с помощью крана 4 переводит адсорбер 1 в режим десорбции и адсорбер 2 в режим адсорбции.

Адсорбционная емкость цеолитов по азоту при 200С мала ( несколько нсм3/г), поэтому переключение адсорберов производится через интервалы времени порядка минуты. Для получения из воздуха азота в режиме PSA в качестве адсорбентов применяют углеродные молекулярные сита, в которых происходят подобные процессы, но уже с преимущественной адсорбцией О2. В этом случае разделение обусловлено различием скоростей адсорбции O2 и N2.

Такая схема устраняет главный недостаток метода TSA- необходимость периодического нагрева и охлаждения, резко сокращает энергозатраты, т.к. разница давлений **РА** и **РД** может быть обеспечена ис- пользованием технологических газов повышенного давления с их дросселированием для проведения десорбции. Устранение этих дополнительных стадий позволяет осуществлять циклы очень малой продолжительности - порядка 1 минуты, что сокращает расход адсорбента и позволяет использовать адсорбенты с небольшой динамической адсорбционной емкостью.

Процессы PSA эффективны для осушки воздуха и разделения СН4/Н2, СН4/N2, СО/H2 и других постоянных газов, включая углеводороды с С<C4, для разделения более тяжелых углеводородов и других газов, трудно удаляемых без повышения температуры, возможны аналогичные схемы разделения, но уже при более высоких температурах адсорбции и десорбции. Мощность современных единичных установок PSA измеряется в млн. м3 газа/сутки, предельная степень очистки, например, Н2, достигает 99,999 %, такая степень чистоты, необходимая для его использования в пузырьковых камерах Вильсона, обеспечивается двух- ступенчатой системой адсорбционного разделения. Но даже при доле примесей в исходном Н до 40% за один проход их содержание удается снизить до остаточной концентрации менее 1 мл/м3 ( т.е. 10 % или 99.99% Н2).

**Литература.**

а) базовый учебник (выделить жирным шрифтом)

1. **[Кудряшева, Надежда Степановна](http://lib.ugrasu.ru/ecat.aspx?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1,3,10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9A%D1%83%D0%B4%D1%80%D1%8F%D1%88%D0%B5%D0%B2%D0%B0,%20%D0%9D%D0%B0%D0%B4%D0%B5%D0%B6%D0%B4%D0%B0%20%D0%A1%D1%82%D0%B5%D0%BF%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%BD%D0%B0). Физическая химия [Текст] : учебник для бакалавров, студентов высших учебных заведений / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева ; Сиб. федер. ун-т. - Москва : Юрайт, 2013. - 340 с. : рис. : табл. - (Бакалавр. Базовый курс). - Библиогр.: с. 334-335. - Доп. тираж 500 экз.. - ISBN 978-5-9916-3171-6 (в пер.) : 316.80 р.
Прил.: с. [336]-340.**

б) основная литература:

1. Физическая и коллоидная химия. Практикум [Текст] : учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению 270800 "Строительство" по профилю подготовки "Производство строительных материалов, изделий и конструкций" / П. М. Кругляков [и др.]. - Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2013. - 208 с. : табл. : рис. - (Учебники для вузов. Специальная литература). - Библиогр.: с. [205]. - 1000 экз.. - ISBN 978-5-8114-1376-8 (в пер.) : 650.10 р.
2. [Еремин, Вадим Владимирович](http://lib.ugrasu.ru/ecat.aspx?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1,3,10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%95%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%B8%D0%BD,%20%D0%92%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BC%20%D0%92%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Основы общей и физической химии [Текст] : учеб. пособие для студентов вузов, изучающих дисциплину "Химия", по направлению подготовки ВПО 011200 / В. В. Еремин, А. Я. Борщевский. - Долгопрудный : Интеллект, 2012. – 847с.

в) дополнительная литература

1. [Горшков, Владимир Иванович](http://lib.ugrasu.ru/ecat.aspx?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1,3,10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%93%D0%BE%D1%80%D1%88%D0%BA%D0%BE%D0%B2,%20%D0%92%D0%BB%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%BC%D0%B8%D1%80%20%D0%98%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Основы физической химии [Текст] : учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Биология" / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. - 4-е изд. - Москва : Бином. Лаб. знаний, 2011. - 407 с.
2. [Болдырев, Анатолий Иванович](http://lib.ugrasu.ru/ecat.aspx?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1,3,10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%91%D0%BE%D0%BB%D0%B4%D1%8B%D1%80%D0%B5%D0%B2,%20%D0%90%D0%BD%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B9%20%D0%98%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87). Физическая и коллоидная химия [Текст] : учебное пособие для студентов агрономических и агрохимических специальностей сельскохозяйственных вузов / А. И. Болдырев. - Москва : Высш. шк., 1974. - 504 с.
3. [Кнорре, Дмитрий Георгиевич](http://lib.ugrasu.ru/ecat.aspx?LNG=&Z21ID=&I21DBN=FOND&P21DBN=FOND&S21STN=1&S21REF=1,3,10&S21FMT=fullwebr&C21COM=S&S21CNR=10&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%9A%D0%BD%D0%BE%D1%80%D1%80%D0%B5,%20%D0%94%D0%BC%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B8%D0%B9%20%D0%93%D0%B5%D0%BE%D1%80%D0%B3%D0%B8%D0%B5%D0%B2%D0%B8%D1%87). Физическая химия [Текст] : учебное пособие для студентов биологических факультетов университетов / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. - Москва : Высш. шк., 1981. - 328 с

Электронные ресурсы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Ссылка на информационный ресурс | Наименование ресурса | Доступность |
|  | <http://diss.rsl.ru> | Электронная библиотека диссертаций Российской государственной библиотеки | авторизованный доступ |
|  | <http://elibrary.ru> | Научная электронная библиотека eLibrary | авторизованный доступ |
|  | <http://nglib.ru> | Электронная библиотека "Нефть и газ" | авторизованный доступ |
|  | <http://e.lanbook.com> | ЭБС издательства «Лань» | авторизованный доступ |
|  | <http://znanium.com> | ЭБС «ZNANIUM.COM» | авторизованный доступ |
|  | <http://www.britanica.com> | Encyclopedia Britannica on-line | авторизованный доступ |
|  | <http://www2.viniti.ru> | Базы данных ВИНИТИ РАН on-line | авторизованный доступ |
|  |  | Гарант | Локальная сеть |
|  |  | Консультант + | Локальная сеть |