

DIMERYZACJA MOLEKUŁ W WIELOWARSTWOWEJ FAZIE ADSORPCYJNEJ NA HOMOGENICZNYCH POWIERZCHNI STAŁEGO ADSORBENTU

Jerzy K. Garbacz¹⁾, Karol Karpiński²⁾, Mariusz Kozakiewicz³⁾

¹⁾ Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Zakład Inżynierii Środowiska

²⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

³⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu Collegium Medicum L. Rydygiera w Bydgoszczy, Katedra i Zakład Chemii Środków Spożywczych

STRESZCZENIE

Kontynuując dyskusję nad opisem asocjacji adsorbat-adsorbat na homogenicznych powierzchniach ciał stałych podjęto próbę sformułowania analitycznej postaci równania adsorpcji dla wielowarstwowej fazy adsorpcyjnej. Przedyskutowano zasadność założenia Berezina i Kiselewa na temat niezależności adsorpcji w warstwach dalszych od modelu zjawiska w pierwszej z nich. Wykazano zasadniczą słusność tego założenia uwalniając je równocześnie od arbitralnego charakteru. Jako zasadniczy cel pracy przyjęto wykazanie możliwości sformułowania opisu zakładającego asocjację molekuł w całej fazie adsorpcyjnej (a nie tylko w pierwszej warstwie). Rozważania teoretyczne ograniczono do przypadku dimeryzacji w zakresie koncentracji usprawiedliwiającym przybliżenie właściwe modelowi Berezina i Kiselewa. Otrzymane finalne równanie adsorpcji wykazuje fizycznie akceptowalne właściwości brzegowe; przy odpowiednich założeniach sprowadza się do równania Brunauera, Emmetta i Tellera, równania sformułowanego wcześniej przez jednego z autorów niniejszej pracy lub równania Langmuira.

Słowa kluczowe: adsorpcja, asocjacja, powierzchnie homogeniczne, wielowarstwowość.

ARTICLE INFO

PolHypRes 2019 Vol. 67 Issue 2 pp. 59 – 68

ISSN: 1734-7009 **eISSN:** 2084-0535

DOI: 10.2478/phr-2019-0006

Strony: 10, rysunki: 0, tabele: 0

page www of the periodical: www.phr.net.pl

Typ artykułu: oryginalny

Termin nadesłania: 22.02.2019 r.

Termin zatwierdzenia do druku: 23.04.2019 r.

Publisher

Polish Hyperbaric Medicine and Technology Society



WSTĘP

Zainicjowany ponad pół wieku temu przez Kisielewa opis asocjacji molekuł adsorbowanych na powierzchni ciała stałego doczekał się szeregu wartościowych rozwiązań zarówno dla zlokalizowanych [1,3] jak i mobilnych [4], a także mieszanych (w sensie częściowej mobilności) [5] warstw adsorpcyjnych. W propozycjach tych zakładano, na ogół, energetyczną homogeniczność powierzchni ciała stałego, a dla sformułowania odpowiednich równań adsorpcji wykorzystywano, w pozytywnej mierze formalizm termodynamiki fenomenologicznej oraz statystycznej.

W ocenie przedmiotowych rozwiązań na podkreślenie zasługuje ich bezdyskusyjny walor poznawczy oraz potwierdzana wielokrotnie przydatność do opisu adsorpcyjnych danych doświadczalnych [1,6], zwłaszcza w zakresie niewysokich wartości ciśnienia adsorptywu. Jeden, wszakże, z istotnych aspektów omawianego zagadnienia nie doczekał się, jak dotąd, uwzględnienia w stopniu zbliżonym do pozostałych. Jest nim możliwość tworzenia „poziomych”, to jest równoległych do powierzchni adsorbentu, asocjatów adsorbat-adsorbat w warstwach adsorpcyjnych dalszych niż pierwsza. I chociaż, z fizycznego punktu widzenia, efekt ten powinien obejmować całą fazę adsorpcyjną, to jednak, ze względu na złożoność matematyczną ograniczono się do założenia, że, niezależnie od mechanizmu zjawiska w warstwie pierwszej, tworzenie dalszych warstw adsorpcyjnych przebiega zgodnie z modelem Brunauera, Emmetta, Tellera (BET) [7].

Oznacza to, że począwszy od warstwy drugiej, adsorpcję traktowano jak kondensację adsorptywu na molekułach warstwy bezpośrednio niższej, a całość oddziaływań międzycząsteczkowych ograniczono do tworzenia kompleksów międzywarstwowych. Założenie to zwiększyło, niewątpliwie, efektywność opisu danych doświadczalnych w zakresie ciśnień bliskich prężności pary nasyconej adsorptywu, ale różnicując drastycznie status dalszych warstw adsorpcyjnych wobec pierwszej, pozostawiło równocześnie istotny niedosyt teoretyczny.

Do tego właśnie aspektu adsorpcji na homogenicznej powierzchni ciała stałego nawiązuje niniejsza praca poprzez uwzględnienie asocjacji adsorbat-adsorbat także w dalszych warstwach adsorpcyjnych. Nie przesądzając o możliwości (lub jej braku) sformułowania kompletnego modelu dla dowolnej krotności powstających asocjatów oraz dowolnej (skończonej) liczby warstw, ograniczono rozważania do przypadku dimeryzacji adsorbat-adsorbat w fazie utworzonej przez nieskończoną liczbę warstw adsorpcyjnych. Jako cel pracy przyjęto wykazanie zasadniczej możliwości otrzymania jawnego rozwiązania dla takiego właśnie wariantu omawianego zjawiska.

PROPOZYCJA OPISU DIMERYZACJI MOLEKUŁ W CAŁEJ FAZIE ADSORPCYJNEJ

W wielowarstwowym wariantcie modelu Berezina i Kisielewa [1] zakłada się, że ilość adsorptywu w warstwach dalszych zależy, przy danych wartościach temperatury i ciśnienia, wyłącznie od liczby molekuł w warstwie pierwszej, natomiast nie zależy od stanu tych molekuł, to znaczy od skutków ich oddziaływań wzajemnych, w tym również asocjacji adsorbat-adsorbat. Cytowani autorzy przyjmują to założenie jako pewnik niewymagający uzasadnienia. Wydaje się jednak, że takie stanowisko może, niezależnie od jego ostatecznej słuszności, budzić niepewność co do ogólnego charakteru założenia. Mając na uwadze ten właśnie aspekt zagadnienia przedstawimy poniżej niezbędny, naszym zdaniem, komentarz.

W tym celu oznaczymy symbolem A jakąkolwiek molekułę pierwszej warstwy adsorpcyjnej. Niech wyrazem zróżnicowania stanu poszczególnych molekuł A będzie ich podział na pojedyncze kompleksy A_1 oraz horyzontalne i -krotne asocjaty, A_i , gdzie $i \geq 2$. Jeżeli N_{A_1} oraz N_{A_i} są liczbami, odpowiednio, A_1 i A_i , to liczba molekuł w pierwszej warstwie adsorpcyjnej, $N' \equiv N_A$, wynosi

$$N' = N_{A_1} + \sum_{i \geq 2} i N_{A_i}.$$

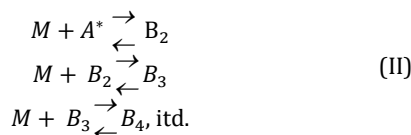
Ponieważ, zgodnie z modelem BET, jedynymi centrami adsorpcyjnymi dla molekuł warstwy drugiej są molekuły A , więc część molekuł A jest w stanie równowagi adsorpcyjnej, przykryta „od góry”. Niech zatem N_{A^*} , $N_{A_1^*}$ oraz $N_{A_i^*}$ będą odpowiednikami N_A (to jest N'), N_{A_1} oraz N_{A_i} w odkrytej części pierwszej warstwy. Zgodnie z koncepcją Berezina i Kisielewa, następujący schemat charakteryzuje oddziaływania pierwotne, adsorbat-adsorbent:



gdzie M i S są, odpowiednio, molekułą adsorptywu oraz miejscem wiążącym powierzchni adsorbentu. Stała równowagi K_1 odpowiadająca temu schematowi, ma postać:

$$K_1 = \frac{N_{A_1^*}}{p(Y - N')} \quad (1)$$

gdzie p i Y oznaczają, odpowiednio, ciśnienie adsorptywu oraz liczbę miejsc wiążących na powierzchni adsorbentu. Z kolei, tworzenie dalszych warstw adsorpcyjnych przebiega zgodnie ze schematem:



przy czym $B_{i \geq 2}$ oznacza wertykalny, to jest prostopadły do powierzchni adsorbentu kompleks, którego szczytowa molekula należy do i -tej warstwy adsorpcyjnej.

Model BET identyfikuje poszczególne etapy schematu (II) jako trójwymiarową kondensację adsorptywu, w związku z czym przypisuje kolejnym stałym równowagi jednakową wartość równą odwrotności ciśnienia pary nasyconej adsorptywu, p_s .

Mamy zatem:

$$\frac{1}{p_s} = \frac{N_{B_2}}{pN_{A^*}}, \quad (2)$$

$$\frac{1}{p_s} = \frac{N_{B_3}}{pN_{B_2}}, \quad (3)$$

$$\frac{1}{p_s} = \frac{N_{B_4}}{pN_{B_3}}, \text{ etc.} \quad (4)$$

Stąd:

$$N_{B_2} = hN_{A^*} \quad (5)$$

$$N_{B_3} = h^2 N_{A^*} \quad (6)$$

$$N_{B_4} = h^3 N_{A^*}, \text{ etc.} \quad (7)$$

Gdzie $h (=p/p_s)$ jest ciśnieniem względnym adsorptywu (zauważmy, że dla gazu poniżej temperatury krytycznej, $0 < h < 1$, natomiast $h > 1$ oznacza kompresję cieczy pod ciśnieniem $p > p_s$).

Wobec oczywistych zależności:

$$N' = N_{A^*} + N_{B_2} + N_{B_3} + \dots \quad (8)$$

oraz

$$N = N_{A^*} + 2N_{B_2} + 3N_{B_3} + \dots \quad (9)$$

Mamy dla n warstw adsorpcyjnych:

$$N' = N_{A^*} \frac{1 - h^n}{1 - h} \quad (10)$$

oraz

$$N = N_{A^*} \frac{1 - (n+1)h^n + nh^{n+1}}{(1-h)^2} \quad (11)$$

Podzielenie dwóch ostatnich równań przez siebie daje:

$$N = N_{A^*} \frac{(1-h)(1-h^n)}{1 - (n+1)h^n + nh^{n+1}} \quad (12)$$

Ilość adsorbentu w dalszych warstwach, N'' , jest oczywiście różnica pomiędzy N i N' , co wobec równania (12) oznacza, że

$$N'' = N' h \frac{1 - nh^{n-1} + (n-1)h^n}{(1-h)(1-h^n)} \quad (13)$$

Dla nieskończonej liczby warstw adsorpcyjnych ($n \rightarrow \infty$):

$$N'' = N' \frac{h}{1-h} \quad (14)$$

Równanie (13), a także jego graniczna forma (14) dowodzą, że dla ustalonych wartości ciśnienia i temperatury (pamiętajmy, że $h = h(p, p_s(T))$) i przy BET-owskim przebiegu adsorpcji w warstwach dalszych, ilości adsorbentu w tej części fazy adsorpcyjnej nie zależy od modelu zjawiska w warstwie pierwszej, a jedynie od koncentracji tej warstwy. Konkluzja ta potwierdza słuszność założenia Berezina i Kisieleva i, wraz z poprzedzającym ją komentarzem, uwalnia to założenie od jego w znacznej mierze arbitralnego charakteru.

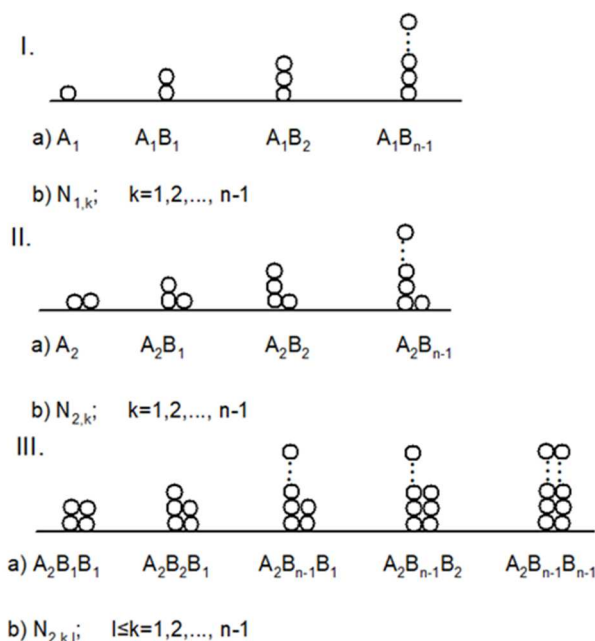
Realizację zasadniczego celu niniejszej pracy oprzemy na następującym obrazie fazy adsorpcyjnej:

- powierzchnia stałego adsorbentu zawiera Y identycznych miejsc wiążących,
- adsorpcja pojedynczego składnika gazowego ma charakter wielowarstwowy, przy czym:
- pierwsza warstwa adsorpcyjna jest zapełniana zgodnie z modelem Berezina-Kisieleva przy ograniczeniu adsorpcji adsorbat-adsorbat do, co najwyżej, dimerów,



- miejscami wiążącymi dla molekuł którejkolwiek z dalszych warstw adsorpcyjnych są wyłącznie molekuły warstwy bezpośrednio niższej,
- stała równowagi oddziaływań adsorptyw-adsorbat jest, niezależnie od numeru warstwy, równa $1/p_s$,
- molekuły dalszych warstw adsorpcyjnych mogą, podobnie jak molekuły warstwy pierwszej, ulegać horyzontalnej dimeryzacji,
- stała równowagi tej dimeryzacji K_2 jest wspólna dla całej fazy adsorpcyjnej,
- liczba warstw adsorpcyjnych jest nieograniczona ($n \rightarrow \infty$),
oraz
- adsorptyw jest gazem doskonałym.

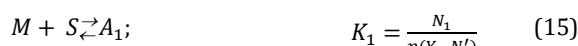
Odpowiadające powyższemu obrazowi typy kompleksów konstytuujących fazę adsorpcyjną przedstawiono na Rysunku 1. Każdy z trzech poziomów ilustracji uzupełniono oznaczeniami tych kompleksów (a) oraz ogólnym kodem liczby ich molekuł, (b).



Rys. 1 Typy kompleksów adsorpcyjnych i odpowiadające im oznaczenia.

Równowagę termodynamiczną układu reprezentują następujące schematy i odpowiadające im wyrażenia na stałe równowagi:

Poziom (I)



Poziom II



Poziom III

$$M + A_1 B_1 \xrightarrow{\leftarrow} A_2 B_1 B_1 \quad \frac{1}{p_s} K_2 = \frac{N_{2,1,1}}{p N_{2,1}} \quad (23)$$

$$M + A_2 B_2 \xrightarrow{\leftarrow} A_2 B_2 B_1 \quad \frac{1}{p_s} = \frac{N_{2,2,1}}{p N_{2,2}} \quad (24)$$

$$M + A_2 B_{n-1} \xrightarrow{\leftarrow} A_2 B_{n-1} B_1 \quad \frac{1}{p_s} = \frac{N_{2, n-1,1}}{p N_{2, n-1}} \quad (25)$$

$$M + A_{n-1} B_{n-2} \xrightarrow{\leftarrow} A_2 B_{n-1} B_{n-1} \quad \frac{1}{p_s} K_2 = \frac{N_{2, n-1, n-1}}{p N_{2, n-1, n-2}} \quad (26)$$

Obecność liczby miejsc wiążących, Y w równaniu (15) zapewnia stałej równowagi K_2 charakter wielkości intensywnej. Konieczność uwzględnienia tego aspektu wyjaśniono w naszej poprzedniej publikacji [8].

Równania (19)-(26) prowadzą do następujących wyrażań na liczby molekuł poszczególnych kompleksów adsorpcyjnych.

$$N_{1,1} = h N_1 \quad (27)$$

$$N_{1,2} = h^2 N_1 \quad (28)$$

$$N_{1,3} = h^3 N_1 \quad (29)$$

$$N_{1, n-1} = h^{n-1} N_1 \quad (30)$$

$$N_{2,1} = h N_2 \quad (31)$$

$$N_{2,2} = h^2 N_2 \quad (32)$$

$$N_{2,3} = h^3 N_2 \quad (33)$$

$$N_{2, n-2} = h^{n-1} N_2 \quad (34)$$

$$N_{2,1,1} = K_2 h^2 N_2 \quad (35)$$

$$N_{2,2,1} = K_2 h^3 N_2 \quad (36)$$

$$N_{2, n-1, 1} = K_2 h^n N_2 \quad (37)$$

$$N_{2, n-1, n-1} = K_2^{n-1} h^{2(n-1)} N_2 \quad (38)$$

a ponadto, zgodnie z równaniem (19),

$$N_2 = \frac{K_2}{Y} N_1^2 \quad (39)$$

Jak wynika ze wzoru (15), sformułowanie równania adsorpcji wymaga określeni jawnych postaci funkcji $N_1(N)$ oraz $N'(N)$. W tym celu, wykorzystując powyższe zależności, zapiszemy:

$$N' = N_1(1 + h + h^2 + h^3 + \dots) + 2N_2(1 + h + h^2 + h^3 + \dots)[1 + K_2 h^2 + (K_2 h^2)^2 + (K_2 h^2)^3 + \dots], \quad (40)$$

Co dla nieskończonej liczby warstw adsorpcyjnych i przy założeniu, że $K_2 h^2 < 1$, daje:

$$N' = \frac{N_1}{1-h} + \frac{2N_2}{(1-h)(1-K_2 h^2)} \quad (41)$$

gdzie N_2 jest określone równaniem (39) z kolei,

$$N = N_1(1 + 2h + 3h^2 + 4h^3 + \dots) + N_2[(2 + 3h + 4h^2 + 5h^3 + \dots) + K_2 h^2(4 + 5h + 6h^2 + 7h^3 + \dots) + (K_2 h^2)^2(6 + 7h + 8h^2 + 9h^3 + \dots) + (K_2 h^2)^3(8 + 9h + 10h^2 + 11h^3 + \dots) + \dots], \quad (42)$$

co ponownie dla $n \rightarrow \infty$ oraz $K_2 h^2 < 1$, daje:

$$N_1 = \frac{2N(1-h)^2}{\beta + 1} \quad (43)$$

gdzie

$$\beta = \sqrt{4K_2 \frac{N}{Y} \frac{1-h(1+K_2 h^2)}{(1-K_2 h^2)^2} + 1} \quad (44)$$

Łącząc równania (39), (41) i (43) otrzymujemy:

$$N' = N \frac{2(1-h)}{\beta+1} \left[1 + 4 \frac{K_2}{Y} \frac{N(1-h)^2}{(1-K_2h^2)(\beta+1)} \right] \quad (45)$$

Podstawienie zależności (43) i (45) do równania (15) daje, po prostym przekształceniu, finalne równanie adsorpcji w postaci:

$$h = \frac{\theta(1-h)^2 \frac{2}{\beta+1}}{C_{BET} \left\{ 1 - 2\theta(1-h) \frac{(\beta+1)(1-K_2h^2) + K_2h^2(2-h)-h}{(\beta-1)[2-h(1+K_2h^2)]} \right\}} \quad (46)$$

gdzie

$$\beta = \sqrt{4K_2 \frac{2-h(1+K_2h^2)}{(1-K_2h^2)^2} \theta(1-h)^2 + 1} \quad (47)$$

gdzie stopień zapełnienia powierzchni adsorbentu θ , określany jest ilorazem N/Y , natomiast izotermiczna stała C jest identyczna z analogicznym parametrem równania BET.

W omówieniu powyższego rozwiązania zwróćmy uwagę na jego właściwości brzegowe. I tak, przy całkowitym braku dimeryzacji adsorbat-adsorbat ($K_2=0$) zależność (46) przechodzi w równanie BET (∞) [7]. Z kolei, dla $h \ll 1$ otrzymujemy rozwiązanie opublikowane wcześniej przez Karpińskiego oraz jednego z autorów niniejszej pracy [2]. Wreszcie, gdy zachodzą oba powyższe warunki, granicą funkcji (46) jest równanie Langmuira [9]. Skończona, choć uwikłana ($h=h(\theta, h)$), postać otrzymanego równania adsorpcji oznacza realizację zasadniczego celu niniejszej pracy. Dowodzi ona bowiem możliwości analitycznego opisu asocjacji adsorbat-adsorbat w całej fazie adsorpcyjnej, a nie tylko w jej pierwszej warstwie.

Tę, bez wątplenia, optymistyczną konkluzję należy jednak postrzegać na tle założeń związanych z rozważanym tu modelem, który, przypomnijmy:

- dopuszcza jedynie dimeryzację wykluczając asocjaty o wyższej krotności,
- ogranicza pokrycie powierzchni adsorbentu do stopnia usprawiedliwiającego opis zgodny z metodą Kisieleva oraz
- stawia warunek $K_2h^2 < 1$, gwarantujący skończoną postać równania dla nieskończonej liczby warstw adsorpcyjnych.

Powyższe ograniczenia z jednej strony wykluczają ogólny charakter równania (46), z drugiej natomiast, każde z nich może stanowić cenną wskazówkę metodologiczną dla dalszych badań przedmiotowego zjawiska.

LITERATURA

- 1) Berezin GI, Kiselev AV. Adsorbate-Adsorbate Association on a Homogenous Surface of a Nonspecific Adsorbent .1. J Colloid Interf Sci. 1972;38(1):227-8;
- 2) Karpinski K, Garbacz J. General Formulation of Description of Adsorption in a Localized Monolayer on Homogeneous Surfaces. Roczn Chem. 1974;48(5):803-9;
- 3) Garbacz JK. A Description of Adsorption-Isotherms on Homogeneous Surfaces with Adsorbate Adsorbate Association Taken into Account. Pol J Chem. 1981;55(5):1121-5;
- 4) Garbacz JK, Kopkowski A. Adsorbate-adsorbate association in a one-component mobile adsorption phase on energetically homogeneous adsorbents. Adsorpt Sci Technol. 1997;15(9):695-705;
- 5) Garbacz JK. Association of one-component mobile adsorbate molecules on energetically homogeneous solid adsorbent. Colloid Surface A. 1998;136(3):321-8;
- 6) Kiselev AV. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. Discuss Faraday Soc. 1965;40:205-18;
- 7) Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. J Am Chem Soc. 1938;60(2):309-19;
- 8) Garbacz JK, Kozakiewicz M. The equivalence of quasi-chemical and statistical description of adsorbate molecule association in a localised adsorption monolayer on a homogeneous solid surface. Pol Hyperbaric Res. 2018;65, (4):25-38;
- 9) Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc. 1918;40(9):1361-403.

prof. dr hab. Jerzy K. Garbacz

Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy,
Wydział Budownictwa, Architektury i Inżynierii Środowiska,
Katedra Ekoinżynierii i Fizykochemii Środowiska
ul. Sucha 9, 85-789 Bydgoszcz
(52) 340 84 40 / 340 84 45
jerzy.garbacz@utp.edu.pl