

## **OPIS RÓWNOWAGI ADSORPCYJNEJ Z UWZGLĘDNIENIEM MALEJĄCEJ DOSTĘPNOŚCI POWIERZCHNI W PRZEBIEGU MOBILNEJ ADSORPCJI POJEDYNCZEGO GAZU NA HOMOGENICZNYM CIELE STAŁYM**

Jerzy K. Garbacz<sup>1)</sup>, Ewa Kopkowska<sup>2)</sup>, Barbara Rymian<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Katedra Ekoinżynierii i Fizykochemii Środowiska

<sup>2)</sup> Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu Collegium Medicum w Bydgoszczy, Katedra i Zakład Biochemii

<sup>3)</sup> Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu Collegium Medicum w Bydgoszczy, Katedra i Zakład Higieny i Epidemiologii

### **STRESZCZENIE**

Wychodząc z ogólnego wyrażenia na kanoniczną sumę stanów mobilnej jednoskładnikowej monowarstwy adsorpcyjnej przedstawiono kolejne etapy procesu formułowania równania adsorpcji gazu na homogenicznej powierzchni stałego adsorbentu. Szczegółowo omówiono sposób wyprowadzenia całki konfiguracyjnej proponowanego modelu podkreślając rolę zarówno przyciągania jak i odpychania pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami. Zmodyfikowano wyrażenie na prawdopodobieństwo znalezienia molekuly w określonym punkcie powierzchni adsorbentu uzależniając tę wielkość od koncentracji adsorbentu. Wyrażenia na tzw. efektywną powierzchnię adsorbentu otrzymano adaptując dwuwymiarowe analogi równań stanu sztywnych kul, odpowiednio van der Waalsa (2D-vdW) oraz Reisa-Frischa-Lebowitza (2D-RFL). W rezultacie wyprowadzono dwa nowe równania adsorpcji różniące się szczegółami dotyczącymi odpychania adsorbat-adsorbat. Każde z tych równań poddano analizie teoretycznej w aspekcie dwuwymiarowych przejść fazowych. W obu przypadkach wykazano, że proponowane rozwiązanie dopuszcza możliwość wystąpienia dwóch przemian fazowych pierwszego rodzaju, to jest kondensacji gaz-ciecz oraz krzepnięcia, ciecz-ciało stałe. Weryfikację przedstawionej koncepcji uzupełniono opisem literaturowych danych doświadczalnych otrzymując bardzo dobrą zgodność teorii z eksperymentem.

**Słowa kluczowe:** adsorpcja, mobilność, izoterma.

---

#### ARTICLE INFO

---

PolHypRes 2018 Vol. 64 Issue 3 pp. 25 - 38

ISSN: 1734-7009 eISSN: 2084-0535

DOI: 10.2478/phr-2018-0016

Strony: 13, rysunki: 4, tabele: 3

page **www of the periodical:** [www.phr.net.pl](http://www.phr.net.pl)

**Typ artykułu: oryginalny**

**Termin nadesłania: 15.06.2018 r.**

**Termin zatwierdzenia do druku: 25.07.2018 r.**

#### **Publisher**

Polish Hyperbaric Medicine and Technology Society



## WSTĘP

W licznych dyskusjach nad międzycząsteczkowymi oddziaływaniami w warstwie adsorpcyjnej, kładziono nacisk przede wszystkim na wzajemne przyciąganie się zaadsorbowanych molekuł [1-5]. W wymienionych publikacjach analizowano wpływ tych oddziaływań na takie charakterystyki adsorpcji jak m.in. izoterma, ciepło (różniczkowe i całkowite) oraz pojemność cieplna warstwy adsorpcyjnej. Same oddziaływania dzielono przy tym na niespecyficzne, to jest dyspersyjne (typu van der Waalsa) i specyficzne, takie jak elektrostatyczne (np. dipol-dipol) czy asocjacyjne (quasi-chemiczne).

Wartościowe rezultaty tych analiz stanowią bezdyskusyjną przesłankę słuszności obranego kierunku badawczego i wysokiej oceny jego możliwości poznawczych. Zdaniem autorów niniejszego artykułu, istnieje jednak zasadnicza obawa, że niezamierzonym rezultatem tak intensywnej koncentracji na jednym rodzaju oddziaływań może być niedozacowanie drugiego, to jest odpychania adsorbat-adsorbat. Odpychanie to nie jest wprawdzie pominięte w ujęciach teoretycznych (wynika, choćby z założenia skończonej objętości własnej admolekuł), ale wydaje się być niekompletne i, co ważniejsze, możliwe do pełniejszego uwzględnienia. Podjęcie tego wyzwania z wykorzystaniem formalizmu termodynamiki statystycznej stanowi cel niniejszego opracowania.

## WYPROWADZENIE RÓWNAŃ ADSORPCJI

Rozważmy jednoskładnikową w pełni mobilną monowarstwę zaadsorbowaną fizycznie na jednorodnej, pod względem energetycznym, powierzchni stałego adsorbentu. Załóżmy przy tym, że warstwa ta (adsorbat) pozostaje w równowadze termodynamicznej z izoskładnikowym gazem niezaadsorbowanym (adsorptywem), natomiast powierzchnia adsorbentu jest jedynie źródłem zewnętrznego potencjału odpowiedzialnego za zjawisko adsorpcji. Dwuwymiarowy, w sensie modelowym, charakter monowarstwy pozwala przedstawić jej kanoniczną sumę stanów,  $Z_a$ , w następującej ogólnej postaci [6]:

$$Z_a(T, A) = \frac{1}{N! h^{2N}} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp \left[ -\frac{H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}{kT} \right] \quad (1)$$

gdzie  $N$ ,  $T$ ,  $A$  i  $H$  oznaczają odpowiednio liczbę molekuł adsorbentu, temperaturę, pole powierzchni adsorbentu oraz całkowitą energię warstwy adsorpcyjnej, natomiast  $\mathbf{r}^N$  i  $\mathbf{p}^N$  są  $2N$  - wymiarowymi wektorami, w kolejności, położeń i pędów wszystkich molekuł adsorbentu. Stałe fizyczne, to jest stałą Plancka i stałą Boltzmanna, oznaczono zwyczajowo symbolami  $h$  i  $k$ . Warte podkreślenia jest to, że czynnik przedcałkowy równania (1) uwzględnia dwa, nieujęte w klasycznej sumie stanów, efekty kwantowe, to znaczy nierozróżnialność identycznych molekuł ( $N!$ ) oraz nieoznaczoność momentu pędu ( $h^{2N}$ ).

Podział całkowitej energii,  $H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ , na części: translacyjną,  $T(\mathbf{p}^N)$  oraz konfiguracyjną,  $V(\mathbf{r}^N)$  wraz z przedstawieniem energii kinetycznej molekuły o masie  $m$  jako  $p^2/2m$ , a następnie scałkowanie po pędach dają: przedstawione jako, odpowiednio,  $Nv$ ,  $N\bar{v}$  i  $Nc_A$ , gdzie zmienne intensywne  $v$ ,  $\bar{v}$  oraz  $c_A$  są ich wartościami cząsteczkowymi. W tej sytuacji, z połączenia równań (8) i (9), otrzymamy:

$$\rho(V)dV = \frac{1}{\sqrt{2\pi kT^2 c_A/N}} \exp \left[ -\frac{(v-\bar{v})^2}{2\pi kT^2 c_A/N} \right] dv, \quad (10)$$

gdzie wyrażenie  $kT^2 c_A/N$  jest dyspersją,  $\sigma^2$ , gaussowskiego rozkładu,  $\rho(v)$ . Wielkość ta dąży w granicy termodynamicznej ( $N \rightarrow \infty$ ), do zera, co oznacza, że sam rozkład  $\rho(v)$  przechodzi w delta-funkcję Diraca,  $\delta(v - \bar{v})$ . Na podstawie powyższych ustaleń możemy więc, powracając do równania (5), wnioskować, że dla układu makroskopowego, jakim z pewnością jest warstwa adsorpcyjna:

$$\left\langle \exp \left( -\frac{v}{kT} \right) \right\rangle \xrightarrow[\sigma^2 \rightarrow 0]{N \rightarrow \infty} \exp \left( -\frac{\bar{v}}{kT} \right) \quad (11)$$

Dalszy postęp w przedmiotowych rozważaniach, wymaga ustaleń odnośnie do postaci efektywnej powierzchni adsorbentu,  $A_{ef}$  oraz średniej energii potencjalnej adsorbentu,  $\bar{V}$ . Co do pierwszej z nich zauważmy, że ciśnienie dwuwymiarowe,  $\varphi$ , gazu, którego cząsteczki nie przyciągają się wzajemnie spełnia zależność:  $\varphi A_f = NkT$ , gdzie  $A_f$  oznacza część całkowitej powierzchni adsorbentu dostępną dla zaadsorbowanych molekuł (na skutek niezerowej objętości własnej molekuł,  $A_f \leq A$ ). Z drugiej strony, takie samo równanie stanu (a więc identyczna postać  $A_f$ ) wynika ze znanej zależności termodynamicznej:  $\varphi = kT(\partial \ln Z / \partial A)$  przy ustalonych  $T$  oraz  $N$  [7]. Ponieważ jednak w sumie stanów (2), przy braku przyciągania adsorbat-adsorbat, zależność od  $A$  dotyczy wyłącznie powierzchni efektywnej,  $A_{ef}$ , zatem po prostym przekształceniu:

$$\ln A_{ef} = \int A_f^{-1} dA + C, \quad (12)$$

gdzie  $C$  jest stałą całkowania, której właściwy wybór musi spełniać warunek:  $A_{ef}(N=0) = A$ .

Przydatność równania (12) zilustrujemy dwoma przykładami, które w dalszej części niniejszego artykułu posłużą do sformułowania odpowiedniego równania adsorpcji. Wykorzystamy w tym celu dwuwymiarowe analogi modeli van der Waalsa (2D-vdW) oraz Reisa-Frischa-Lebowitza (2D-RFL), dla których  $A_f$  wynosi, odpowiednio [5]:

dla 2D-vdW:

$$A_f = A \left(1 - \frac{Nb_0}{A}\right) \quad (13)$$

oraz dla 2D-RFL:

$$A_f = A \left(1 - \frac{Nb_0}{2A}\right)^2 \quad (14)$$

Oba dyskutowane modele traktują, w swoich trójwymiarowych wariantach, molekułę jako sztywną kulę. Projektcja na powierzchnię adsorbentu odwzorowuje jej wielkie koło, stąd powszechnie używane dla przypadku dwuwymiarowego, określenie *model sztywnych dysków* [8]. W równaniach (13) i (14) parametr  $b_0$  jest właśnie drugim współczynnikiem wirialnym płynu sztywnych dysków, a jego wartość równa się podwojonej powierzchni własnej wielkiego koła molekuły – sztywnej kuli. Poddanie zależności (13) i (14) przekształceniu (12) prowadzi do następujących wyrażeń na efektywną powierzchnię adsorbentu,  $A_f$ :

dla 2D-vdW:

$$A_{ef} = A \left(1 - \frac{Nb_0}{A}\right) \quad (15)$$

oraz dla 2D-RFL:

$$A_{ef} = A \left(1 - \frac{Nb_0}{2A}\right) \exp\left(-\frac{Nb_0/2A}{1-Nb_0/2A}\right) \quad (16)$$

W tym miejscu należy podkreślić, że identyczność prawych stron równań (13) i (15) stanowi przypadek szczególny a nie regułę, o czym świadczy różnica pomiędzy zależnościami (14) i (16).

Przejdźmy obecnie do sformułowania odpowiedniego wyrażenia dla średniej energii potencjalnej,  $\bar{V}$ . Pamiętajmy przy tym, że w rozważaniach nad adsorpcją wielkość tę tradycyjnie dzieli się pomiędzy dwa rodzaje oddziaływań, to jest "pionowe" (adsorbat-adsorbent) oraz "poziome" (adsorbat-adsorbat). Sumę obu udziałów można, zachowując powyższą kolejność, zapisać następująco:

$$\bar{V} = \bar{V}_{a-s} + \bar{V}_{a-a} \quad (17)$$

Składnik  $\bar{V}_{a-s}$  uwzględnia, między innymi, energię drgań, jakie zaadsorbowana molekuła wykonuje w kierunku prostopadłym do powierzchni adsorbentu. Przy założeniu ich harmoniczności:

$$\bar{V}_{a-s} = \frac{1}{2}Nh\nu + \bar{V}_{a-s}^* \quad (18)$$

gdzie  $Nh\nu/2$  jest sumaryczną energią drgań zerowych wszystkich admolekuł, w której  $\nu$  oznacza częstość drgań pojedynczego oscylatora harmonicznego.

Zwyczajowo we wzorach teorii adsorpcji używa się zamiast energii  $\bar{V}_{a-s}$  potencjału adsorpcyjnego,  $E_0$ . Związek pomiędzy tymi wielkościami ma postać  $NE^0 = -\bar{V}_{a-s}^*$ , wobec czego, zgodnie z równaniem (18):

$$NE^0 = -\bar{V}_{a-s} + \frac{1}{2}Nh\nu \quad (19)$$

W granicy klasycznej można przyjąć energię drgań zerowych za umowne zero energii potencjalnej, co upraszcza zależność (19) do postaci:  $\bar{V}_{a-s} = -NE^0$ .

Odnosnie do drugiego składnika prawej strony równania (17) wykorzystajmy założenie o addytywności energii potencjalnej względem oddziałujących par molekuł.

W ramach takiego przybliżenia:

$$\bar{V}_{a-a} = \frac{N(N-1)}{2}\beta_{1-2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \frac{N^2}{2}\beta_{1-2} \quad (20)$$

gdzie  $\beta_{1-2}$  jest średnią energią oddziaływania pary cząsteczek oznaczonych umownie jako "1" i "2". Dla ciągłego rozkładu energii:

$$\beta_{1-2} = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (21)$$

Powyżej,  $\mathbf{r}_1$  i  $\mathbf{r}_2$  są wektorami, zależnymi w ogólności od położenia i orientacji molekuł "1" i "2",  $u(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  jest potencjałem wzajemnego oddziaływania pomiędzy tymi molekułami, natomiast  $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  oznacza gęstość prawdopodobieństwa zdarzenia: molekuła "1" w punkcie  $\mathbf{r}_1$  i (równocześnie) molekuła "2" w punkcie  $\mathbf{r}_2$ . Po zamianie zmiennych  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  na  $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{12})$ , gdzie

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1:$$

$$\varphi_{1-2} = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_{12} u(\mathbf{r}_{12})\rho(\mathbf{r}_{12}) \quad (22)$$

Dalsze rozważania ograniczymy do układu molekuł – sztywnych kul o średnicy  $d_0$  (w dwóch wymiarach oznacza to sztywne dyski o tej samej średnicy). W takim przypadku zarówno  $u(\mathbf{r}_{12})$  jak i  $\rho(\mathbf{r}_{12})$  nie zależą od wzajemnej orientacji oddziałujących molekuł, a jedynie od względnej odległości,  $r = |\mathbf{r}_{12}|$ , pomiędzy nimi. Wykonując w równaniu (22) całkowanie po  $r_1$  ( $\int d\mathbf{r}_1 = A$ ), a następnie przechodząc do współrzędnych biegunowych otrzymamy:

$$\varphi_{1-2} = 2\pi A \int_0^{r_{max}} r u(r)\rho(r)dr \quad (23)$$

Górna granica całkowania,  $r_{max}$ , jest w zasadzie bez znaczenia i może być, że ze względu na krótko zasięgowy charakter  $u(r)$ , zastąpiona nieskończonością.

Z punktu widzenia celu niniejszej pracy istotne są ustalenia odnośnie do postaci funkcji  $\rho(r)$ . W ogólności można tu zapostulować, że  $\rho(r) = \kappa^2 g(r)$ , gdzie  $\kappa$  jest gęstością prawdopodobieństwa dla pojedynczej molekuły, natomiast radialna funkcja rozkładu  $g(r)$  uwzględnia ewentualne korelacje położeń oddziałującej pary. Jeżeli przyjąć, jak to uczyniono, *implicite*, w przypadku słynnego równania Hilla-de Boera, że  $\kappa = A^{-1}$ , to można z łatwością wykazać, że pojedyncza molekuła może, z jednakowym prawdopodobieństwem, znaleźć się w dowolnym miejscu powierzchni adsorbentu.

Wniosek ten jest, naszym zdaniem, co najmniej dyskusyjny, ponieważ nie uwzględnia wpływu molekuł wcześniej zaadsorbowanych, a więc efektywnie blokujących część powierzchni adsorbentu. Logicznym wydaje się natomiast oczekiwanie, że  $\kappa$  będzie maleć w miarę wzrostu koncentracji adsorbentu, osiągając zero przy skompletowanej monowarstwie. Warunki te w najprostszy sposób spełnia, przyjęta tu w charakterze postulatu, zależność:  $\kappa = A_f/A^2$  mająca granicę, odpowiednio,  $\kappa = A^{-1}$  dla  $A_f = A$  oraz  $\kappa = 0$  dla  $A_f = 0$ .

Pozostając przy tym postulatcie i łącząc ze sobą równania (20) oraz (23) otrzymujemy:

$$\bar{V}_{a-a} = -N^2 \frac{A_f^2}{A^3} \alpha_2, \quad (24)$$

gdzie

$$\alpha_2 = -\pi \int_0^\infty r u(r)g(r)dr \quad (25)$$

Zgodnie z równaniem (24), szczegółowa postać energii  $\bar{V}_{a-a}$  zależy od wyboru modelu dostępnej powierzchni adsorbentu,  $A_f$ . W przypadkach wyrażonych równaniami (13) i (14) będzie to, odpowiednio:

dla 2D-vdW:

$$\bar{V}_{a-a} = -\frac{N^2}{A} \left(1 - \frac{Nb_0}{A}\right)^2 \alpha_2 \quad (26)$$

oraz dla 2D-RFL:

$$\bar{V}_{a-a} = -\frac{N^2}{A} \left(1 - \frac{Nb_0}{2A}\right)^4 \alpha_2 \quad (27)$$

Obecnie dysponujemy już kompletem zależności konstytuujących sumę stanów warstwy adsorpcyjnej,  $Z_a$ , (równanie (1)). To z kolei pozwala na sformułowanie wyrażenia określającego potencjał chemiczny adsorbentu,  $\mu_a$ , równy, zgodnie z definicją [6],  $-kT(\partial \ln Z_a / \partial N)_{T,A}$ .

Ostateczne równanie adsorpcji otrzymamy wykorzystując warunek równowagi pomiędzy warstwą adsorpcyjną i gazem niezaadsorbowanym,  $\mu_a = \mu_g$ , gdzie  $\mu_g$  jest potencjałem chemicznym adsorptywu. Ze względu na drastyczną różnicę gęstości obu rozważanych faz możemy tu, bez popełnienia istotnego błędu, założyć doskonałość adsorptywu, wobec czego przyjmujemy, że  $\mu_g = kT \ln [pt^3 / (kTf_g)]$  gdzie  $p$  oznacza równowagowe ciśnienie adsorptywu, natomiast  $f_g$  jest wewnętrzną sumą stanów molekuły niezaadsorbowanej.

Rezultatem odpowiednich podstawień i rutynowych przekształceń są następujące równania adsorpcji:

dla 2D-vdW:

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)} \exp \left[ \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha_2}{kT\omega_0} \theta(1-\theta)(1-2\theta) \right] \quad (28)$$

oraz dla 2D-RFL:

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)} \exp \left[ \frac{\theta(3-2\theta)}{(1-\theta)^2} - \frac{2\alpha_2}{kT\omega_0} \theta(1-\theta)^3(1-3\theta) \right] \quad (29)$$

Powyżej  $\omega_0$  jest powierzchnią przypadającą na jedną molekułę adsorbentu w ściśle upakowanej monowarstwie i wynosi, odpowiednio,  $b_0$  dla modelu 2D-vdW oraz  $b_0/2$  dla modelu 2D-RFL. Ponadto,  $\theta$  jest bezwymiarowym stopniem wypełnienia powierzchni adsorbentu, o wartościach z przedziału  $[0,1]$ , określonym zależnością:  $\theta = N\omega_0/A$ , natomiast izotermiczna stała  $K_H$ , zwana tradycyjnie stałą Henry'ego, dana jest wyrażeniem:

$$K_H = \frac{t\omega_0}{kT} \frac{f_a}{f_g} \exp\left(\frac{E^0}{kT}\right) \quad (30)$$

Sformułowane powyżej zależności (28) i (29) stanowią w dalszej części niniejszej pracy przedmiot analizy w aspekcie dwuwymiarowych przemian fazowych adsorbentu, a także teoretyczną podstawę opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji.

### PRZEMIANY FAZOWE W MOBILNEJ MONOWARSTWIE ADSORPCYJNEJ

Model adsorpcji dopuszczający możliwość przejścia fazowego w warstwie adsorpcyjnej określa, z konieczności, współrzędne punktu przegięcia na wyróżnionej, spośród innych, tak zwanej izotermie krytycznej. Chodzi tu o punkt siodłowy, w którym zerują się zarówno pierwsza, jak i druga pochodna ciśnienia adsorbentu względem stopnia zapęnienia powierzchni adsorbentu. Można łatwo wykazać, że warunek ten sprowadza się do układu równań:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \theta}\right)_T = 0 \quad (31a)$$

oraz

$$\left(\frac{\partial^2 \ln p}{\partial \theta^2}\right)_T = 0 \quad (31b)$$

Rozwiązaniami (o ile istnieją) powyższego układu są krytyczne wartości stopnia zapęnienia,  $\theta_c$  oraz parametru oddziaływań adsorbent-adsorbent,  $(2\alpha_2/kTb_0)_c$ . Pomijając rezultaty otrzymane dla modeli adsorpcji zlokalizowanej, przypomnijmy w tym miejscu reprezentatywne dla tematyki niniejszej pracy, a wzmiankowane już wyżej, równanie Hilla-de Boera, które okazuje się niskogęstościową granicą naszego równania (28). Funkcja  $p(\theta)$  ma tu postać:

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha_2}{kTb_0} \theta\right) \quad (32)$$

Układ równań (31) z funkcją  $p(\theta)$  reprezentowaną zależnością (32) ma jedno rozwiązanie o współrzędnych punktu krytycznego:  $\theta_c = 1/3$  oraz  $(2\alpha_2/kTb_0)_c = 27/4$  (obie wartości są dokładne, dlatego podajemy je w postaci ułamkowej). Przyjęta w literaturze interpretacja fizyczna określa to rozwiązanie, przez analogię do przemiany trójwymiarowej, jako punkt krytyczny dwuwymiarowej kondensacji adsorbent-adsorbent.

Cytowany rezultat potraktujmy jako referencyjny wobec wyników podobnej analizy dla równań (28) i (29). Użycie pierwszej z tych zależności w charakterze funkcji  $p(\theta)$  sprowadza układ równań (31) do postaci:

$$30 \theta_c^3 - 42 \theta_c^2 + 15 \theta_c - 1 = 0 \quad (33a)$$

oraz

$$\left(\frac{2\alpha_2}{kTb_0}\right)_c = \frac{1}{\theta_c(1-\theta_c)^2[1-\theta_c(1-\theta_c)]} \quad (33b)$$

Sens fizyczny przysługuje tylko tym rozwiązaniom powyższego układu, dla których, równocześnie,  $0 \leq \theta_c < 1$  oraz  $(2\alpha_2/kTb_0)_c > 0$ . Oznacza to, że z przedziału  $[0;1]$  należy, ze względu na równanie (33b), wykluczyć obustronnie domknięty podprzedział o krańcach  $\theta_c = 1/2 \pm \sqrt{3}/6$  (w dalszej części pracy wszystkie liczby przybliżone podajemy z dokładnością do czterech cyfr znaczących), w którym znajduje się jeden z trzech pierwiastków równania (33), to jest  $\theta_c = 0,4453$ . Pozostałe pierwiastki wraz z odpowiadającymi im krytycznymi wartościami parametru oddziaływań adsorbent-adsorbent tworzą następującą parę rozwiązań układu równań (33):

$$\theta_c = 0,08618, (2\alpha_2/kTb_0)_c = 26,34 \quad (34)$$

oraz

$$\theta_c = 0,8685, (2\alpha_2/kTb_0)_c = 211,6 \quad (35)$$

Istnienie dwóch fizycznie akceptowalnych punktów krytycznych różni radykalnie równanie (28) od izotermi Hilla-de Boera sugerując możliwość wystąpienia dwóch przejść fazowych w warstwie adsorpcyjnej. Możliwość tę zdają się potwierdzać obliczenia wykonane dla przykładowych wartości,  $K_H = 1$  i  $(2\alpha_2/kTb_0) = 300$  (pierwsza z tych wartości jest bez znaczenia dla kształtu izotermi adsorpcji, natomiast przy wyborze drugiej chodziło o to, by była ona wyższa od każdego z rozwiązań równania (33b)). Rezultaty tych obliczeń uwiadoczniają dwa obszary niemonotoniczności funkcji (28). Pierwszy, odpowiadający niskiemu zapęczeniu powierzchni adsorbentu, charakteryzuje się dużą zmianą gęstości adsorbentu. Zastąpienie pętli odcinkiem prostoliniowym, wyznacza "skok" wartości  $\theta$  pomiędzy  $2,900 \cdot 10^{-5}$  i  $0,4257$ , co odpowiada współczynnikowi kompresji adsorbentu o wartości prawie 14 680. W drugim obszarze niemonotoniczności funkcji (28) skokowa zmiana  $\theta$  następuje w przedziale o krańcach  $0,7855$  i  $0,9444$ , co oznacza, że kompresja gęstości adsorbentu wynosi tu zaledwie 1,202.

Interpretacja powyższych rezultatów w kategoriach przejść fazowych prowadzi do wniosku, że są one przemianami pierwszego rodzaju (w obu przypadkach następuje zmiana gęstości fazy). O ile jednak pierwsze z nich można postrzegać jako

dwuwymiarową kondensację gaz-ciecz, o tyle drugie zachodzi z pewnością przy udziale dwóch faz skondensowanych i logicznie rzecz biorąc, odpowiada dwuwymiarowemu krzepnięciu ciecz-ciało stałe. Taka teza, choć poznawczo niewątpliwie atrakcyjna, przy obecnych przesłankach wydaje się jednak przedwczesna. Nie można bowiem z góry wykluczyć tego, że uzyskane rozwiązanie jest artefaktem wynikającym z przyjęcia mocno przybliżonego wyrażenia (13) na określenie dostępnej powierzchni adsorbentu,  $A_f$ .

Przypomnijmy, że według tej formuły najszczelniej upakowane molekuly adsorbentu blokują zaledwie 50 procent powierzchni całkowitej, podczas gdy dla okręgów o jednakowej średnicy ułożonych na płaszczyźnie w ściślejszej konfiguracji heksagonalnej stopień ten wynosi  $\pi\sqrt{3}/6$ , czyli prawie 91 procent (nawet w mniej korzystnym regularnym ułożeniu jest to i tak ponad 78 procent).

W tej sytuacji można oczekiwać, że powtórzenie powyższego testu z użyciem równania (29) jako funkcji  $p(\theta)$  pozwoli z większą wiarygodnością odnieść się do koncepcji dwóch przejść fazowych w warstwie adsorpcyjnej. Model 2D-RFL przewiduje bowiem, że molekuly w ściśle upakowanej monowarstwie zajmują 100 procent całkowitej powierzchni adsorbentu, co jest wartością znacznie bliższą rezultatowi geometrycznemu i, co istotne, w odróżnieniu od modelu 2D-vdW, przeschacowuje ten rezultat.

Zależności (31a) i (31b) są teraz równoważne układowi równań:

$$105 \theta_c^4 + 30 \theta_c^3 - 100 \theta_c^2 + 26 \theta_c - 1 = 0 \quad (36a)$$

$$\left(\frac{2\alpha_2}{kTb_0}\right)_c = \frac{1+\theta_c}{2\theta_c(1-\theta_c)^5[1-5\theta_c(2-3\theta_c)]} \quad (36b)$$

Rozwiązaniami równania (36a) są wyłącznie liczby rzeczywiste o wartościach, odpowiednio: -1,229,  $4,674 \cdot 10^{-2}$ , 0,2606 oraz 0,6364. Pierwsza z nich jest, w sposób oczywisty, pozbawiona sensu fizycznego, trzecia natomiast należy do zabronionego równaniem (36b) przedziału o krańcach:  $\theta_c = \frac{1}{3} \pm \sqrt{10}/15$ .

Ostatecznie otrzymujemy, podobnie jak dla modelu 2D-vdW, dwie pary rozwiązań, tym razem o wartościach:

$$\theta_c = 4,672 \cdot 10^{-2}, \quad (2\alpha_2/kTb_0)_c = 25,16 \quad (37)$$

oraz

$$\theta_c = 0,6364, \quad (2\alpha_2/kTb_0)_c = 284,5 \quad (38)$$

Obliczenia przeprowadzone dla takich samych jak poprzednio wartości  $K_H$  oraz  $(2\alpha/kTb_0)$ , potwierdzają także tutaj obecność dwóch obszarów niemonotoniczności (tym razem dla funkcji (29)), przy czym zastąpienie pętli odcinkami prostoliniowymi daje skokowe zmiany stopnia zapełnienia powierzchni adsorbentu w przedziałach  $1,135 \cdot 10^{-5} < \theta < 0,2816$  oraz  $0,5933 < \theta < 0,6816$ , co odpowiada współczynnikom kompresji adsorbentu, odpowiednio, 23 930 oraz 1,149. Otrzymany wynik, w sensie jakościowym identyczny jak dla modelu 2D-vdW, wzmacnia, według ostrożnej opinii autorów, argumentację na rzecz teoretycznej możliwości wystąpienia dwóch przemian fazowych w warstwie adsorpcyjnej.

Oddzielną sprawą jest jednak możliwość doświadczalnego zaobserwowania tych przemian, a zwłaszcza dwuwymiarowego krzepnięcia. Zjawisko to, jeżeli zachodzi, wymaga bowiem skrajnie wysokiego ciśnienia odpowiadającego, jak wynika z przytoczonych wyżej rozważań, bezwymiarowemu iloczynowi  $pK_H$  o wartościach nie mniejszych niż:  $2,650 \cdot 10^{11}$  według modelu 2D-vdW oraz  $5,335 \cdot 10^{10}$  według modelu 2D-RFL. Warunki te na tyle wykraczają poza realia typowego pomiaru adsorpcyjnego, że dyskutowana przemiana fazowa może być w chwili obecnej jedynie przedmiotem rozważań teoretycznych. Nie zmienia to jednak faktu, że ten rzeczywiście interesujący aspekt wskazuje na niedostatecznie dotąd docenianą złożoność konsekwencji pełniejszego uwzględnienia odpychania adsorbent-adsorbent w opisie równowagi adsorpcyjnej.

## OPIS DANYCH DOŚWIADCZALNYCH

Przydatność wyprowadzonych powyżej równań (28) i (29) zweryfikowano poprzez ich zastosowanie do opisu doświadczalnych izoterm adsorpcji. Metodą najlepszego dopasowania wyznaczono optymalne wartości takich parametrów modelu, jak stała Henry'ego,  $K_H$ , stała oddziaływań dyspersyjnych,  $2\alpha/kTb_0$  oraz pojemność monowarstwy adsorpcyjnej,  $a_m$ . Ostatni z wymienionych parametrów występuje, *implicite*, w stopniu zapełnienia powierzchni adsorbentu, którego alternatywna definicja ma postać:  $\theta = a/a_m$ , gdzie licznik oznacza wartość adsorpcji pod danym, skończonym, ciśnieniem równowagowym adsorbentu. Opisowi poddano 9 zaczerpniętych z literatury [5] kompletów danych doświadczalnych adsorpcji pojedynczych gazów na różnych rodzajach termicznie grafityzowanej sadzy. Charakterystykę opisywanych układów adsorpcyjnych przedstawiono w Tabeli 1.

Charakterystyka układów adsorpcyjnych w opisie teoretycznym.

Adsorbate	T (K)
1. nitrogen	78,2
2. benzene	293,2
3. carbon dioxide	193,2
4. ethane	176,2
5. ethene	176,2
6. n-hexane	293,2
7. methane	113,2
8. methylocyclohexane	293,2
9. perfluoromethylocyclohexane	293,2

Optymalne wartości parametrów modelu podano w Tabelach 2 (równanie 28) oraz 3 (równanie 29) uzupełniając każdą z tych tabel kolumną wartości stosunku korelacyjnego,  $r$ , przyjętego w charakterze miary dopasowania opisu do danych doświadczalnych.

Tab. 2

Wyniki optymalizacji dla parametrów równania (28).

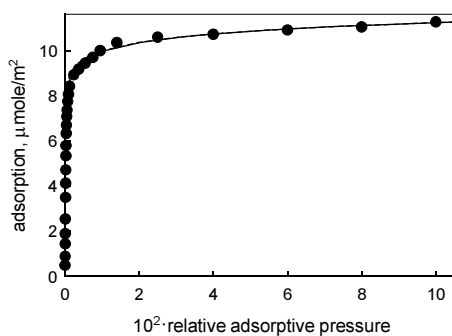
Adsorption system	$K_H$	$\frac{2\alpha_2}{k_B T b_0}$	$a_m$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	$r$
1.	135,3	57,34	20,68	0,9940
2.	7,734	13,48	10,46	0,9996
3.	0,3800	16,01	31,86	0,9979
4.	3,826	38,21	18,55	0,9979
5.	5,620	26,52	17,94	0,9987
6.	74,83	20,21	6,572	0,9935
7.	2,717	49,86	24,14	0,9974
8.	57,92	14,96	6,378	0,9962
9.	105,4	41,75	4,739	0,9944

Tab. 3

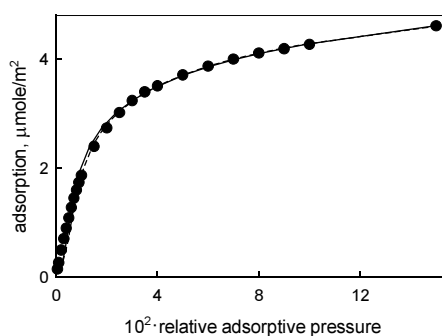
Wyniki optymalizacji dla parametrów równania (29).

Adsorption system	$K_H$	$\frac{2\alpha_2}{k_B T b_0}$	$a_m$ ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )	$r$
1.	32,64	76,85	33,51	0,9942
2.	4,543	14,50	17,25	0,9996
3.	0,2002	16,43	54,37	0,9973
4.	4,829	28,00	28,96	0,9982
5.	4,077	27,22	28,27	0,9983
6.	9,470	33,97	12,12	0,9942
7.	2,717	49,86	24,14	0,9974
8.	29,44	21,58	10,43	0,9970
9.	2,259	50,29	9,390	0,9943

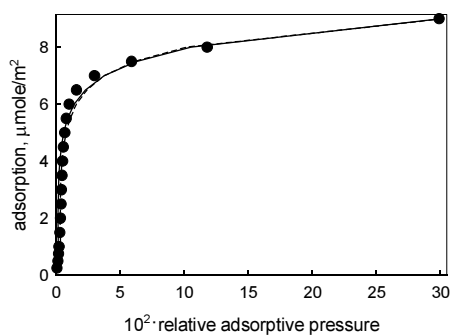
Ilustrację tego dopasowania dla wybranych przykładów danych adsorpcyjnych przedstawiono na rysunkach 1-4.



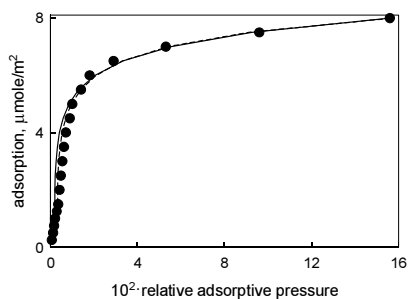
Rys. 1 Izoterma adsorpcji układu 1. Punkty przedstawiają dane doświadczalne, linia ciągła – równanie (28), linia przerywana – równanie (29).



Rys. 2 Izoterma adsorpcji układu 2. Punkty przedstawiają dane doświadczalne, linia ciągła – równanie (28), linia przerywana – równanie (29).



Rys. 3 Izoterma adsorpcji układu 4. Punkty przedstawiają dane doświadczalne, linia ciągła – równanie (28), linia przerywana – równanie (29).



Rys. 4 Izoterma adsorpcji układu 5. Punkty przedstawiają dane doświadczalne, linia ciągła – równanie (28), linia przerywana – równanie (29).



Analiza zarówno wartości stosunku korelacyjnego ( $r > 0,99$  dla każdego układu) jak i przedstawionych ilustracji, na których krzywe generowane przez równania (28) i (29) są praktycznie identyczne dowodzi wysokiej przydatności obu sformułowanych w niniejszej pracy równań do interpretacji doświadczalnych danych adsorpcyjnych.

## WNIOSKI

Przedstawione w pracy rozważania dowiodły istotnego wpływu oddziaływań adsorbat-adsorbat na postać i właściwości równania adsorpcji. W szczególności ustalono że:

1. Racjonalne okazało się uwzględnienie w opisie teoretycznym malejącego charakteru prawdopodobieństwa dostępności miejsca adsorpcyjnego w funkcji koncentracji adsorbentu.
2. Równania adsorpcji oparte na powyższym założeniu różnią się od wcześniejszych rozwiązań radykalnie odmiennym, bo niemonotonicznym, członem oddziaływań w warstwie adsorpcyjnej.
3. Najważniejszą konsekwencją termodynamiczną proponowanych w pracy rozwiązań jest przewidywanie przez każde z nich nie jednego, lecz dwóch dwuwymiarowych przejść fazowych pierwszego rodzaju.
4. Wyprowadzone równania adsorpcji z bardzo wysoką dokładnością opisują doświadczalne dane adsorpcyjne.

## LITERATURA

1. Kiselev A. V., Poshkus D. P., Yashin Ya. I., Molekularnye Osnovy Adsorbtsionnoy Khromatografii, Moscow, izd. Khimiya, 1986, p.p. 79-127;
2. Kiselev A. V., Mezhmolekularnye Vzaimodeystviya v Adsorbtsii i Khromatografii, Moscow, izd. Vysshaya Shkola, 1986, p.p. 160-221;
3. Linsen B. G. (ed.) Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis, London and New York 1960, p.p. 82-125;
4. Ross S., Olivier J. P., On Physical Adsorption, Willey and Sons, Inc., New York-London\_Sydney 1964, p.p. 103-122;
5. Garbacz J. K., Kopkowski A., Opis równowagi Adsorpcyjnej w Układzie: Pojedynczy składnik Gazowy – Częściowo Mobilna Faza Adsorpcyjna na Powierzchni Homogenicznej, ed. BTN, ISSN 0137-9622, Bydgoszcz 1995, pp. 14-63;
6. Garbacz J. K., Fractal description of the partially mobile single gas adsorption on energetically homogeneous solid adsorbent, Colloid Surf., A143, 1998, pp.95-101;
7. Stecki J. Termodynamika statystyczna, PWN Warszawa 1971, pp.424-452;
8. Garbacz J. K., The concept of hard discs in description of association of molecules in non-localized adsorption monolayer on homogeneous surfaces, Polish J. Chem.; 52, 1978, pp 993-1000;
9. Garbacz J. K., Towards more accurate specification in cases of multilayer adsorption on homogeneous surfaces, Polish J. Chem.; 52, 1978, 1973-1983.

**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