

**FENOMENOLOGICZNY WARIANT PRZYBLIŻENIA QUASI-CHEMICZNEGO W OPISIE
DIMERYZACJI MOLEKUŁ ADSORBATU W WIELOWARSTWOWEJ FAZIE ADSORPCYJNEJ NA
POWIERZCHNI HOMOGENICZNEJ**

Jerzy K. Garbacz ¹⁾, Mariusz Kozakiewicz ²⁾, Barbara Rymian ³⁾

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

²⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu Collegium Medicum L. Rydygiera w Bydgoszczy, Katedra i Zakład Chemii Środków Spożywczych,

³⁾ Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu Collegium Medicum L. Rydygiera w Bydgoszczy, Katedra Higieny, Epidemiologii i Ergonomii

STRESZCZENIE

Niniejszy artykuł nawiązuje tematycznie do dwóch naszych wcześniejszych publikacji, w których wykazano pełną równoważność metod: statystycznej i fenomenologicznej w opisie fizycznej adsorpcji gazu na powierzchni ciała stałego oraz zasadniczą możliwość analitycznego rozwiązania problemu asocjacji adsorbat-adsorbat w całej wielowarstwowej, fazie adsorpcyjnej. Udokładniono quasi-chemiczny schemat oddziaływań wtórnych prowadzących do powstania poziomych wielocząsteczkowych kompleksów adsorpcyjnych. Sformułowano nowe równanie adsorpcji uwzględniające dimeryzację zaadsorbowanych cząsteczek w całej fazie adsorpcyjnej, a także wpływ topografii miejsc wiążących powierzchni adsorbentu na postać tego rozwiązania.

Słowa kluczowe: adsorpcja, homogeniczność powierzchni, asocjacja adsorbat-adsorbat, wielowarstwa adsorpcyjna.

ARTICLE INFO

PolHypRes 2019 Vol. 68 Issue 3 pp. 33 – 40

ISSN: 1734-7009 eISSN: 2084-0535

DOI: 10.2478/phr-2019-0011

Strony: 8, rysunki: 1, tabele: 1

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

Typ artykułu: oryginalny

Termin nadesłania: 19.05.2019 r.

Termin zatwierdzenia do druku: 19.07.2019 r.

Publisher

Polish Hyperbaric Medicine and Technology Society



WSTĘP

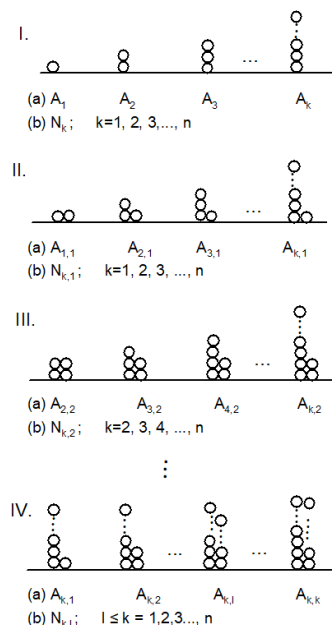
Przedstawiona w naszych poprzednich publikacjach [1,2] propozycja opisu asocjacji adsorbat-adsorbat zaowocowała nowymi równaniami adsorpcji pojedynczego gazu na homogenicznej powierzchni stałego adsorbentu. W pierwszej z cytowanych prac dowiedziono pełnej równoważności pomiędzy metodą termodynamiczno-statystyczną i opisem bazującym na prawach równowagi chemicznej, przy czym rozważania ograniczono do przypadku adsorpcji monowarstwowej. Celem drugiego artykułu było, natomiast, wykazanie zasadniczej możliwości rozszerzenia opisu na przypadek wielowarstwowej fazy adsorpcyjnej bez konieczności zakładania, jak to uczynili Berezina i Kisielew [3], odmiennych modeli zjawiska dla, odpowiednio, pierwszej i pozostałych warstw adsorpcyjnych. Przedstawione rozwiązanie otrzymano zakładając „poziomą” dimeryzację adsorbat-adsorbat w całej, nieskończonej wielowarstwowej fazie adsorpcyjnej, a w opisie stanu równowagi zastosowano, bez modyfikacji, schemat Berezina i Kisielewa [3-5]. W konkluzji artykułu, obok oceny wymienionych założeń, podkreślono i to, że skończona postać rozwiązania wymagała przyjęcia fizycznie nieoczywistego warunku zbieżności odpowiednich szeregów nieskończonych.

Niniejsza praca, kontynuując tematykę adsorpcji wielowarstwowej, przedstawia równocześnie propozycję uwolnienia modelu od dwóch spośród trzech powyższych ograniczeń. Rozważania dotyczące (nadal) dimeryzacji zaadsorbowanych molekuł oparto na odpowiednio zmodyfikowanym schemacie quasi-chemicznym, w którym liczba warstw może przyjmować dowolną (skończoną lub nieskończoną) wartość. Ponadto w finalnym równaniu adsorpcji uwzględniono także, nieobecny w koncepcji Berezina i Kisielewa, aspekt rozgałęzionej topografii miejsc adsorpcyjnych.

Przyjęty w pracy obraz fazy adsorpcyjnej wynika z następujących założeń:

- powierzchnia stałego adsorbentu zawiera B identycznych miejsc wiążących będących centrami lokalizacji pierwszej warstwy adsorpcyjnej,
- każde miejsce adsorpcyjne może wiązać co najwyżej jedną molekułę adsorbentu,
- adsorpcja pojedynczego składnika gazowego ma charakter, zasadniczo, wielowarstwowy, przy czym miejscami wiążącymi dla molekuł którejkolwiek z warstw dalszych są wyłącznie molekuły warstwy bezpośrednio niższej,
- podobnie jak w modelu Brunauera, Emmeta i Tellera [6], stała równowagi oddziaływań adsorptyw-adsorbat jest, niezależnie od numeru warstwy, równa odwrotności ciśnienia pary nasyconej adsorptywu, $1/p_s$,
- molekuły każdej warstwy adsorpcyjnej mogą ulegać horyzontalnej dimeryzacji, przy czym stała równowagi tego procesu, K_2 , ma jednakową wartość w całej fazie adsorpcyjnej,
- adsorptyw jest gazem doskonałym.

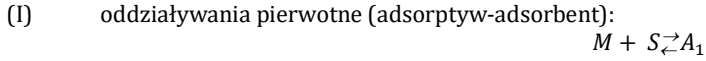
Odpowiadające powyższemu obrazowi typy kompleksów konstytuujących fazę adsorpcyjną przedstawiono na Rysunku 1. Każdy z czterech poziomów ilustracji uzupełniono oznaczeniami tych kompleksów (a) oraz ogólnym kodem liczby ich molekuł, (b).



Rys. 1 Typy kompleksów adsorpcyjnych oraz odpowiadające im oznaczenia.

W stanie równowagi termodynamicznej układu zanikają wszelkie przepływy wielkości ekstensywnych, a intensywne odpowiedniki tych wielkości osiągają niezmiennie w czasie wartości równowagowe. Nie wyklucza to, oczywiście, mikroskopowych fluktuacji tych wartości; średniowane po czasie są one jednak, zgodnie z teorią [7], odwrotnie proporcjonalnie do liczby molekuł, a więc nieistotne w układach makroskopowych. W naszym przypadku oznacza to, że zarówno ciśnienie adsorptywu, jak i koncentracje poszczególnych kompleksów adsorpcyjnych (wyrażone, na przykład, w ułamkach molowych lub cząsteczkowych) określone są poprzez odpowiednie stałe izotermiczne, to jest stałą Langmuira, K_1 ,

stałą dimeryzacji K_2 oraz stałą kondensacji $1/p_s$. Zgodnie z prezentowaną tu koncepcją, podstawę dla sformułowania wyrażień na te stałe stanowi poniższy schemat oddziaływań międzycząsteczkowych w układzie adsorpcyjnym;



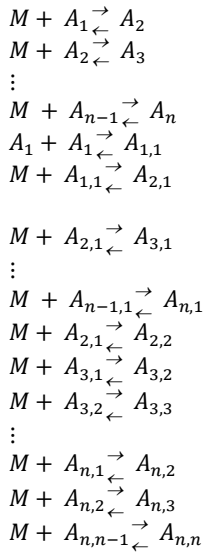
gdzie M i S oznaczają, odpowiednio, molekułę adsorptywu oraz wolne miejsce wiążące na powierzchni adsorbentu.

W stanie równowagi [1]

$$K_1 = \frac{N_1}{p(B-N')} \quad (1)$$

gdzie N' jest liczbą molekuł adsorptywu w pierwszej warstwie adsorpcyjnej.

(II) oddziaływania wtórne (adsorptyw-adsorbat oraz adsorbat-adsorbat):



Zgodnie z założeniem (iv) i (v), wyrażenia na stałe równowagi przedstawiają się, w kolejności powyższych równań stechiometrycznych, następująco:

$$\frac{1}{p_s} = \frac{N_2}{pN_2} \quad (2)$$

$$\frac{1}{p_s} = \frac{N_3}{pN_2} \quad (3)$$

$$\vdots$$

$$\frac{1}{p_s} = \frac{N_n}{pN_{n-1}} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{N_{1,1}}{N_1^2} (B - N' + N^{as}) \quad (5)$$

$$\frac{1}{p_s} = \frac{N_{2,1}}{pN_{1,1}} \quad (6)$$

$$\frac{1}{p_s} = \frac{N_{3,1}}{pN_{2,1}} \quad (7)$$

$$\vdots$$

$$\frac{1}{p_s} = \frac{N_{n,1}}{pN_{n-1,1}} \quad (8)$$

$$\frac{1}{p_s} K_2 = \frac{N_{2,2}}{pN_{2,1}} \quad (9)$$

$$\frac{1}{p_s} K_2 = \frac{N_{3,2}}{pN_{3,1}} \quad (10)$$

$$\frac{1}{p_s} K_2 = \frac{N_{3,3}}{pN_{3,2}} \quad (11)$$

$$\vdots$$

$$\frac{1}{p_s} K_2 = \frac{N_{n,2}}{pN_{n,1}} \quad (12)$$

$$\frac{1}{p_s} K_2 = \frac{N_{n,3}}{pN_{n,2}} \quad (13)$$

$$\vdots$$

$$\frac{1}{p_s} K_2 = \frac{N_{n,n}}{pN_{n,n-1}} \quad (14)$$

Podkreślmy w tym miejscu, że równanie (5) wyraża drugą, obok założenia (v), różnicę pomiędzy naszym opisem, a koncepcją Berezina i Kisielewa. Nawias po prawej stronie tego równania zawiera liczbę molekuł wszystkich indywidualów konstytuujących równowagę adsorpcyjną, to jest wolnych miejsc wiążących w liczbie B-N' oraz poszczególnych kompleksów w liczbie N^{as}. Szczegółowe uzasadnienie dla uwzględnienia tego czynnika przedstawia nasza wcześniejsza publikacja [1]. Tutaj zauważymy jedynie, że bez niego stała K₂ nie byłaby wielkością intensywną.

Zgodnie z przyjętym obrazem fazy adsorpcyjnej (Rys. 1), całkowitą liczbę molekuł adsorbentu, N, przedstawia wyrażenie:

$$N = \sum_{k=1}^n kN_k + \sum_{l \leq k=1}^n (k+l)N_{k,l} \quad (15)$$

Z kolei N' oraz N^{as} dane są wzorami:

$$N' = \sum_{k=1}^n N_k + 2 \sum_{l \leq k=1}^n N_{k,l} \quad (16)$$

oraz

$$N^{as} = \sum_{k=1}^n N_k + \sum_{l \leq k=1}^n N_{k,l} \quad (17)$$

Konkretyzacja powyższych zależności możliwa jest dzięki układowi równań (2)-(14). Pomijając żmudne przekształcenia możemy zapisać:

$$N = N_1 Z + N_{1,1} Y, \quad (18)$$

$$N' = N_1 W + N_{1,1} X \quad (19)$$

oraz

$$N^{as} = N_1 W + \frac{1}{2} N_{1,1} X \quad (20)$$

gdzie dla n warstw adsorpcyjnych

$$W = \frac{1-h^n}{1-h} \quad (21)$$

$$X = \frac{2}{1-h} \left[\frac{1-(K_2 h^2)^n}{1-K_2 h^2} - h^n \frac{1-(K_2 h)^n}{1-K_2 h} \right] \quad (22)$$

$$Y = \frac{1}{(1-h)^2} \left\{ 2(1-h)K_2 h^2 \frac{1-n(K_2 h^2)^{n-1} + (n-1)(K_2 h^2)^n}{(1-K_2 h^2)^2} + (2-h) \frac{1-(K_2 h^2)^n}{1-K_2 h^2} - h^n \left[(1-h)Kh \frac{1-n(K_2 h)^{n-1} + (n-1)(K_2 h)^n}{(1-K_2 h)^2} \right] \right\} (2+n+(n+1)h) \frac{1-(K_2 h)^n}{1-K_2 h} \quad (23)$$

oraz

$$Z = \frac{1-(n+1)h^n + nh^{n+1}}{(1-h)^2} \quad (24)$$

Powyżej h oznacza ciśnienie względne adsorbentu (zgodnie z definicją, h=p/p_s). Wzory (21)-(24) przyjmują mniej skomplikowaną postać dla kilku pierwszych wartości n, a także dla n → ∞. W tym ostatnim przypadku obowiązuje jednak warunek (K₂h²) < 1, co wobec podwójnej nierówności, 0 < h ≤ 1, oznacza, dla pełnego zakresu h, jeszcze większą restrykcyjność, a mianowicie: K₂ < 1.

Odpowiednie wyrażenia dla kilku przykładowych wartości n przedstawiono w Tabeli 1.

Tab. 1

Przykładowe postaci funkcji (21)-(24).

n	Funkcja			
	W	X	Y	Z
1	1	2	2	1
2	1+h	2(1+h+K ₂ h ²)	2+3h+4K ₂ h ²	1+2h
3	1+h+h ²	2(1+h+h ² +K ₂ h ³ +K ₂ ² h ⁴)	2+3h+4h ² +5K ₂ h ³ +6K ₂ ² h ⁴	1+2h+3h ²
∞	$\frac{1}{1-h}$	$\frac{2}{(1-h)(1-K_2 h^2)}$	$\frac{2-h(1+K_2 h^2)}{[(1-h)(1-K_2 h^2)]^2}$	$\frac{1}{(1-h)^2}$

Kolejny etap formułowania modelu wymaga wyrażenia $N_{1,1}$ poprzez N_1 . W tym celu równanie (5) zapiszemy, wykorzystując równania (19) i (20), następująco:

$$K_2 = \frac{N_{1,1}}{N_1^2} \left(B - \frac{1}{2} N_{1,1} X \right) \quad (5')$$

Rozwiązanie tego równania ze względu na $N_{1,1}$ ma postać:

$$N_{1,1} = \frac{B - \sqrt{B^2 - 2K_2 X N_1^2}}{X} \quad (25)$$

Proste podstawienie rezultatu (25) do wzoru (18) dałoby szczególną postać wyrażenia na N_1 w funkcji całkowitej liczby molekuł adsorbentu, N . Byłoby to, mianowicie, rozwiązanie odpowiadające modelowi wyłącznie liniowej asocjacji adsorbat-adsorbat, czyli zgodne z koncepcją Berezina i Kisielewa [3]. Rozszerzenie opisu na przypadek rozgałęzionej topografii miejsc wiążących wymaga, natomiast, uwzględnienia faktu, że molekula adsorptywu będąca kompleksem A_1 w jednym kierunku nie musi nim być w pozostałych (może być częścią bardziej złożonego asocjatu w innych kierunkach). Zagadnienie to omówiliśmy w naszej poprzedniej publikacji [1] formułując równocześnie odpowiednie uogólnienie. Uwzględnienie tamtego rezultatu prowadzi do następującego wyrażenia:

$$N_1 = \frac{N}{Z} \left[\frac{2 - \frac{X}{Y} \Theta}{\sqrt{2K_2 \frac{Y}{Z^2} \left(2 - \frac{X}{Y} \Theta \right) + 1 + 1 - \frac{X}{Y} \Theta}} \right]^{c/2} \quad (26)$$

gdzie $\Theta = N/B$ jest bezwymiarowym stopniemapełnienia powierzchni adsorbentu, natomiast c oznacza liczbę najbliższych sąsiadów danego miejsca wiążącego (dla topografii liniowej $c=2$).

Sformułowanie finalnego równania adsorpcji wymaga jeszcze tylko określenia zależności pomiędzy N' i N . Postać tej funkcji wynika z układu równań (17) i (18) po wyeliminowaniu $N_{1,1}$. Po prostych przekształceniach,

$$N' = \frac{X}{Y} N \left[1 - \frac{N_1}{N} \left(Z - \frac{WY}{X} \right) \right] \quad (27)$$

gdzie N_1 dane jest równaniem (26).

Ostatecznie, podstawienie wyrażań (26) i (27) do równania (1) i zastąpienie w nim ciśnienia adsorptywu, p , prężnością względną, h , daje równanie adsorpcji w następującej postaci:

$$h = \frac{\Theta R}{c(T)Z \left\{ 1 - \frac{X}{Y} \Theta R \left[1 - \left(1 - \frac{WY}{XZ} \right) \right] \right\}} \quad (28)$$

gdzie izotermiczna stała $C(T)$ jest identyczna z odpowiednim parametrem równania BET, natomiast

$$R = \left[\frac{2 - \frac{X}{Y} \Theta}{\sqrt{2K_2 \frac{Y}{Z^2} \Theta \left(2 - \frac{X}{Y} \Theta \right) + 1 + 1 - \frac{X}{Y} \Theta}} \right]^{c/2} \quad (29)$$

Równanie (28) wraz z podstawieniami (21)-(24) oraz (29) jest finalnym rezultatem rozważań przedstawionych w niniejszej pracy. Analiza jego właściwości brzegowych prowadzi do następujących wniosków:

a) W przypadku monowarstwowym ($n=1$) równanie (28) przyjmuje postać:

$$p = \frac{\Theta}{K_1(1-\Theta)} \left[\frac{2-\Theta}{\sqrt{4K_2\Theta(2-\Theta)+1+1-\Theta}} \right]^{c/2} \quad (30)$$

Jest to formuła, którą przedstawiliśmy w naszej publikacji dotyczącej równoważności metod: statystycznej i fenomenologicznej w opisie adsorpcji monowarstwowej [1], a która dla $c=2$ i $\Theta \ll 1$ przechodzi w równanie opublikowane ponad 40 lat temu przez Karpińskiego i jednego z autorów niniejszego artykułu [8].

b) Brak dimeryzacji adsorbat-adsorbat ($K_2=0$) skutkuje następującymi formami brzegowymi równania (28):

$$p = \frac{\Theta}{K_1(1-\Theta)} \quad (31)$$

- dla $1 < n < \infty$,

$$h \frac{1-h^n}{1-h} = \frac{\Theta'}{c(T)(1-\Theta')} \quad (32)$$

gdzie

$$\theta' = \theta \frac{(1-h)(1-h^n)}{1-(n+1)h^n + nh^{n+1}} \quad (33)$$

$$- \quad \text{dla } n \rightarrow \infty, \\ h = \frac{\theta(1-h)^2}{c(T)[1-\theta(1-h)]} \quad (34)$$

W powyższych zależnościach rozpoznajemy bez trudu równania, odpowiednio, Langmuira [9], BET (n) oraz BET (∞) [6]. Zauważmy, że wspólne tym równaniom założenie: $K_2=0$ implikuje ich niezależność od topografii miejsc wiążących adsorbentu.

Na podstawie powyższej analizy można stwierdzić, że proponowany model, wraz z jego rozwiązaniem (28) stanowi najogólniejszą, jak dotąd, formę opisu dimeryzacji adsorbat-adsorbat w wielowarstwowej fazie adsorpcyjnej zlokalizowanej na homogenicznej powierzchni ciała stałego.

Otrzymany rezultat otwiera równocześnie perspektywę dalszych badań teoretycznych. Z punktu widzenia autorów szczególnie atrakcyjne poznawczo wydają się tu wyższe krotności asocjacji adsorbat-adsorbat oraz częściowa mobilność fazy adsorpcyjnej.

LITERATURA

1. Garbacz JK., Kozakiewicz M. Równowaga quasi-chemicznego i statystycznego opisu asocjacji molekuł adsorbentu w zlokalizowanej monowarstwie adsorpcyjnej na homogenicznej powierzchni ciała stałego. PolHypRes 2018 Vol. 65 Issue 4 pp. 25 - 38 DOI: 10.2478/phr-2018-0021;
2. Garbacz JK., Karpiński K., Kozakiewicz M. Dimeryzacja molekuł w wielowarstwowej fazie adsorpcyjnej na homogenicznych powierzchniach stałego adsorbentu. PolHypRes 2019 in press;
3. Berezin G.I., Kiselev A.V., Adsorbate-adsorbate association on a homogenous surface of a nonspecific adsorbent. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. 38(1): p. 227;
4. Berezin G.I., Kiselev A.V. A model of an associated two-dimensional gas on a homogeneous surface Journal of Colloid and Interface Science Volume 46, Issue 2, February 1974, Pages 203-211;
5. Garbacz J.K., About adsorbate-adsorbate association on homogeneous adsorbent surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 1975. 51(2): p. 352-353;
6. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J Am Chem Soc. 1938;60(2):309-19.
7. Huang, K., Statistical mechanics. 1963, New York: Wiley. 470;
8. Karpiński, K., Garbacz JK., General formulation of description of adsorption in a localized monolayer on homogeneous surfaces. Roczniki Chemii, 1974. 48(5): p. 803-809;
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