

MODELOWANIE ADSORPCJI GAZÓW
W NIEUPORZĄDKOWANYCH UKŁADACH POROWATYCH*

Z. Sokółowska¹, S. Sokółowski², O. Pizio³

¹Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego PAN, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27

²Zakład Modelowania Procesów Fizykochemicznych, Wydział Chemii UMCS
pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

³Instytut Chemii, Uniwersytet Narodowy Meksyku, Circuito Exterior, Coyoacán, 04510 México D.F.

Streszczenie. W pracy przedstawiono opis teorii adsorpcji gazów w układzie porowatym powstałym w procesie zamrażania (lokalizacji) płynu polidispersyjnego sztywnych kul, a następnie wymyciu z uformowanego adsorbentu cząsteczek o określonych średnicach. W oparciu o równanie typu Replica Ornstein-Zernike wyznaczono funkcje korelacji adsorbat-adsorbat i adsorbat-adsorbent oraz izotermę adsorpcji dla wybranych układów modelowych. Podkreślono przydatność przedstawionej teorii do opisu adsorpcji gazów przez szereg rzeczywistych układów porowatych, w tym także gleb.

Słowa kluczowe: porowatość, modelowanie materiałów porowatych, adsorpcja, funkcje korelacji.

WSTĘP

Truizmem jest stwierdzenie, że gleba jest układem niejednorodnym, polidispersyjnym, wielofazowym i wieloskładnikowym. Gleba może także znajdować się w stanie termodynamicznej nierównowagi. Dlatego każda próba opisu procesów zachodzących w glebie powinna uwzględniać złożony charakter materiału glebowego. Rozwój metod obliczeniowych stworzył możliwości badań symulacyjnych skomplikowanych i złożonych układów rzeczywistych, w tym także i gleb [21, 22]. Wielką zaletą tych badań jest ich elastyczność, polegająca na możliwości szybkiego testowania konkretnego modelu dla różnych wartości parametrów wejściowych charakteryzujących glebę [1, 18-20].

*Praca wykonana w ramach projektów badawczych 3T06A 08216 (finansowanego przez KBN) oraz CONACyt E130-657.

Z mikroskopowego punktu widzenia strukturę gleby, a uogólniając strukturę ośrodka granularnego można uważać za wynik upakowania cząstek fazy stałej w przestrzeni trójwymiarowej. Pomiedzy cząstkami fazy stałej istnieją pory, których rozkład wielkości jest pochodną składu granulometrycznego i porowatości ośrodka. Te dwa czynniki mają decydujący wpływ na właściwości fizyczne i fizykochemiczne ośrodka.

Procesy adsorpcyjne odgrywają decydującą rolę w wielu zjawiskach fizykochemicznych zachodzących w glebach. Poznanie ich pozwala na wyjaśnienie szeregu zagadnień związanych z żyznością i odczynem gleb, mineralnym odżywianiem roślin, zachowaniem się nawozów w glebie itp., a także jest pomocne przy interpretacji innych procesów takich jak np. zaskorupianie i erozja, transport gazów, roztworów i cieczy, czy też procesów degradacji gleby. Większość teorii adsorpcji gazów w porowatych ciałach stałych wyprowadzana jest w oparciu o założenie występowania w nich porów o określonym kształcie (np. porów szczelinowych) [2,11]. Teorie te w istocie opisują adsorpcję w pojedynczym porze, a ich uogólnienie na przypadek adsorpcji w porach o różnych rozmiarach (ale o tej samej geometrii) jest czysto formalne - adsorpcja jest sumą ważoną adsorpcji w różnych porach (funkcją wagową jest funkcja rozkładu wielkości porów), a korelacje między procesami zachodzącymi w sąsiadujących porach [10] są całkowicie zaniedbywane. Teorie te stosowane być mogą jedynie do opisu adsorpcji na adsorbentach o dobrze zdefiniowanej geometrii, np. na węglach grafityzowanych lub pewnych minerałach ilastych (pory szczelinowe), zeolitach (pory o przekrojach kołowych lub eliptycznych), itp. Jednak nawet w tych przypadkach niejednorodność energetyczna ścian porów prowadzić może do występowania dodatkowych przemian fazowych [14-16] (związanych np. z powstawaniem tzw. fazy mostkowej), co powodować może błędy w obliczeniach funkcji rozkładu wielkości porów.

W przypadku wielu adsorbentów, np. żeli krzemionkowych, tlenków i wodorotlenków żelaza i glinu, adsorbentów powstałych poprzez wytrącanie z roztworów koloidalnych, glebowej materii organicznej, itp. pojęcie geometrii porów traci sens. Podobnie traci sens pojęcie pola powierzchni właściwej. Adsorbenty tego typu są tak zdyspergowane, że układ adsorbent-adsorbat należy traktować jako mieszaninę cząsteczek mobilnych (gazu) oraz cząsteczek zlokalizowanych (ciało stałe). W takim przypadku teorie adsorpcji powinny być wyprowadzane z teorii mieszanin, w których jeden ze składników ulega "zamrożeniu". W latach ostatnich opublikowano wiele prac dotyczących termodynamiki statystycznej mieszanin mobilno-zamrożonych, ich omówienie znaleźć można w pracy przeglądowej Pizio [12].

Celem pracy jest przedstawienie adsorpcji gazów w przypadkowych i nieuporządkowanych materiałach porowatych, powstałych w wyniku „zamrażania” płynu polidispersyjnego. W kolejnym kroku „preparowania” adsorbentu cząsteczki o określonych rozmiarach zostają usunięte. Zdaniem autorów model ten powinien dobrze odzwierciedlać proces powstawania i właściwości szeregu naturalnych adsorbentów glebowych. Sposób wyprowadzenia równań oparty jest na tzw. metodzie replik [5,6,8,12] oraz na rozwinięciach funkcji korelacji układu polidispersyjnego w szeregi Fouriera przy użyciu funkcji bazowych, związanych z funkcją charakteryzującą polidispersyjność płynu [4, 9, 13].

TEORIA

Opis adsorpcji gazów w przypadkowych i nieuporządkowanych układach porowatych oparty jest o teorie termodynamiki statystycznej mieszanin [5,6,8,12]. Wyobraźmy sobie mieszaninę dwuskładnikową cząsteczek rodzaju "0" i "1" w objętości V , o temperaturze T i o gęstościach ρ_0 i ρ_1 (lub o potencjałach chemicznych μ_0 i μ_1). Właściwości termodynamiczne układu wynikają jednoznacznie z dwucząsteczkowych funkcji korelacji, $g_{ij}(r)$, $i, j = 0, 1$, określających prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczek rodzaju i oraz j w odległości r . Niech cząsteczki składnika 0 zostaną momentalnie zamrożone. Powoduje to powstanie "matrycy" (układu porowatego) wypełnionej cząsteczkami składnika 1 (adsorbentu). Proces zamrażania nie zmienia funkcji korelacji pomiędzy cząsteczkami matrycy, $g_{00}(r)$. Tak więc "zamrażanie" oznacza w istocie, że funkcje korelacji matrycy są funkcjami korelacji płynu, z którego matryca powstała [5,6,8,12]. W momencie zamrożenia zmienia się ciśnienie (cząsteczki zamrożone "nie przenoszą" pędu) oraz potencjał chemiczny cząsteczek mobilnych (adsorbentu). Jeśli cząsteczki matrycy nie są skorelowane, $g_{00}(r)=1$, wówczas mówimy o "przypadkowym układzie porowatym", w przeciwnym przypadku układ określamy jako "nieuporządkowany".

Hipotetyczny proces "zamrażania" nie jest jedynym prowadzącym do powstania matrycy. Rozważyć można wiele mechanizmów np. tzw. "diffusion limited aggregation", "chemical clustering", lub podobnych, w wyniku których formować się mogą np. fraktale masowe [7]. Przebieg funkcji korelacji $g_{00}(r)$ powinien odzwierciedlać mechanizm prowadzący do powstania układu porowatego. W szczególności właściwości fraktalne adsorbentu decydują o asymptotycznej funkcji $g_{00}(r)$ przy $r \rightarrow \infty$.

Aby modelowany układ porowaty był jak najbliższy układom doświadczalnemu, rozważmy przypadek, w którym matryca powstaje z cząsteczek o różnych rozmiarach. Płyn "0" może być płynem polidispersyjnym, o rozmiarach cząsteczek zmieniających się w sposób ciągły. Po uformowaniu się z płynu układu porowatego, cząsteczki matrycy o pewnych rozmiarach mogą zostać wymyte (rozpuszczone). Wymycie określonych cząsteczek matrycy zwiększa porowatość adsorbentu, nie ulegają zaś zmianie funkcje korelacji pomiędzy pozostałymi cząsteczkami matrycy.

Rozważmy układ polidispersyjny sztywnych kul o średnicach $\{\sigma\}$; średnice są addytywne, tzn. najmniejsza odległość pomiędzy cząsteczkami o średnicach σ_1 i σ_2 wynosi $(\sigma_1 + \sigma_2)/2$. Polidispersyjność układu charakteryzuje funkcja rozkładu $F(\sigma)$, definiowana w ten sposób, że gęstość cząsteczek o średnicy σ wynosi $\rho(\sigma) = \rho_0 F(\sigma)$, gdzie ρ_0 jest całkowitą gęstością płynu. Upakowanie płynu, η_0 , jest równe:

$$\eta_0 = (\pi/6)\rho_0 \int d\sigma F(\sigma). \quad (1)$$

Struktura płynu charakteryzowana jest całkowitą, $h_{00}(r; \sigma_i, \sigma_j) = g_{00}(r; \sigma_i, \sigma_j) - 1$ i bezpośrednią $c_{00}(r; \sigma_i, \sigma_j)$ funkcją korelacji, zależnymi od rozmiarów dwu cząsteczek. Funkcje te związane są równaniem Ornsteina-Zernike, które w przypadku płynu polidispersyjnego ma postać [4, 9, 13]:

$$\gamma_{00}(r_{12}, \sigma_i, \sigma_j) = h_{00}(r_{12}, \sigma_i, \sigma_j) - c_{00}(r_{12}, \sigma_i, \sigma_j) = \rho_0 \int d\sigma F(\sigma) \int d\tau_3 h_{00}(r_{13}, \sigma_i, \sigma) c_{00}(r_{23}, \sigma, \sigma_j) \quad (2)$$

Równanie (2), uzupełnione przybliżeniem Percusa-Yevicka [3]

$$\begin{aligned} h_{00}(r_{12}, \sigma_i, \sigma_j) - 1 &= \exp[-u(r_{12}, \sigma_i, \sigma_j)/kT] [\gamma_{00}(r_{12}, \sigma_i, \sigma_j) + 1] \\ c_{00}(r_{12}, \sigma_i, \sigma_j) - 1 &= \{\exp[-u(r_{12}, \sigma_i, \sigma_j)/kT] - 1\} [\gamma_{00}(r_{12}, \sigma_i, \sigma_j) + 1] \end{aligned} \quad (3)$$

gdzie: $u(r, \sigma_i, \sigma_j)$ jest potencjałem oddziaływań międzycząsteczkowych (w rozważanym przypadku potencjałem sztywnych kul) stanowi podstawę wyznaczania funkcji korelacji. Rozwiązanie układu równań (2) i (3) polega na rozwinięciu wszystkich dwucząsteczkowych funkcji w szeregi Fouriera wobec funkcji ortogonalnych z wagą $F(\sigma)$. Opis algorytmu podano w pracach [4, 9, 13].

Po zamrożeniu płynu, jego struktura nie ulega zmianie, tj. powstałe ciało stałe opisane jest tymi samymi funkcjami korelacji, jak ciecz przed zamrożeniem. W następnym kroku usuwamy ("rozpuszczamy") z układu pewne cząsteczki. Krok ten jest modelowany wprowadzając nowe funkcje rozkładu $F_m(\sigma)$ i $F_i(\sigma)$. Druga funkcja charakteryzuje cząsteczki usuwane, ich gęstość jest równa $\rho_i(\sigma) = \rho_{i0}F_i(\sigma)$. Po ich usunięciu matrycę tworzą cząsteczki, których gęstość jest równa $\rho_m(\sigma) = \rho_{m0}F_m(\sigma)$. Upakowanie powstałego materiału porowatego wynosi:

$$\eta_m = (\pi/6)\rho_{m0} \int d\sigma F_m(\sigma) \tag{4}$$

Podział cząsteczek tworzących początkowy materiał porowaty na usuwane i te, które pozostają, jest całkowicie dowolny, pod warunkiem, aby dla cząsteczek o średnicy σ spełniona była zależność $\rho_0(\sigma) = \rho_m(\sigma) + \rho_i(\sigma)$. Jak podkreślono wyżej usuwanie pewnych cząsteczek ciała porowatego nie zmienia funkcji korelacji; wyznaczone są one rozwiązaniami równań (2) i (3).

Podczas procesu adsorpcji składnika "1" jego cząsteczki wypełniają materiał porowaty. Aby wyznaczyć izotermę adsorpcji należy określić zależność potencjału chemicznego adsorbentu od ilości zaadsorbowanej, a zatem wyznaczyć funkcje korelacji adsorbat-adsorbat oraz adsorbat-cząsteczki matrycy. Funkcje te obliczamy rozwiązując układ równań typu Replica Ornstein-Zernike:

$$\gamma_{01}(r_{12}, \sigma_i) = h_{01}(r_{12}, \sigma_i) - c_{01}(r_{12}, \sigma_i) = \rho_1 \int dr_3 c_{01}(r_{13}, \sigma_i) h_{11}(r_{23}) + \rho_{m0} \int d\sigma F_m(\sigma) \int dr_3 h_{01}(r_{13}, \sigma) c_{00}(r_{23}, \sigma, \sigma_i) + \rho_{i0} \int d\sigma F_i(\sigma) \int dr_3 h_{01}(r_{13}, \sigma) c_{00}(r_{23}, \sigma, \sigma_i) \tag{5}$$

$$\gamma_{11}(r_{12}) = h_{11}(r_{12}) - c_{11}(r_{12}) = \rho_1 \int dr_3 c_{11}(r_{13}) h_{11}(r_{23}) + \rho_{m0} \int d\sigma F_m(\sigma) \int dr_3 h_{01}(r_{13}, \sigma) c_{01}(r_{23}, \sigma) + \rho_{i0} \int d\sigma F_i(\sigma) \int dr_3 h_{01}(r_{13}) c_{01}(r_{23}, \sigma) \tag{6}$$

W równaniach powyższych indeks 01 oznacza funkcje korelacji matryca-adsorbat a indeks 11 - funkcje korelacji adsorbat-adsorbat. Podobnie jak w przypadku równań (2) i (3) symbol c oznacza bezpośrednią funkcje korelacji, zaś symbol h - całkowitą funkcje korelacji. Ponieważ wszystkie cząsteczki adsorbentu mają taką samą średnicę, zależność funkcji korelacji od średnicy cząsteczek adsorbentu została pominięta. Wielkość ρ_1 oznacza gęstość adsorbentu w matrycy (tj. w adsorbencie), a więc ilość zaadsorbowaną w jednostce objętości materiału porowatego. Rozwiązanie układu (5) i (6) wymaga uzupełnienia tych równań relacją domykającą. W pracy niniejszej stosujemy przybliżenie Percusa-Yevicka, tj.

$$\begin{aligned} c_{ab} &= [\gamma_{ab} + 1] \{ \exp[-u_{ab}/kT] - 1 \}, \\ h_{ab} &= [\gamma_{ab} + 1] \exp[-u_{ab}/kT] - 1 \end{aligned} \quad (7)$$

gdzie: k jest stałą Boltzmanna, T - temperaturą, ab oznacza indeksy 10 lub 11, zaś u_{ab} jest potencjałem oddziaływania matryca(adsorbent)-adsorbat (indeks 10) lub adsorbat-adsorbat (indeks 11). W przypadku oddziaływań matryca-adsorbat potencjał zależy od średnicy cząsteczek tworzących matrycę. Metody numeryczne rozwiązywania równań całkowych (2), (3) lub (5-7) zastosowane w niniejszej pracy były analogiczne do metod opisanych w pracach [4, 9, 13].

Potencjał chemiczny adsorbentu o gęstości ρ_1 jest równy:

$$\begin{aligned} \mu_1/kT &= -\ln \Phi + \Delta\mu_1/kT + \ln \rho_1 \\ \Delta\mu_1/kT &= \int_0^{\rho_1} d\rho' \int dr c_{11}(r) \end{aligned} \quad (8)$$

gdzie: Φ jest porowatością całkowitą matrycy. Porowatość najłatwiej (i najdokładniej) wyznaczyć stosując metodę cząstki testowej w schemacie Monte Carlo [23]. Opis algorytmu tych obliczeń podano w pracach [22, 17].

WYNIKI OBLICZEŃ I DYSKUSJA

Obliczenia przedstawione niżej przeprowadzone zostały dla układów modelowych. W pierwszym przypadku założono, że wszystkie potencjały oddziaływań międzycząsteczkowych są potencjałami sztywnych kul: $u_{ab}(r) = \infty$ dla $r < s$ i $u_{ab}(r) = 0$ dla $r > s$, gdzie s jest minimalną odległością pomiędzy parą cząsteczek. Przyjmujemy też, że średnica cząsteczek adsorbentu, σ_{11} jest jednostką długości.

Początkowo płyn polidispersyjny złożony jest z cząsteczek o rozmiarach opisanych funkcją rozkładu

$$\begin{aligned} F(\sigma) &= 1/(\sigma_g - \sigma_d) \text{ dla } \sigma_d < \sigma < \sigma_g \\ &0 \text{ w pozostałych przypadkach} \end{aligned} \quad (9)$$

gdzie σ_d i σ_g są dolnym i górnym zakresem polidispersyjności. Funkcja $F_i(\sigma)$, charakteryzująca rozkład wielkości cząsteczek usuwanych dana jest równaniem analogicznym do (9), przy czym zakresy dolny i górny wynoszą σ_{id} i σ_{ig} .

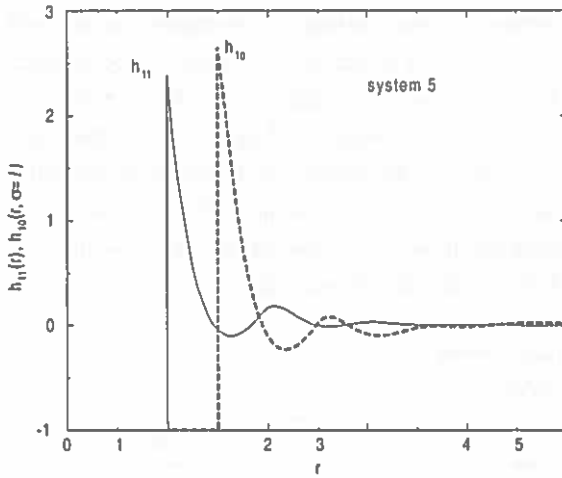
W Tabeli 1 zestawiono porowatości kilku układów, wyznaczone metodą Monte Carlo. Podano w niej zakresy średnic σ wyjściowego płynu (mierzonych stosując jako jednostkę średnicę cząsteczki adsorbentu), zakresy średnic cząsteczek usuwanych z zamrożonego adsorbentu oraz porowatość układu. Porowatość jest ułamkiem przestrzeni dostępnej dla cząsteczek adsorbentu. W przypadku układu 1 żadne cząsteczki nie były usuwane. Zwiększenie zakresu średnic usuwanych cząsteczek powoduje wzrost porowatości układu. Oczywiście jest również, że gdy usuwamy większe cząsteczki, porowatość układu wzrasta.

Tabela 1. Porowatości badanych układów modelowych

Table 1. Porosities of investigated model systems

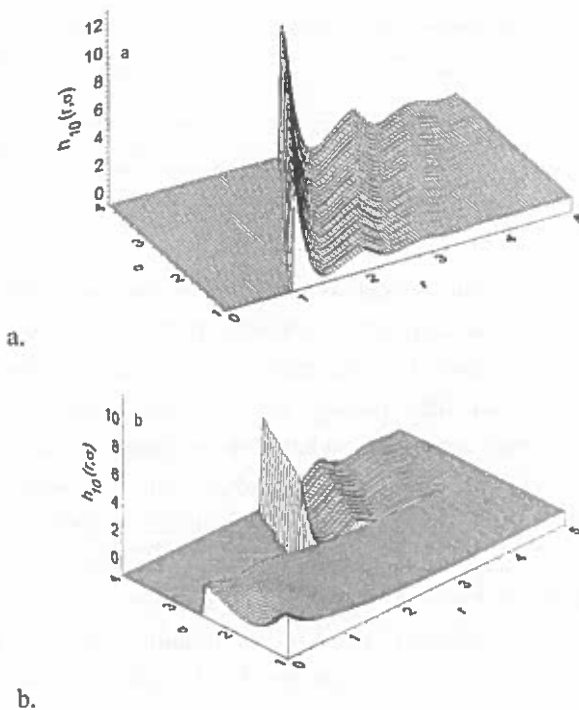
Układ	σ_d	σ_g	σ_{d1}	σ_{g1}	Φ
1	1	4	-	-	0,1437
2	1	4	1	1,5	0,1654
3	1	4	1	2,5	0,2912
4	1	4	1	3	0,3812
5	1	4	3,5	4	0,4441
6	1	4	3	4	0,6499

Na Rys. 1 przedstawiono przykłady funkcji korelacji adsorbat-adsorbat oraz funkcje korelacji adsorbat-najmniejsze cząsteczki matrycy. Obliczenia przeprowadzono dla układu 5 z Tabeli 1, zakładając, że gęstość adsorbentu wynosi 0,5 (w jednostkach $1/\sigma_{11}^3$). Maksima funkcji korelacji oznaczają maksima prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczek adsorbentu w danej odległości od drugiej cząsteczki adsorbentu (funkcje adsorbat-adsorbat) lub w danej odległości od cząsteczki tworzącej matrycę (funkcje korelacji adsorbat-adsorbent). Rysunek 2 przedstawia przykłady zależności funkcji korelacji adsorbat-adsorbent zarówno od średnicy cząsteczek matrycy, jak i od odległości międzycząsteczkowej. Część a wyznaczona została dla układu 1, część b - dla układu 3. W ostatnim przypadku cząsteczki matrycy o średnicach z przedziału (1,2.5) zostały usunięte. Dlatego też funkcje korelacji dla tych wartości średnic są w istocie funkcjami korelacji pomiędzy cząsteczkami adsorbentu a "wolnym miejscem", powstałym po usunięciu cząsteczki adsorbentu danej wielkości.



Rys. 1. Całkowite funkcje korelacji dla układu 5 z Tabeli 1. Gęstość adsorbentu wynosiła 0,4. Funkcje korelacji adsorbent-adsorbent przesunięto o 0,5 po osi r .

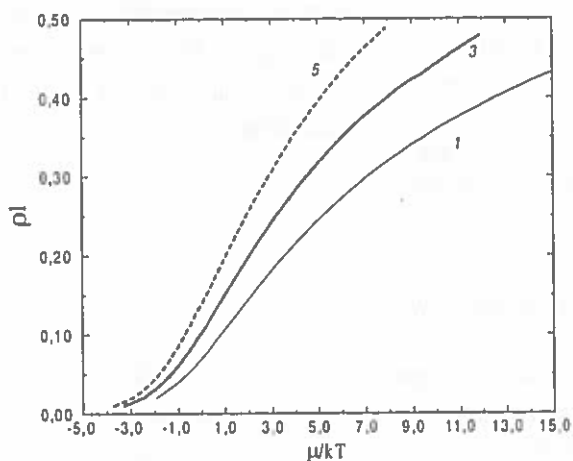
Fig. 1. Total correlation functions for the system 5 from Table 1. The adsorbate density was equal 0.4. The adsorbate-adsorbent correlation function was shifted by 0.5 along the r -axis.



Rys. 2. Przykłady trójwymiarowych wykresów funkcji korelacji dla układu 1 (a) oraz dla układu 3 (b). Gęstość adsorbentu wynosiła 0,45.

Fig. 2. Selected examples of three-dimensional plots of the correlation functions for the system 1 (part a) and for the system 3 (part b). The adsorbate density was equal 0.45.

Przykłady wyznaczonych izoterm adsorpcji wykreślono na Rys. 3. Układ 1 wykazuje najniższą porowatość, dlatego przy zadanym potencjale chemicznym płynu wartość adsorpcji na jednostkę objętości adsorbentu jest najniższa. Najwyższa adsorpcja obserwowana jest dla układu 6, wykazującego największą porowatość. Adsorbent ten powstał usuwając z zamrożonego płynu wszystkie cząsteczki o średnicach z przedziału (3,4). Porowatości układów 4 i 5 są zbliżone; zasadnicza różnica pomiędzy tymi układami polega na tym, że układ 4 powstał usuwając mniejsze cząsteczki, zaś układ 5 - większe cząsteczki zamrożonego płynu. Izoterm dla tych układów przecinają się. Takie zachowanie ilustruje wpływ korelacji adsorbat-matryca na przebieg izoterm adsorpcji.



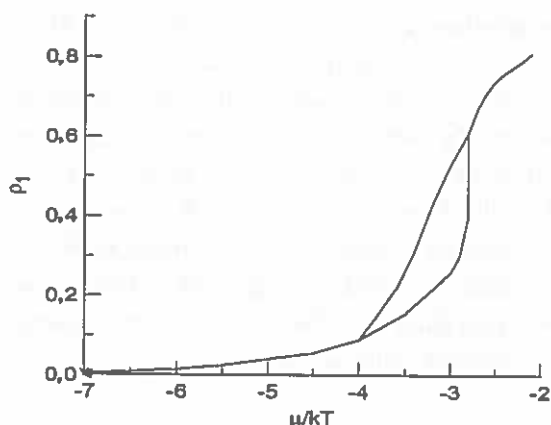
Rys. 3. Izoterm adsorpcji dla układów 1,3,5 z Tabeli 1, wyznaczone z przedstawionej teorii.

Fig. 3. Adsorption isotherms for the systems 1,3,5 from Table 1, calculated from the theory outlined in this work.

Wyniki przedstawione wyżej uzyskane zostały dla najprostszych modeli oddziaływań międzycząsteczkowych, a mianowicie przyjmując potencjały typu sztywnych kul. W układach takich nie obserwuje się przemiany fazowej gaz-ciecz (kondensacji kapilarnej). Dlatego też uzupełniliśmy nasze badania o ilustracyjne obliczenia dla układu, w którym oddziaływania międzycząsteczkowe opisane były potencjałem typu Lennard-Jonesa:

$$u_{ij}(r) = 4\epsilon[(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6] \quad (10)$$

gdzie, jak poprzednio, σ_{ij} oznacza addytywną średnicę. Parametr potencjału (10), ϵ , był niezależny od rodzaju oddziaływujących cząsteczek i wynosił $\epsilon/k = 120K$, a więc był równy parametrowi oddziaływań argonu. Obliczenia izoterm adsorpcji w temperaturze 100 K przeprowadzono dla matrycy 4 z Tabeli 1.



Rys. 4. Izoterma adsorpcji argonu w 100 K na adsorbencie 4 z Tabeli 1, parametry potencjałów Lennard-Jonesa podano w tekście.

Fig. 4. Adsorption isotherm of argon at 100 K in the system 4 from Table 1. The parameters of the Lennard-Jones potential are given in the text.

Rysunek 4 przedstawia wyznaczoną izotermę adsorpcji. Widoczna jest charakterystyczna pętla histerezy adsorpcyjnej. W pewnym zakresie adsorpcji istnieją dwa rozwiązania układu równań (5-7), uzyskując je rozwiązując iteracyjnie układ (5-7) najpierw dla sukcesywnie wzrastających, a następnie sukcesywnie malejących gęstości adsorbentu. Pętla histerezy ilustruje kondensację kapilarną w układzie.

PODSUMOWANIE

Obliczenia przedstawione w niniejszej pracy wykonane zostały dla układów modelowych. Celem niniejszej pracy było przedstawienie nowych koncepcji opisu adsorpcji przez porowate ciała stałe i wykazanie, że teorie takie mogą być przydatne przy interpretacji obserwacji doświadczalnych. Uogólnienie przedstawionej teorii na przypadek ciał stałych powstałych w wyniku np. diffusion limited aggregation, a więc wykazujących właściwości fraktalne może umożliwić badania zależności pomiędzy wymiarem fraktalnym a przejściami fazowymi (a zwłaszcza kondensacją kapilarną) w układach porowatych.

Przeprowadzenie podobnych obliczeń dla układu rzeczywistego wymagałoby znajomości zarówno zakresu średnic cząsteczek tworzących adsorbent, jak też funkcji rozkładu opisującej populację cząsteczek o różnej wielkości. Wymagałoby również znajomości mechanizmu, który doprowadził do powstania konkretnego adsorbentu (zamrażania, wymywania - lub innego). Badania nad zastosowaniem równań całkowych Ornsteina-Zernike do opisu danych doświadczalnych są obecnie prowadzone i mamy nadzieję w przyszłości opublikować ich wyniki.

PIŚMIENNICTWO

1. **Czachor H.:** Geometria fazy stałej i przestrzeni porów w rolniczych ośrodkach granularnych na przykładzie gleby mineralnej. *Acta Agrophysica*, 7, 1997.
2. **Gelb L.D., Gubbins K.E., Radhakrishnan R., Śliwińska-Bartkowiak M.:** Phase separation in confined systems. *Rep. Prog. Phys.*, 62, 1573-1659, 1999.
3. **Henderson D., Sokolowski S., Borówko M.:** Integral equations in the theory of simple fluids. W: *Computational Methods in Surface and Colloid Science*. Ed. M. Borówko, Marcel Dekker, New York, 135-166, 2000.
4. **Ilnytsky J., Patrykiewicz A., Sokolowski S., Pizio O.:** Replica Ornstein-Zernike equations for polydisperse quenched-annealed fluids. Hard spheres in a polydisperse disordered hard-sphere matrix. *J. Phys. Chem. B.*, 103, 868-891, 1999.
5. **Kierlik E., Monson P.A., Rosinberg M.L., Sarkisov L., Trajus G.:** Capillary condensation in disordered porous materials: Hysteresis versus equilibrium behavior. *Phys. Rev. Lett.*, 8705, 5701-5705, 2001.
6. **Kielik E., Rosinberg M.L., Trajus G., Monson P.A.:** Phase diagrams of single-component fluid in disordered porous materials: Predictions from integral-equation theory. *J. Chem. Phys.*, 106, 264-278, 1997; Errata: 110, 689-690, 1999.
7. **Kierlik E., Rosinberg M.L., Trajus G., Viot P.:** Equilibrium and out-of-equilibrium (hysteretic) behavior of fluids in disordered porous materials: Theoretical predictions. *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 5, 5433-5687, 2001.
8. **Kovalenko A., Sokolowski S., Henderson D., Pizio O.:** Adsorption of hard spheres in a slitlike pore filled with a disordered matrix by the inhomogeneous replica Ornstein-Zernike equations. *Phys. Rev. E.*, 57, 1824-1831, 1998.
9. **Leroch S., Kahl G., Lado F.:** Thermodynamic-perturbation theory for polydisperse colloidal suspensions using orthogonal expansions. *Phys. Rev. E*, 59, 6937-6945, 1999.
10. **Patrykiewicz A., Reszko-Zygmunt J., Rżysko W., Sokolowski S.:** Effects of pore-pore correlations on capillary condensation in an ensemble of slit-like pores. Application of a density functional theory. *J. Colloid Interface Sci.*, 228, 135-141, 2000.
11. **Patrykiewicz A., Sokolowski S., Sokolowska Z., O. Pizio:** A simple model of adsorption by swelling porous materials. Application of a density functional approach. *J. Phys. Condens. Matter.*, 13, 6151-6164, 2001.
12. **Pizio O.:** Adsorption in random porous media. W: *Computational Methods in Surface and Colloid Science*, Ed. M. Borówko, Marcel Dekker, New York 2000, 293-346, 2000.
13. **Pizio O., Sokolowska Z., Sokolowski S.:** Effect of polydispersity in quenched-annealed fluids. An integral equation approach. *Czech J. Phys.*, 50, 769-780, 2000.
14. **Reszko-Zygmunt J., Pizio O., Rżysko W., Sokolowski S., Sokolowska Z.:** Capillary condensation in pores with energetically heterogeneous walls: density functional versus Monte Carlo Calculations, *J. Colloid Interface Sci.*, 241, 169-177, 2001.

15. Reszko-Zygmunt J., Rżysko W., Sokołowski S., Sokołowska Z.: The influence of random changes in the adsorbing potential on phase transitions in a Lennard-Jones fluid confined to energetically heterogeneous slit-like pores. *Molecular Physics*, 99, 1589-1594, 2001.
16. Röcken P., Somoza A., Tarazona P., Findenegg G.: Two-state capillary condensation in pores with structured walls: A nonlocal density functional theory. *J. Chem. Phys.*, 108, 8689-8697, 1998.
17. Rżysko W., Sokołowski S., Pizio O.: Theory of adsorption in a polydisperse templated porous material: Hard sphere systems. *J. Chem. Phys.*, 116, 4286-4292, 2002.
18. Sobczuk H.A.: Opis stanu fizycznego gleby jako ośrodka nieuporządkowanego na przykładzie krzywych retencji wody. *Acta Agrophysica*, 11, 1998, 1998.
19. Usowicz B.: Przepływ cieczy i gazów w ośrodku porowatym. Podejście statystyczne. *Acta Agrophysica*, 63, 99-107, 2002.
20. Usowicz B.: Statystyczno-fizyczne modele przepływu masy i energii w ośrodku porowatym. *Acta Agrophysica*, 29, 2000.
21. Walczak R.T.: Modelling of processes in soil-plant-atmosphere-machine system. *Roczn. Gleboz.*, 50, 51-66, 1999.
22. Walczak R.T., Sławiński C.: Modelowanie i monitoring w naukach rolniczych. *Acta Agrophysica*, 63, 109-121, 2002.
23. van Tassel P.R.: Theoretical model of adsorption in a templated porous material. *Phys. Rev. E*, 56, R25-R28, 1999.

MODELLING OF ADSORPTION OF GASES IN DISORDERED POROUS MATERIALS

Z. Sokołowska¹, S. Sokołowski², O. Pizio³

¹Institute of Agrophysics, Polish Academy of Sciences, ul. Doświadczalna 4, 20-290 Lublin 27

²Department for the Modelling of Physico-Chemical Processes,

Maria Curie-Skłodowska University, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin

³Institute de Química de la UNAM, Circuito Exterior, Coyoacán, 04510 México D.F., México

Abstract. We discuss adsorption of gases in porous media formed by a rapid quench ("freezing") of a polydisperse fluid of hard spheres. After the quench, some particles of the adsorbent are next removed. Using the so-called replica Ornstein-Zernike equations we calculate the adsorbate-adsorbate, as well as adsorbate-adsorbent correlation functions for some selected model systems. Application of the presented theory to description of gas adsorption by real porous materials and by soils in particular is stressed.

Keywords: porosity, modeling of porous materials, adsorption, correlation functions.