

**RÓWNOWAŻNOŚĆ QUASI-CHEMICZNEGO I STATYSTYCZNEGO OPISU ASOCJACJI MOLEKUŁ
ADSORBATU W ZLOKALIZOWANEJ MONOWARSTWIE ADSORPCYJNEJ NA HOMOGENICZNEJ
POWIERZCHNI CIAŁA STAŁEGO**

Jerzy K. Garbacz¹⁾, Mariusz Kozakiewicz²⁾

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

STRESZCZENIE

Przeprowadzono ocenę analizę koncepcji Berezina i Kiselewa zakładającej liniową asocjację molekuł w zlokalizowanej monowarstwie adsorpcyjnej na homogenicznej powierzchni stałego adsorbentu. Wskazano na niekonsekwencję w sposobie formułowania wyrażenia na stałą asocjacji poprzez nieuwzględnienie równowagowej koncentracji wolnych miejsc adsorpcyjnych. Wykazano, że poprawna postać tej funkcji prowadzi do finalnego równania adsorpcji identycznego ze szczególnym przypadkiem równania Fowlera-Guggenheima. Otrzymany rezultat uogólniono na przypadki rozgałęzionych asocjacji adsorbat-adsorbat. Wyprowadzono nowe równanie adsorpcji ograniczające asocjację do co najwyżej dimerów. Określono warunki krytyczne dwuwymiarowej kondensacji warstwy adsorpcyjnej. Stosując formalizm zespołu kanonicznego wykazano pełną równowagę metod fenomenologicznej i statystycznej w opisie oddziaływań międzycząsteczkowych w zlokalizowanej monowarstwie adsorpcyjnej.

Słowa kluczowe: równowaga chemiczna, adsorpcja, równanie Berezina i Kiselewa, oddziaływania adsorbat-adsorbat.

ARTICLE INFO

PolHypRes 2018 Vol. 65 Issue 4 pp. 25 - 38

ISSN: 1734-7009 eISSN: 2084-0535

DOI: 10.2478/phr-2018-0021

Strony: 14, rysunki: 0, tabele: 0

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

Typ artykułu: oryginalny

Termin nadesłania: 17.10.2018 r.

Termin zatwierdzenia do druku: 20.11.2018 r.

Publisher

Polish Hyperbaric Medicine and Technology Society



WSTĘP

Opracowanie efektywnych metod energetycznej homogenizacji powierzchni ciał stałych umożliwiło wytwarzanie adsorbentów o właściwościach imitujących, w zadowalającym stopniu, model idealnej powierzchni homogenicznej. Równocześnie badania doświadczalne z użyciem tego rodzaju adsorbentów (na przykład sadz grafityzowanych, azotku boru, kationizowanych zeolitów, itp.) okazały się źródłem jakościowo nowych danych. Sigmoidalne izotermy adsorpcji monowarstwowej, z początkową wypukłością w kierunku osi ciśnienia, czy rosnący charakter izosterycznego ciepła adsorpcji w obszarze niskich i średnich wartości zapełniania powierzchni adsorbentu dowiodły istotnej roli oddziaływań adsorbat-adsorbat w procesie ustalania się równowagi adsorpcyjnej.

Rezultaty te potwierdziły, z jednej strony, słuszność wcześniejszych intuicji teoretyków, z drugiej, natomiast, stanowiły inspirację dla dalszych dociekań nad możliwością uwzględnienia tych oddziaływań w teoretycznym opisie zjawiska. Pośród licznych propozycji takiego opisu szczególną rolę przypada koncepcji Berezina i Kisielewa [1], w której oddziaływanie adsorbat-adsorbat w zlokalizowanej monowarstwie adsorpcyjnej przedstawiono jako tworzenie liniowych asocjatyw równoległych do powierzchni adsorbentu [2]. Prostota modelu i łatwość jego aplikacji do opisu danych doświadczalnych zaowocowały szerokim uznaniem w środowisku fizykochemików zjawisk powierzchniowych.

W opinii twórców koncepcji, podzielanej przez znaczną część tego środowiska, rozwiązanie to stanowiło alternatywę dla wcześniejszej, znacznie mniej pogłębionej, dwuwymiarowej wersji modelu Isinga [3], którą w postaci tak zwanego przybliżenia quasi-chemicznego zaadaptowali Fowler i Guggenheim [4]. Nowe spojrzenie na wzajemną relację pomiędzy wymienionymi rozwiązaniami jest celem niniejszej pracy. Przedstawiona poniżej analiza wykorzystuje, w pierwszej kolejności, formalizm termodynamiki fenomenologicznej poszukując, w drugim etapie, statystycznego uzasadnienia otrzymanych rezultatów. Ubocznym, w pewnym sensie, rezultatem tej analizy jest własna propozycja opisu dimeryzacji zaadsorbowanych molekuł.

SZCZEGÓŁOWA ANALIZA KONCEPCJI ASOCJACJI ADSORBAT-ADSORBAT NA HOMOGENICZNEJ POWIERZCHNI CIAŁA STAŁEGO

Koncepcja Berezina i Kisielewa stanowi rozszerzenie modelu Langmuira o założenie dotyczące asocjacji preadsorbowanych molekuł. Langmuirowska część koncepcji ogranicza się do opisu tworzenia tak zwanych pojedynczych kompleksów adsorpcyjnych, A_1 , wskutek następującej „reakcji” pomiędzy molekułami gazowego adsorptywu, M i niezajętymi miejscami wiążącymi powierzchni adsorbentu, S :



Równowagę powyższego procesu charakteryzuje izotermiczna stała K_1 w postaci

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

gdzie p oznacza ciśnienie adsorptywu, natomiast B , N oraz N_1 są liczbami, odpowiednio, miejsc wiążących, wszystkich molekuł adsorbentu oraz pojedynczych kompleksów adsorpcyjnych.

Z kolei, oddziaływania wtórne odpowiedzialne za tworzenie liniowych asocjatyw adsorbat-adsorbat przedstawione są w omawianej koncepcji w formie rekurencji:

$$A_1 + A_{j-1} \rightleftharpoons A_j; j \geq 2 \quad (II)$$

Stałe równowagi, K_j , odpowiadające kolejnym etapom schematu (II) wyrażone są przez Berezina i Kisielewa zależnościami:

$$K_j = \frac{N_j}{N_1 \cdot N_{j-1}} \quad (2)$$

w których dolny indeks oznacza, w każdym przypadku, krotność danego asocjatu.

Istotne dla skompletowania modelu okazały się jeszcze dwa założenia. Pierwsze w nich akceptuje możliwość tworzenia asocjatyw o dowolnie wysokiej krotności ($j \rightarrow \infty$), drugie natomiast postuluje równość poszczególnych stałych K_j , to jest:

$$K_2 = K_3 = \dots = K_j = K_{j+1} = \dots = K_n \quad (3)$$

Przedstawiona skrótowo konstrukcja teoretyczna prowadzi, po odpowiednich przekształceniach, do finalnego równania adsorpcji w następującej postaci:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} \frac{4}{(\sqrt{4K_n\theta+1}+1)^2} \quad (4)$$

gdzie $\theta=N/B$ jest bezwymiarowym stopniem zapełnienia powierzchni adsorbentu spełniającym, w przypadku adsorpcji monowarstwowej, podwójną nierówność: $0 \leq \theta < 1$.

Oceną analizę koncepcji Berezina i Kisielewa rozpocznijmy od stwierdzenia, że jego bezdyskusyjną wartością jest poglądowość bliska zwłaszcza osobom biegłym w zagadnieniach statyki chemicznej. Wykazanie możliwości zastąpienia skomplikowanych, na ogół, metod statystycznych prostym formalizmem opartym na pojęciu stałej równowagi chemicznej było, zapewne, przyczyną wspomnianego już wcześniej życzliwego przyjęcia równania (4) przez środowisko fizykochemików zjawisk powierzchniowych. Uzasadnionym pozostaje jednak pytanie, czy autorzy modelu sami w pełni zastosowali się do kanonów zaproponowanej przez siebie metody. Poniższe rozważania wykażą, że odpowiedź w tej kwestii musi być przecząca.

W tym celu przypomnijmy, że stała równowagi chemicznej, zależna w ogólności od temperatury i ciśnienia, wyraża się poprzez równowagowe aktywności reagentów i że nawet w zakładanym tu przypadku idealnego charakteru tych składników argumentami rozważanej funkcji są ich ułamki (molowe lub cząsteczkowe) w poszczególnych fazach. Faza adsorpcyjna jest jednoskładnikowa, zatem ułamek tego reagentu wynosi 1. Z kolei składnikami fazy powierzchniowej są niezajęte miejsca wiążące powierzchni w liczbie $B-N$ oraz asocjaty różnych krotności w liczbie $Y=N_1+N_2+N_3+\dots$. Stąd odpowiednie ułamki wynoszą: $X_B=(B-N)/(B-N+Y)$ oraz $X_{A_i}=N_i/(B-N+Y)$, a pełna stała równowagi procesu (1), K_i , dana jest zależnością:

$$K_i = \frac{N_i}{(B-N)} \quad (5)$$

Stałą K_i można przedstawić w postaci iloczynu $K_i=K_i(T)\chi(p)$.

Dla gazu doskonałego funkcja $\chi(p)$ jest równa po prostu ciśnieniu, p , co w ramach założeń modelu Langmuira dowodzi poprawności równania (1). Podobnej konkluzji nie można jednak sformułować w odniesieniu do równania (2). Tutaj bowiem zgodnie z poczynionymi ustaleniami mamy:

$$K_j = \frac{N_j}{N_1 \cdot N_{j-1}} (B - N + Y) \quad (6)$$

Porównanie zależności (2) i (6) jasno pokazuje, że rozbieżność między nimi jest tym większa im bardziej różnica $N-Y$ jest porównywalna z liczbą miejsc wiążących, B . To z kolei oznacza, że równaniu adsorpcji (4) przysługuje co najwyżej status niskogęstościowej granicy rozwiązania, które dla rozważanego modelu można by nazwać dokładnym. Postać tego rozwiązania otrzymamy wykorzystując oczywiste implikacje równania (6). Zauważmy bowiem, że:

$$N_2 = \frac{K_2}{(B-N+Y)} N_1^2, \quad (7)$$

$$N_3 = \frac{K_2 K_3}{(B-N+Y)^2} N_1^3, \quad (8)$$

$$N_4 = \frac{K_2 K_3 K_4}{(B-N+Y)^3} N_1^4, \quad (9)$$

gdzie

$$N = N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots \quad (10)$$

oraz

$$Y = N_1 + N_2 + N_3 + \dots \quad (11)$$

Łącząc równania (10) i (11) z zależnościami (7)-(9) i akceptując założenie (3) mamy:

$$N = N_1 \left[1 + 2 \frac{K_2 N_1}{B-N+Y} + 3 \left(\frac{K_2 N_1}{B-N+Y} \right)^2 + 4 \left(\frac{K_2 N_1}{B-N+Y} \right)^3 + \dots \right] \quad (12)$$

oraz

$$Y = N_1 \left[1 + 2 \frac{K_2 N_1}{B-N+Y} + \left(\frac{K_2 N_1}{B-N+Y} \right)^2 + \left(\frac{K_2 N_1}{B-N+Y} \right)^3 + \dots \right] \quad (13)$$

Traktując oba powyższe szeregi jako nieskończone i zakładając zbieżność każdego z nich otrzymamy następujący układ równań:

$$N = \frac{N_1}{\left(1 - \frac{K_2 N_1}{B-N+Y} \right)^2} \quad (14)$$

oraz

$$Y = \frac{N_1}{1 - \frac{K_2 N_1}{B-N+Y}} \quad (15)$$



Rozwiązaniem powyższego układu jest funkcja N_1/N w postaci:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{4(B-N)^2}{[\sqrt{4K_n N(B-N) + B^2 + B - 2N}]^2} \quad (16)$$

Podstawienie tego rozwiązania do równania (1) i uwzględnienie definicji stopnia zapełnienia powierzchni adsorbentu, θ , daje ostatecznie:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} \frac{4(1-\theta)^2}{[\sqrt{4K_n \theta(1-\theta) + 1 + 1 - 2\theta}]^2} \quad (17)$$

Wniosek, że równanie Berezina-Kisielewa (4) jest granicą otrzymanego powyżej wyrażenia dla $\theta \ll 1$ jest w tej sytuacji oczywisty ale nie najważniejszy. Bardziej istotne jest spostrzeżenie, że równanie (17) stanowi szczególny przypadek rozwiązania opublikowanego przez Fowlera i Guggenheima [4] ponad trzy dekady przed artykułem Berezina i Kisielewa. Równanie to, oparte na jednowymiarowym modelu Isinga [3], zasługuje rzeczywiście na miano dokładnego, tak jak dokładny jest jednowymiarowy model Isinga wtedy, gdy energię potencjalną przedstawia się jako sumę oddziaływań pomiędzy parami molekuł – najbliższych sąsiadów.

Warto w tym miejscu przypomnieć, że wielowymiarowy wariant modelu Isinga jest dużo poważniejszym wyzwaniem i że jego ścisłe rozwiązanie podane przez Onsagera [5] dotyczy jedynie dwuwymiarowej sieci kwadratowej. Propozycją, której poświęcimy uwagę poniżej, jest natomiast tak zwane przybliżenie quasi-chemiczne [4], w którym lokalne korelacje pomiędzy najbliższymi sąsiadującymi molekułami przedstawia się jako równowagę pomiędzy trzema rodzajami par miejsc wiążących, to jest: zajęte-zajęte, puste-puste oraz zajęte-puste.

Równanie (17) należy do rodziny rozwiązań opartych na tym przybliżeniu, co z kolei pozwala obiektywnie ocenić status równania (4). Stanowiąc niskogęstościową ($\theta \ll 1$) granicę szczególnego, bo jednowymiarowego (liczba najbliższych sąsiadów $c=2$), przypadku przybliżenia quasi-chemicznego nie jest ono z pewnością rezultatem oryginalnym. Oryginalna jest natomiast, bez wątpliwości, przyjęta przez jego autorów metoda, która w świetle powyższych ustaleń okazuje się całkowicie równoważna o wiele mniej podglądowej metodzie statystycznej. Zdaniem autorów niniejszej pracy, to właśnie stanowi trwałą zasługę Berezina i Kisielewa dla uznania fenomenologicznej koncepcji asocjacji adsorbat-adsorbat za w pełni uprawnioną alternatywę wobec statystycznego opisu oddziaływań międzycząsteczkowych w zlokalizowanej warstwie adsorpcyjnej.

Przyjmując powyższą opinię jako dobrze uargumentowaną sprawdzimy obecnie, do jakiego rezultatu doprowadzi założenie ograniczające asocjację do co najwyżej dimerów adsorbat-adsorbat. Przy takim założeniu w miejsce równań (12) i (13) mamy:

$$N = N_1 \left(1 + 2K_2 \frac{N_1}{B-N_2}\right) \quad (18)$$

oraz

$$Y = N_1 \left(1 + K_2 \frac{N_1}{B-N_2}\right) \quad (19)$$

stąd

$$\frac{N_1}{N} = \frac{(2B-N)}{\sqrt{4K_2 N(2B-N) + B^2 + B - 2N}}, \quad (20)$$

co po podstawieniu do równania (1) daje:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} \frac{2-\theta}{\sqrt{4K_2 \theta(2-\theta) + 1 + 1 - 2\theta}} \quad (21)$$

Otrzymane równanie adsorpcji okazuje się dokładniejszą wersją znacznie wcześniejszego rozwiązania [6] opartego na uproszczonym formalizmie Kisielewa. Relacja pomiędzy tamtym rezultatem a równaniem (21) jest zatem taka sama jak pomiędzy równaniami (4) i (17).

Model zakładający asocjację zaadsorbowanych molekuł określa także miarę tego efektu, to jest stopień asocjacji, γ , dany w ogólności wzorem:

$$\gamma = \frac{N-Y}{N} \quad (22)$$

Podstawienie do powyższego wzoru zależności (14)-(16) oraz (18)-(20) daje odpowiednio:

$$\gamma_n = \frac{4K_n \theta (1-\theta)}{(\beta_n + 1 - 2\theta)(\beta_n + 1)} \quad (23)$$

gdzie

$$\beta_n = \sqrt{4K_n \theta (1-\theta) + 1} \quad (24)$$

oraz

$$\gamma_2 = \frac{2K_2\theta(2-\theta)}{(\beta_2+1-\theta)(\beta_2+1)} \quad (25)$$

gdzie

$$\beta_2 = \sqrt{4K_2\theta(2-\theta) + 1} \quad (26)$$

Zauważmy, że wyrażenia (23) i (25) dokładnie spełniają założenia modelu asocjacji adsorbat-adsorbat przyjmując następujące wartości graniczne:

$$\gamma_n = \begin{cases} 0 & \text{dla } K_n = 0 \\ 1 & \text{dla } K_n \rightarrow \infty \end{cases} \quad (27)$$

oraz

$$\gamma_2 = \begin{cases} 0 & \text{dla } K_2 = 0 \\ \frac{1}{2} & \text{dla } K_2 \rightarrow \infty \end{cases} \quad (28)$$

Wyrażenia te upraszczają także zapis równań adsorpcji dając odpowiednio:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} (1 - \gamma_n)^2 \quad (17)$$

oraz

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} (1 - 2\gamma_2) \quad (21)$$

Ważnym aspektem charakterystyki równań (17) i (21) jest identyfikacja ich parametrów, to jest K_1 , K_2 oraz K_n . Odnośnie do pierwszego z nich wykazano, że jest on izotermiczną stałą Langmuira, a jako funkcja temperatury spełnia zależność [7]:

$$K_1 = K_1^0 \left[\exp\left(\frac{E^0}{KT}\right) - 1 \right] \quad (29)$$

gdzie E^0 jest potencjałem adsorpcyjnym natomiast przedeksponencjalny czynnik K_1^0 może być, z dobrym przybliżeniem, traktowany jako niezależny od temperatury.

O charakterze stałych asocjacji K_2 oraz K_n decyduje z kolei zachowane w modelu, langmuirskie założenie o możliwości zajmowania miejsca wiążącego powierzchni przez co najwyżej jedną molekułę adsorbentu. Oznacza to, że asocjacja adsorbat-adsorbat nie zmienia objętości gazu sieciowego, jakim jest warstwa adsorpcyjna. Zgodnie z równaniem van Laara-Plancka zarówno K_2 jak i K_n nie zależą zatem od ciśnienia i, podobnie jak K_1 , są stałymi wyłącznie izotermicznymi. Szczegółową zależność tych stałych od temperatury określimy wraz ze statystycznym uzasadnieniem proponowanego opisu.

Teraz jednak rozważmy możliwość uogólnienia dotychczasowego opisu, zachowując jego fenomenologiczny charakter i uwzględniając nieliniową topografię miejsc wiążących powierzchni adsorbentu.

W tym celu założymy że każde miejsce wiążące (wyłączając oczywiście miejsce brzegowe) otoczone jest przez c miejsc najbliższych z nim sąsiadujących. Miejsca otaczające wyznaczają więc $c/2$ niezależnych kierunków przecinających się w centrum danego miejsca wiążącego. Wzdłuż każdego z tych kierunków mogą tworzyć się, zgodnie z przedstawionym powyżej opisem, liniowe asocjaty adsorbat-adsorbat.

Wobec takich ustaleń konieczne są następujące modyfikacje schematu (I) oraz równania (1):



oraz

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

gdzie A_1^* oznacza taki kompleks adsorpcyjny, który jest pojedynczy równocześnie dla wszystkich $c/2$ kierunków, natomiast N_1^* jest liczbą tych kompleksów. Z kolei, A_1 i N_1 zachowują swe poprzednie znaczenia dla poszczególnych kierunków (na przykład $A_{1,j}$ i $N_{1,j}$, gdzie $j=1,2,\dots, c/2$).

Niech wybrany, na przykład j -ty, kierunek zawiera określoną część całkowitej liczby miejsc wiążących, $B_j = \alpha_j B$, gdzie $0 < \alpha_j \leq 1$. Oznacza to, z konieczności, że w stanie równowagi wiąże on tę samą część całkowitej liczby admoalekuł, czyli $\alpha_j N$. Prawdopodobieństwo $P(A_{1,j})$, że wskazana „na los szczęścia”, a należąca do tego kierunku, admoalekuła jest pojedynczym kompleksem adsorpcyjnym $A_{1,j}$ (nie musi nim być dla pozostałych kierunków) dane jest więc ilorazem $N_{1,j}/\alpha_j N$. Z drugiej strony, w tym samym stanie równowagi: $N_{1,j} = \alpha_j N_1$, gdzie N_1 oznacza liczbę kompleksów A_1 w całej warstwie adsorpcyjnej. Wynika stąd, że $P(A_{1,j})$ nie zależy od j i dla każdego kierunku z osobna wynosi N_1/N . Wynikające stąd prawdopodobieństwo,

że wskazana admolekuła jest kompleksem A_1 dla wszystkich równocześnie kierunków (czyli, że jest kompleksem A_1^*) ma zatem postać:

$$P(A_1^*) = \left(\frac{N_1}{N}\right)^c \quad (30)$$

Wobec tego, że „na los szczęścia” można wskazać każdą z N zaadsorbowanych molekuł, równanie (1) przekształca się następująco:

$$p = \frac{N\left(\frac{N_1}{N}\right)^c}{K_1(B-N)} \quad (31)$$

Ponieważ w równowagowej warstwie adsorpcyjnej stopień zapełnienia miejsc wiążących jest w każdym kierunku jednakowy i równy ogólnemu stopniowi zapełniania powierzchni adsorbentu θ , to dla rozważanych w niniejszej pracy wariantów maksymalnej krotności asocjacji adsorbat-adsorbat właściwe rozwiązanie da podstawienie do równania (31) wyrażen, odpowiednio, (16) i (20).

Otrzymamy zatem:

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} (1 - \gamma_n)^c \quad (32)$$

oraz

$$p = \frac{\theta}{K_1(1-\theta)} (1 - 2\gamma_2)^c \quad (33)$$

gdzie γ_1 i γ_2 dane są wzorami odpowiednio (23) oraz (25).

Dla $c=2$ równania te są identyczne z jednowymiarowymi formułami (17) i (21), natomiast dla $\gamma_n=\gamma_2=0$ ($K_n=K_2=0$) każde z nich przechodzi w równanie Langmuira.

Uwzględnienie w równaniu (35) zależności stałej K_n od temperatury (równanie (31)) pozwala ostatecznie ustalić relację pomiędzy tym wyrażeniem a, opartym na przybliżeniu quasi-chemicznym, równaniem Fowlera-Guggenheima [4]. To drugie okazuje się, mianowicie, szczególnym przypadkiem pierwszego dla $K_n^0=1$. Warunek ten oddaje istotną treść fizyczną zawartą w funkcjach rozdziału wewnętrznych stopni swobody tworzących czynnik przedeksponencjalny w wyrażeniu na stałą równowagi chemicznej.

Czysto dyspersyjne oddziaływania adsorbat-adsorbat nie zmieniają liczby wewnętrznych stopni swobody ($K_n^0=1$), natomiast rzeczywista asocjacja admolekuł skutkuje, z całą pewnością, zahamowaniem części rotacji i pojawieniem się nowych oscylacji, stąd $K_n^0 \neq 1$. Równanie (35) koryguje zatem właściwe równaniu Fowlera-Guggenheima założenie o czysto niespecyficznym charakterze oddziaływań adsorbat-adsorbat. Interesujących rezultatów dostarcza analiza równań (35) i (36) pod kątem dwuwymiarowej kondensacji adsorbentu. Celem tej analizy jest wyznaczenie współrzędnych punktu siodłowego na tak zwanej izotermie krytycznej. Współrzędne te, czyli krytyczne wartości stopnia zapełniania, θ_c , oraz stałej asocjacji, $K_{n,c}$ lub $K_{2,c}$, są natomiast, rozwiązaniami układu równań $\partial p/\partial \theta = 0$ oraz $\partial^2 p/\partial \theta^2 = 0$ przy $T=const$.

W przypadku równania (35) rozwiązania te są, w zasadzie, znane, bo odpowiadają izotermie Fowlera-Guggenheima i wynoszą odpowiednio $\theta_c=0.5$ oraz $K_{n,c} = 4 \frac{(c-1)}{(c-2)^2}$, przy czym wartość θ_c nie zależy od liczby c . Od siebie dodajmy, że $\gamma_{n,c}=2/c$ i dla przykładowo wybranych wartości $c=4$ oraz $c=6$ wynosi odpowiednio $\gamma_{n,c}(c=4)=1/2$ i $\gamma_{n,c}(c=6)=1/3$.

Jakościowo odmienne jest rozwiązanie dla równania (33). Tu bowiem krytyczna wartość stopnia zapełnienia powierzchni adsorbentu zależy od liczby c i dana jest wzorem:

$$\theta_c = \frac{c-4}{2(c-1)} \quad (34)$$

równocześnie

$$K_{2,c} = \frac{4}{c} \left(\frac{c-1}{c-4}\right)^3 \quad (35)$$

oraz

$$\gamma_{2,c} = \frac{2(c-1)}{c^2-4} \quad (36)$$

Z równania (35) wynika więc, że dwuwymiarowa kondensacja adsorbentu jest możliwa również wtedy, gdy asocjacja adsorbat-adsorbat daje co najwyżej dimery, ale wymaga to wyższej symetrii miejsc wiążących powierzchni adsorbentu ($c>4$). Przykładowo, dla $c=6$ mamy $\theta_c=0,2$, $K_{2,c}=10,42$ oraz $\gamma_{2,c}=0,3125$.

Powyzsza analiza jednoznacznie wyklucza możliwość rozważanego przejścia fazowego w jednym wymiarze ($c=2$).

STATYSTYCZNE UZASADNIENIE OPISU ASOCJACJI ADMOLEKUŁ W ZLOKALIZOWANEJ MONOWARSTWIE ADSORPCYJNEJ

Statystyczne wyprowadzenie równania Fowlera-Guggenheima [4] nie zakłada, w jakikolwiek sposób, tworzenia na powierzchni adsorbentu różnych co do swej krotności asocjacji adsorbat-adsorbat. Sedno tego wyprowadzenia, opartego na formalizmie zespołu grandkanonicznego, polega natomiast na odpowiednim sformułowaniu czynnika kombinatorycznego w funkcji rozdziału i na określeniu, na tej podstawie, równowagowych udziałów trzech wcześniej wymienionych rodzajów par miejsc wiążących. Obraz fizyczny warstwy adsorpcyjnej przyjęty przez cytowanych autorów jest więc zasadniczo odmienny od prezentowanego w niniejszej pracy.

Nie można zatem opartego na tym obrazie wyprowadzenia (mimo identyczności rozwiązań, to jest równań Fowlera-Guggenheima i (32)) uważać za statystyczny odpowiednik naszego, fenomenologicznego opisu. W tej sytuacji celowym wydaje się podjęcie próby takiego uzasadnienia rozwiązań (32) i (33), które również w swym statystycznym wariacie, jawnie zakłada obecność różnokrotnych asocjacji konstytuujących równowagową warstwę adsorpcyjną. Przedstawienie przedmiotowej propozycji jest celem bieżącego rozdziału niniejszej pracy.

Jako podstawę rozważań wybierzemy zespół kanoniczny mając na uwadze zasadniczą równoważność różnych zespołów statystycznych w granicy termodynamicznej, to jest dla N i B dążących do nieskończoności przy równoczesnym $N/B = \text{const}$.

W pierwszej kolejności określimy ogólne warunki równowagi termodynamicznej w układzie adsorpcyjnym. Niech więc kanoniczna suma stanów warstwy adsorpcyjnej, Z_a , spełnia zależność:

$$Z_a = Z_a(T, B, N_1, N_2, N_3 \dots), \quad (37)$$

przy czym

$$\sum_{i \geq 1} i N_i = N = \text{const} \quad (38)$$

Użyte powyżej symbole mają dokładnie takie samo znaczenie jak w opisie fenomenologicznym. Zatem N_1, N_2, N_3, \dots oznaczają ponownie liczby, odpowiednio,

pojedynczych admolekuł, dimerów, trimerów, itd. a N jest całkowitą liczbą zaadsorbowanych molekuł.

Funkcja charakterystyczna zespołu kanonicznego, to jest energia swobodna, $F_a = -kT \ln Z_a$, osiąga, jak wiadomo, minimum w stanie równowagi przy stałych T oraz B . Oznacza to, z konieczności, maksimum funkcji $\ln Z_a$. Ze względu na warunek (38) odpowiada ono maksimum bezwzględne funkcji,

$$\chi = \ln Z_a + \alpha \sum_{i \geq 1} i N_i \quad (39)$$

gdzie α jest mnożnikiem Lagrange'a.

W szukanym maksimum $d\chi = 0$, czyli

$$\left(\frac{\partial \ln Z_a}{\partial N_i} \right)_{T, B, N_{j \neq i}} = -i\alpha \quad (40)$$

oraz

$$\left(\frac{\partial \ln Z_a}{\partial N} \right)_{T, B} = -\alpha \quad (41)$$

Zastępując w powyższych równaniach pochodne odpowiednimi potencjałami chemicznymi μ_i oraz μ_a otrzymujemy

$$\mu_i = i\mu_1 \quad (42)$$

oraz

$$\mu_1 = \mu_a \quad (43)$$

Równocześnie warunek równowagi pomiędzy warstwą adsorpcyjną i gazem niezaadsorbowanym (adsorptywem) wymusza równość potencjałów chemicznych składnika w obu tych fazach, to jest

$$\mu_a = \mu_g \quad (44)$$

Założenie doskonałości adsorptywu (uzasadnione ze względu na drastyczną różnicę gęstości rozważanych faz) oraz połączenie równań (43) i (44) daje:

$$\mu_1 = kT \ln \frac{p}{kT f_g t^{-3}} \quad (45)$$

gdzie p oznacza równowagowe ciśnienie adsorptywu, natomiast

$$t = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (46)$$

przy czym h i m są, odpowiednio, stałą Plancka oraz masą molekuly.

Poszukiwane, zarówno konieczne jak i wystarczające, warunki równowagi układu adsorpcyjnego mają więc postać równań (42) i (43).

Szczegółową część statystycznego uzasadnienia modelu rozpoczniemy od przypadku asocjacji liniowej ($c=2$). Uwzględniając założenie, zgodnie z którym składnikami warstwy adsorpcyjnej są różnokrotne asocjaty w liczbie Y (równanie (11)) oraz wolne miejsca adsorpcyjne w liczbie $B-N$ (N określone równaniem (10)) możemy maksymalny człon kanonicznej sumy stanów Z_a^{max} zapisać następująco

$$Z_a^{max} = \frac{[B - \sum_{i \geq 1} (i-1)N_i]!}{(B - \sum_{i \geq 1} iN_i)!} \left(\prod_{i \geq 1} \frac{f_i^{N_i}}{N_i!} \right) \exp \frac{E^{\sum_{i \geq 1} iN_i + E^{as} \sum (i-1)N_i}}{kT} \quad (47)$$

gdzie f_i oznacza wewnętrzną sumę stanów i -krotnego asocjatu, natomiast E^{as} określimy, przez analogię do potencjału adsorpcyjnego, E^o , jako potencjał asocjacyjny.

Przekształcenie

$$\mu_i = -kT \left(\frac{\partial \ln Z_a^{max}}{\partial N_i} \right)_{T, B, N_{j \neq i}} \quad (48)$$

prowadzi do wyrażenia na potencjał chemiczny i -krotnych asocjatów w postaci:

$$\mu_i = kT \ln \left\{ \frac{1}{f_i^i} \exp \left[\frac{(i-1)E^{as}}{kT} \right] \frac{N_i (B-N+Y)^{i-1}}{(B-N)^i} \right\} \quad (49)$$

Stąd, na mocy warunku (42)

$$N_i = \frac{f_i}{f_1^i} \exp \left[\frac{(i-1)E^{as}}{kT} \right] \frac{N_1^i}{(B-N+Y)^{i-1}} \quad (50)$$

Równania (47), (49) i (50) respektują oczywisty fakt, że w i -krotnym liniowym asocjacie występuje $i-1$ wiązań pomiędzy sąsiednimi segmentami cząsteczki. Uwzględnienie tego faktu także w odniesieniu do wewnętrznej sumy stanów f_i pozwala, z dobrym przybliżeniem, zapisać tę funkcję następująco:

$$f_i = f_1^i f_{osc}^{i-1} \quad (51)$$

gdzie f_{osc} oznacza sumę stanów dla drgań wzdłuż każdego wiązania w asocjacie.

Zakładając harmoniczność tych drgań i przyjmując energię drgań zerowych jako umowne zero otrzymamy:

$$\frac{f_i}{f_1^i} = \left\{ \frac{1 - \exp \left[-\frac{(l_{max}+1)\tau}{T} \right]}{1 - \exp \left(-\frac{\tau}{T} \right)} \right\}^{i-1} \quad (52)$$

Gdzie τ równe $h\nu/k$ ma sens temperatury charakterystycznej, natomiast γ i l_{max} oznaczają, odpowiednio, częstość drgań oraz tę wartość oscylacyjnej liczby kwantowej, po przekroczeniu której następuje dysocjacja wiązania adsorbat-adsorbat. Oznacza to, że $(l_{max}+1)h\gamma = E^{as}$. Stąd równanie (50) możemy zapisać w formie:

$$N_i = \left\{ K_2^0 \left[\exp \left(\frac{E^{as}}{kT} \right) - 1 \right] \right\}^{i-1} \frac{N_1^i}{(B-N+Y)^{i-1}} \quad (53)$$

gdzie:

$$K_2^0 = \frac{e^{\frac{\tau}{T}}}{e^{\frac{\tau}{T}-1}} \quad (54)$$

Równania (53) i (54) wyjaśniają również problem zależności stałej asocjacji od temperatury. Dla $i=2$ możemy bowiem, w zgodzie z równaniem (7), napisać:

$$K_2 = K_2^0 \left[\exp \left(\frac{E^{as}}{kT} \right) - 1 \right] \quad (55)$$

Obecnie nie ma już wątpliwości co do tego, że dalszy ciąg wyprowadzenia dałby sekwencję równań (10)-(13) i doprowadził, w zależności od przyjętego wariantu maksymalnej krotności asocjatów adsorbat-adsorbat (tj. ∞ lub 2), do równań (17) lub (21). Należy przy tym podkreślić, że stałe K_2 i K_n są identyczne, a różnica w notacji wskazuje jedynie na jeden z dwóch wariantów modelu.

Przejdźmy teraz do opisu asocjacji nieliniowej. Zauważmy na wstępie, że całkowita liczba rozmieszczeń, $D(N;B)$, N molekuł adsorbentu na B miejscach wiążących powierzchni adsorbentu nie zależy od topografii tych miejsc i przy założeniu: „co najwyżej jedna molekula na jednym miejscu” wynosi:

$$D(N;B) = \frac{B!}{N!(B-N)!} \quad (56)$$

Stąd, czynnik kombinatoryczny sumy stanów (47) $\ell_{c=2}$, można, formalnie, zapisać w postaci:

$$\varphi_{c=2} = \frac{B!}{N!(B-N)!} X_{c=2} \quad (57)$$

gdzie

$$X_{c=2} = \frac{N!(B-N+Y)!}{B! \prod_i (N_i!)^c} \quad (58)$$

Argumentacja analogiczna do przedstawionej w wariacie fenomenologicznym pozwala przyjąć, że w ogólności dla $c \geq 2$:

$$\varphi_{c \geq 2} = \frac{B!}{N!(B-N)!} \left[\frac{N!(B-N+Y)!}{B! \prod_i (N_i!)^c} \right]^{c/2} \quad (59)$$

Zachowując niezmienną postać pozostałych czynników sumy stanów (47) otrzymujemy stąd następujące wyrażenie na potencjał chemiczny μ_i :

$$\mu_i = kT \ln \left\{ \frac{1}{f_i^{c(i-1)/2}} \exp \left[- \frac{iE^0 + \frac{c(i-1)}{2} E^{as}}{kT} \right] \frac{N_i^{c/2} (B-N+Y)^{c(i-1)/2}}{N^{i(c/2-1)} (B-N)^i} \right\} \quad (60)$$

Z kolei warunki równowagi termodynamicznej (42)-(44) wraz z równaniem (45) prowadzą wprost do równań adsorpcji, odpowiednio, (32) i (33), w których stopnie asocjacji γ_n oraz γ_2 nadal są definiowane zależnościami (23) oraz (25), K_1 zachowuje postać równania (29), natomiast:

$$K_2 = K_n = \left\{ \frac{e^{\frac{\tau}{T}}}{e^{\frac{\tau}{T}} - 1} \left[\exp \left(\frac{E^{as}}{kT} - 1 \right) \right] \right\}^{2/c} \quad (61)$$

Co ostatecznie potwierdza całkowitą równoważność obu przedstawionych w niniejszej pracy metod (tj. quasi-chemicznej i statystycznej) opisu asocjacji adsorbent-adsorbent w zlokalizowanej monowarstwie adsorpcyjnej na powierzchniach homogenicznych.

WNIOSKI

Rezultaty przeprowadzonych powyżej rozważań pozwalają sformułować następujące konkluzje:

- Postulowane przez Berezina i Kiselewa utożsamienie oddziaływań adsorbent-adsorbent w zlokalizowanej warstwie adsorpcyjnej z tworzeniem liniowych asocjacji pomiędzy ad-molekułami jest koncepcją oryginalną i prowadzi do nieskomplikowanego równania adsorpcji.
- Błędne jest postrzeganie równania Berezina – Kiselewa jako alternatywy dla wcześniejszej izotermy Fowlera-Guggenheima, ponieważ poprawne zastosowanie reguł statystyki chemicznej dowodzi, że jest ono jedynie niskogęstościową granicą szczególnego przypadku (liczba najbliższych sąsiadów $c=2$) tego ostatniego.
- Ograniczenie krotności asocjacji do co najwyżej dimerów skutkuje równaniem adsorpcji dopuszczającym, przy odpowiednio wysokiej symetrii miejsc wiążących, dwuwymiarową kondensację warstwy adsorpcyjnej.
- Wszystkie rezultaty otrzymane metodą fenomenologiczną znajdują pełne potwierdzenie statystyczne na gruncie formalizmu zespołu kanonicznego.

LITERATURA

1. Berezina, G.I. and A.V. Kiselev, Adsorbate-Adsorbate Association on a Homogeneous Surface of a Nonspecific Adsorbent .1. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. 38(1): p. 227-8;
2. Garbacz, J.K., About Adsorbate-Adsorbate Association on Homogeneous Adsorbent Surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 1975. 51(2): p. 352-353;
3. Hill, T.L., Statistical mechanics: principles and selected applications. McGraw-Hill series in advanced chemistry. 1956, New York, : McGraw-Hill. 432 p;
4. Fowler, R. and E.A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics. 1939: Cambridge University Press;
5. Huang, K., Statistical mechanics. 1963, New York, : Wiley. 470 p;
6. Karpinski, K. and J. Garbacz, General Formulation of Description of Adsorption in a Localized Monolayer on Homogeneous Surfaces. Roczniki Chemii, 1974. 48(5): p. 803-809;
7. Garbacz, J.K., One-component adsorbate association in a mobile adsorption phase on energetically homogeneous solid adsorbent. Polish Journal of Chemistry, 1997. 71(10): p. 1436-1444.



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