

ZAGADNIENIE SWOBODNEJ POWIERZCHNI ADSORBENTU W OPISIE MONOWARSTWOWEJ MOBILNEJ ADSORPCJI GAZU NA CIELE STAŁYM

Jerzy K. Garbacz¹⁾, Jerzy Ciechalski²⁾, Mariusz Kozakiewicz³⁾

¹ Kujawska Szkoła Wyższa we Włocławku Wydział Nauk Społecznych i Technicznych

² Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, Zakład Inżynierii Środowiska

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

STRESZCZENIE

W pracy scharakteryzowano koncepcję monowarstwowej mobilnej adsorpcji gazu na homogenicznej powierzchni ciała stałego. Omówiono teoretyczne podstawy fenomenologicznego wariantu opisu równowagi adsorpcyjnej w przedmiotowym układzie. Przedyskutowano istotne cechy dotychczasowych rozwiązań omawianego zagadnienia podkreślając wpływ swobodnej powierzchni adsorbentu na postać finalnego równania adsorpcji.

Przedstawiono własną, alternatywną wobec wcześniejszych, koncepcję powierzchni swobodnej opartą na zmodyfikowanym dwuwymiarowym analogu równania Reissa, Frischa i Lebowitza. Otrzymane równanie adsorpcji poddano testowi ze względu na parametry krytyczne dwuwymiarowej kondensacji warstwy adsorpcyjnej, a następnie zastosowano do opisu literaturowych danych doświadczalnych. Przeprowadzona weryfikacja potwierdziła poprawność i użyteczność proponowanej koncepcji.

Słowa kluczowe: adsorpcja, monowarstwa, mobilność, kondensacja dwuwymiarowa.

ARTICLE INFO

PolHypRes 2019 Vol. 69 Issue 4 pp. 33 – 44

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

DOI: 10.2478/phr-2019-0018

Strony: 12, rysunki: 3, tabele: 1

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

Typ artykułu: oryginalny

Termin nadesłania: 07.09.2019 r.

Termin zatwierdzenia do druku: 19.10.2019 r.

Publisher

Polish Hyperbaric Medicine and Technology Society



WSTĘP

Koncepcja mobilnej monowarstwowej adsorpcji gazu na homogenicznej powierzchni ciała stałego stanowi modelową alternatywę dla grupy rozwiązań, których wspólną cechą jest założenie o lokalizacji molekuł adsorbentu na miejscach wiążących powierzchni adsorbentu (są to, między innymi, modele Langmuira [1], Fowlera-Guggenheima [2] i Berezina-Kisielewa [3]). Mocną przesłanką wiarygodności tej koncepcji była praca Hilla [4], który zwrócił uwagę na analogię pomiędzy przejściem warstwy zlokalizowanej z mobilną a zahamowaniem rotacji w cząsteczkach takich jak etan. Autor ten, adaptując podejście Pitzera i Gwina [5], stwierdził, że omawiane przejście rozpoczyna się w temperaturze $T \approx \Delta\varepsilon/10R$, i obejmuje szeroki zakres temperatur do $T \approx \Delta\varepsilon/R$ gdzie $\Delta\varepsilon$ oznacza barierę energii potencjalnej oddzielającą sąsiednie miejsca wiążące, natomiast R jest stałą gazową.

Ze względu na to, że $\Delta\varepsilon$ nie przekracza, zazwyczaj, wartości 2kJ/mol , adsorpcja w pełni zlokalizowana powinna być zjawiskiem do tego stopnia rzadkim, że nawet w temperaturze ciekłego powietrza należałoby oczekiwać znacznej mobilności molekuł adsorbentu [6].

W opisie teoretycznym mobilnej monowarstwy adsorpcyjnej przyjmuje się na ogół koncepcję tak zwanego gazu dwuwymiarowego pozwalającą w łatwy sposób formułować i adaptować dwuwymiarowe analogi znanych równań stanu gazowego. Podstawą fenomenologicznego wariantu tego opisu jest adsorpcyjne równanie Gibbsa w następującej postaci:

$$\ln p = -\frac{1}{kT} \int \omega d\sigma + C; T = \text{const}, \quad (1)$$

gdzie k i C są, odpowiednio, stałą Boltzmana i stałą całkowania, natomiast p oraz T oznaczają, w podanej kolejności, ciśnienie adsorpcyjne oraz temperaturę. Ponadto, σ wyraża napięcie powierzchniowe warstwy adsorpcyjnej, które koncepcja gazu dwuwymiarowego wiąże z ciśnieniem dwuwymiarowym, π , relacją:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma, \quad (2)$$

gdzie σ_0 jest wartością σ dla czystego adsorbentu. W popularnym, i często aplikowanym, modelu sztywnych dysków molekuł adsorpcyjny traktuje się jak nieściśliwy płaski obiekt blokujący, w stanie maksymalnego upakowania, powierzchnię ω_0 . Oczywista podwójna nierówność: $\omega_0 < \omega < \infty$ pozwala, w tym przypadku, wyrazić koncentrację warstwy adsorpcyjnej za pomocą bezwymiarowego stopnia zapełnienia, θ , zgodnie z definicją: $\theta = \omega/\omega_0$, dzięki czemu, dla adsorpcji monowarstwowej, $0 < \theta < 1$. Wobec powyższego, równanie (1) można przedstawić w formie:

$$\ln p = \frac{\omega_0}{kT} \int \frac{1}{\theta} \frac{\partial \pi}{\partial \theta} d\theta + C'; T = \text{const}, \quad (3)$$

gdzie C' jest, podobnie jak C w równaniu (1), stałą całkowania (konieczność uwzględnienia tych stałych wynika, w obu przypadkach, z nieoznaczonego charakteru całki).

Zgodnie ze wzorem (3), sformułowanie równania adsorpcji wymaga znajomości funkcji $\pi = \pi(T, \theta)$. Pośród opublikowanych rozwiązań tego zagadnienia na szczególną uwagę zasługują chronologicznie wczesne równania Volmera [7] oraz Hilla-de Boera [8,9]. Pierwsze z nich opiera się na prostym modelu gazu lekko niedoskonałego i ma postać:

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right), \quad (4)$$

drugie, natomiast, wykorzystując dwuwymiarowy analog równania van der Waalasa, wyraża się wzorem:

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2\alpha}{kT\omega_0} \theta\right) \quad (5)$$

Powyżej izotermiczna stała K_H (stała Henry'ego) charakteryzuje oddziaływania adsorbat-adsorbent natomiast parametr $2\alpha/\omega_0$ jest miarą przyciągania adsorbat-adsorbent. Jak widać, równanie Volmera stanowi przypadek równania (5) dla $2\alpha/\omega_0=0$, co oznacza brak oddziaływań przyciągających w warstwie adsorpcyjnej. Obydwa równania uwzględniają natomiast wzajemne odpychanie pomiędzy zaadsorbowanymi molekułami w następstwie ich skończonej objętości własnej, przy czym miarą tego efektu jest iloraz $\theta/(1-\theta)$ w wykładniku każdego z tych równań.

Z punktu widzenia celu niniejszej pracy istotne jest też i to, że w obu omawianych przypadkach ω_0 równa się drugiemu współczynnikowi wiralnemu płynu sztywnych dysków, b_2^0 , czyli podwójnej powierzchni własnej pojedynczego dysku [4]. Stąd, z kolei, płynie wniosek, że monowarstwa adsorpcyjna powinna w stanie maksymalnego upakowania blokować jedynie połowę całkowitej powierzchni adsorbentu. Wniosek ten budzi poważne zastrzeżenia natury geometrycznej. Wiadomo bowiem, że okręgi o jednakowej średnicy zajmują w szczelnym ułożeniu heksagonalnym 90,690 procent płaszczyzny ($\omega_0 = b_2^0/1,8138$) i że nawet w mniej korzystnej, regularnej, konfiguracji wartość ta wynosi 78,540 procent ($\omega_0 = b_2^0/1,5708$).

Przytoczone liczby ujawniają nader przybliżony charakter opisu odpychania adsorbat-adsorbent przez modele Volmera oraz Hilla-de Boera, a tym samym uzasadniają próby jego udokładnienia. Efektowną propozycję przedmiotowej korekty przedstawił van Dongen [10]. Stosując rozwinięcie wiralne równania stanu płynu sztywnych dysków (bez potencjału przyciągania) uzyskał on dla ω_0 wartość $b_2^0/1,8125$, a więc różniącą się od ścisłej wartości geometrycznej o mniej niż 0,1 procent. Ta, niewątpliwie imponująca, dokładność rozwiązania została jednak okupiona złożonością równania adsorpcji na tyle dużą, że praktycznie wykluczającą jego atrakcyjność w zastosowaniu do opisu danych doświadczalnych. Równanie to, w bardziej przystępnej, logarytmicznej, formie ma następującą postać:

$$\ln\left(\frac{p}{k_H}\right) = \ln\theta - 4,1319 \ln(1 - \theta) - k_m \theta + \frac{1-f(\theta)}{f(\theta)} + 1,6374 \ln(1 - 1,3562\theta + 0,4974\theta^2) + 0,1182 \ln(1 + 0,5847\theta + 0,1307\theta^2) + 0,8103 \ln(1 - 0,0409\theta + 0,0369\theta^2) + 0,1987 \operatorname{arctg} \frac{0,1939\theta}{1-0,6781\theta} - 0,1395 \operatorname{arctg} \frac{0,1911\theta}{1-0,0205\theta}, \quad (6)$$

gdzie $k_m=1,8125$ ($2\alpha/kTb_2^0$), natomiast

$$f(\theta) = 1 - 1,8125\theta + 0,7162\theta^2 + 0,1882\theta^3 - 3,758 \cdot 10^{-2}\theta^4 - 5,274 \cdot 10^{-2}\theta^5 + 8,682 \cdot 10^{-4}\theta^6 - 2,401 \cdot 10^{-2}\theta^7 \quad (7)$$

Zarówno wysoka dokładność ω_0 jak i duża złożoność równania (6) są konsekwencją uwzględnienia w wyprowadzeniu aż ośmiu współczynników wirialnych płynu sztywnych dysków (cztery pierwsze dają się wyznaczyć analitycznie, natomiast ostatni ociera się o granicę możliwości współczesnej techniki obliczeniowej).

Próba ograniczenia rozwinięcia do mniejszej liczby wyrazów daje jednak wyraźnie gorszy rezultat. Przykładowo, dla trzech pierwszych współczynników otrzymano wartości ω_0 równą $b_2^0/1,4730$ [11]. Byłoby to satysfakcjonujące dla konfiguracji regularnej lecz nie dla szczelnego heksagonalnego ułożenia sztywnych dysków. W tej sytuacji uzasadnionym wydaje się poszukiwanie takiego opisu, który stanowiłby rozsądny kompromis pomiędzy dokładnością ω_0 a aplikacyjnym walorem finalnego równania adsorpcji. Przedstawiona w dalszej części tekstu propozycja jest zasadniczym celem niniejszej pracy.

ALTERNATYWNE UJĘCIE SWOBODNEJ POWIERZCHNI ADSORBENTU

Równanie stanu warstwy adsorpcyjnej traktowanej jako gaz dwuwymiarowy można zapisać następująco:

$$\pi_{ef} A_f = NkT, \quad (8)$$

gdzie π_{ef} oznacza efektywne ciśnienie dwuwymiarowe, czyli ciśnienie jakie wywierałaby ta sama liczba, N, molekuł dwuwymiarowego gazu doskonałego na tej samej powierzchni swobodnej, A_f .

Punktem wyjścia modelu van Dongena [10] było założenie, zgodnie z którym

$$A_f = A(1 - \rho b), \quad (9)$$

gdzie A jest całkowitą powierzchnią adsorbentu, $\rho(=N/A)$ oznacza gęstość warstwy adsorpcyjnej, natomiast

$$b = b_1 + b_2\rho + b_3\rho^2 + \dots \quad (10)$$

(zauważmy, że powyższe rozwinięcie stanowi uogólnienie modelu van der Waalsa, w którym b nie zależy od gęstości gazu).

Podstawienie dwóch ostatnich zależności do równania (8) daje:

$$\frac{\pi_{ef}}{\rho kT} = \frac{1}{1 - \rho(b_1 + b_2\rho + b_3\rho^2 + \dots)} \quad (11)$$

W przypadku nieprzyciągających się sztywnych dysków, $\pi_{ef} = \pi$, wobec czego rozwinięcie prawej strony równania (11) w szereg potęgowy względem gęstości, ρ , pozwala na wyznaczenie poszczególnych b_i ($i=1, 2, 3, \dots$) poprzez porównanie ze współczynnikami wirialnego rozwinięcia równania stanu. Odpowiednie przekształcenia prowadzą w rezultacie do równania adsorpcji (8).

W opinii autorów niniejszej pracy konieczność uwzględnienia aż ośmiu współczynników wirialnych dla uzyskania prawie idealnej wartości ω_0 ma swoje źródło w niefortunnym wyborze formuły (10) jako podstawy koncepcji. Wykażemy, że wybierając trafniej wyrażenie na powierzchnię swobodną adsorbentu można uzyskać, znacznie mniejszym kosztem, niewiele gorszy rezultat. Zaadaptujmy w tym celu dwuwymiarowy analog równania Reissa, Fricha i Lebowitza [12], zgodnie z którym

$$A_f = A(1 - \rho b)^2, \quad (12)$$

gdzie $b = \frac{b_2^0}{2}$.

Modyfikując to równanie w duchu koncepcji van Dongera otrzymujemy:

$$\frac{\pi}{\rho kT} = \frac{1}{[1 - \rho(b_1 + b_2\rho + b_3\rho^2 + \dots)]^2} \quad (13)$$

Z kolei, ograniczenie rozwinięcia prawej strony równania (13) w szereg potęgowy względem ρ do zaledwie trzech pierwszych wyrazów daje:

$$\frac{\pi}{\rho kT} = 1 + 2b_1\rho + (2b_2 + 3b_1^2)\rho^2 \quad (14)$$

Oznaczając drugi i trzeci współczynnik wirialny płynu sztywnych dysków jako, odpowiednio, b_2^0 oraz b_3^0 otrzymujemy:



$$b_1 = \frac{b_2^0}{2} \quad (15)$$

oraz

$$b_2 = \frac{b_3^0 - 0,75(b_2^0)^2}{2} \quad (16)$$

Uwzględnienie wartości trzeciego współczynnika wirialnego ($b_3^0 = 0,7820 (b_2^0)^2$ (11)) pozwala przedstawić uproszczoną postać równania (13) następująco:

$$\frac{\pi}{\rho kT} = \frac{1}{[1 - \frac{b_2^0}{2}\rho - 0,0160(b_2^0)^2\rho^2]} \quad (17)$$

Stąd po przekształceniach

$$A_f = 0,003240A \left[\left(1 - \frac{Nb_2^0}{1,8862A}\right) (17,567 + \frac{Nb_2^0}{1,8862A}) \right] \quad (18)$$

W szczelnym upakowaniu sztywnych dysków, $\theta = 1$ oraz $A_f = 0$. Równanie (18) spełnia te warunki dla $\omega_0 = b_2^0/1,8862$ oraz $\theta = Nb_2^0/(1,8862A)$. Pamiętając o tym, że b_2^0 oznacza dwukrotną powierzchnię własną sztywnego dysku widzimy, że proponowany opis przewiduje blokowanie przez warstwę adsorpcyjną, w jej maksymalnej koncentracji 94,31 procent powierzchni adsorbentu. Rezultat ten odbiega od ścisłej wartości geometrycznej o mniej niż 4 procent i choć pod względem dokładności ustępuje nieznacznie wynikowi metody van Dongena, to jednak został osiągnięty z nieporównanie większą od niego łatwością.

Zaowocuje to również, jak wykażemy w dalszej części tekstu, o wiele mniejszą złożonością finalnego równania adsorpcji. Tymczasem zauważmy, że powyższe ustalenia pozwalają zapisać równanie (17) następująco:

$$\pi = \frac{kT}{b_2^0} \frac{582,10 \theta}{[(1-\theta)(17,567 + \theta)]^2} \quad (19)$$

$$\pi_{ef} = \pi + \frac{\alpha}{\omega_0^2} \theta^2, \quad (20)$$

Pełna postać równania stanu warstwy adsorpcyjnej wymaga jeszcze określenia relacji pomiędzy wielkościami π i π_{ef} . W tym celu przyjmijmy, że oddziaływania przyciągające adsorbat-adsorbat charakteryzuje potencjał typu van der Waalsa, wobec czego

$$\pi_{ef} = \pi + \frac{\alpha}{\omega_0^2} \theta^2, \quad (20)$$

gdzie α jest tym samym parametrem, który występuje w równaniu (5), natomiast ω_0 , jak już ustalono, równa się $b_2^0/1,8862$.

Powrót do równania Gibbsa, (3), z wykorzystaniem zależności (20) i (21) oraz dobór stałej całkowania, przy którym niskogęstościową granicę rozwiązania stanowi równanie Henry'ego [4] daje następujące równanie adsorpcji:

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)} \left(\frac{1-\theta}{1+0,05692\theta} \right)^{8,390 \cdot 10^{-3}} \exp \left\{ 1,886\theta \left[\frac{1,474-\theta}{(1-\theta)^2} - 3,658 \cdot 10^{-5} \frac{22,08+\theta}{(1+0,05692\theta)^2} - \frac{2\alpha}{kTb_2^0} \right] \right\} \quad (21)$$

Istotnym testem adekwatności modelu adsorpcji ze względu na oddziaływania adsorbat-adsorbat jest weryfikacja jego skuteczności w przewidywaniu dwuwymiarowej kondensacji warstwy adsorpcyjnej. Rezultatem tej weryfikacji są (o ile w ogóle istnieją) współrzędne punktu siodłowego na tak zwanej izotermie krytycznej, to jest krzywej $p(\theta)$ stanowiącej granicę pomiędzy niedającym się skroplić gazem (obszar nadkrytyczny) a dwufazowym układem gaz-ciecz (obszar podkrytyczny), gdzie wszystkie fazy są, oczywiście, dwuwymiarowe.

W tym szczególnym punkcie przegięcia zerują się zarówno pierwsza jak i druga pochodna ciśnienia adsorptywu względem stopnia zapełnienia powierzchni adsorbentu. Rozwiązanie odpowiedniego układu równań daje krytyczne wartości stopnia zapełnienia, θ_c oraz parametru przyciągania adsorbat-adsorbat, $(2\alpha/kTb_2^0)_c$. Należy w tym miejscu podkreślić, że nie każde równanie adsorpcji przechodzi pomyślnie omawiany test; fizycznie sensownych wartości parametrów krytycznych nie dają, co oczywiste, równania Langmuira i Volmera, ale także, wartościowe skądinąd, równanie Berezina i Kisielewa [3]. Akceptowalne rozwiązania dotyczą natomiast cytowanych w niniejszej pracy równań (5) i (6). Obliczone wartości wynoszą dla nich, odpowiednio:

- ✓ dla równania (5): $\theta_c = 1/3$, $(2\alpha/kTb_2^0)_c = 27/4$ (są to wartości dokładne, dlatego podajemy je w postaci liczb wymiernych),
- ✓ dla równania (6): $\theta_c = 0,2333$, $(2\alpha/kTb_2^0)_c = 5,917$.

Równanie Hilla-de Boera (5) jest, jak już wcześniej wspomniano, formułą opartą na grubym przybliżeniu wartości ω_0 ($\omega_0 = b_2^0$). Z tego powodu słusznym wydaje się wybór parametrów krytycznych równania (6) jako kryterium oceny rozwiązania (21) w aspekcie opisu dwuwymiarowego przejścia fazowego w warstwie adsorpcyjnej. Według ostrożnej opinii autorów, ocena ta wypada nadspodziewanie dobrze, bowiem standardowa procedura daje tu wartości: $\theta = 0,2212$ oraz $(2\alpha/kTb_2^0)_c = 5,947$, czyli różniące się (w zaokrągleniu) od referencyjnych o, odpowiednio, 5 oraz 0,5 procent. Biorąc pod uwagę nieuchronnie przybliżony charakter każdego modelu można bez ryzyka potraktować te różnice jako nieistotne.

OPIS DANYCH DOŚWIADCZALNYCH

Ocena prezentowanego modelu obejmuje także rezultat konfrontacji równania (21) z doświadczalnymi równaniami adsorpcji.

Poniżej zamieszczono wyniki aplikacji tego rozwiązania do opisu danych literaturowych dla trzech następujących układów adsorbat/adsorbent:

- A. heksafluorek siarki/sadza grafityzowana [13], $T=193,5$ K, $[p]=\text{Torr}$, $[a]=\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (tu i w pozostałych przypadkach a oznacza bezwzględną wartość adsorpcji),
- B. trichlorofluoroetan/azotek boru [14] $T=240,9$ K, $[p]=\text{mmHg}$ $[a]=\mu\text{mol}/\text{g}$,
- C. benzen/sadza grafityzowana [14] $T=308,2$ K, $[p]=\text{mmHg}$, $[a]=\text{cm}^3/\text{g}$.

W przypadku układu A wykorzystano stabilaryzowane wartości ciśnienia oraz adsorpcji. W dwu pozostałych przypadkach dane w postaci wykresów wstępnie zdigitalizowano. Metodą najlepszego dopasowania wyznaczono, zachowując jednostki stosowane przez autorów danych doświadczalnych, optymalne wartości parametrów: K_H , $(2\alpha/kTb_0^2)$ oraz pojemności monowarstwy adsorpcyjnej, a_m . Ten ostatni, z założenia niezależny od temperatury, parametr występuje w alternatywnej definicji stopnia wypełnienia powierzchni $\Theta=a/a_m$, wyznaczając granicę adsorpcji dla $p \rightarrow \infty$. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 1. Ostatnia kolumna tej tabeli zawiera wartości współczynnika korelacji krzywoliniowej, r , przyjętego jako miara dobroci dopasowania.

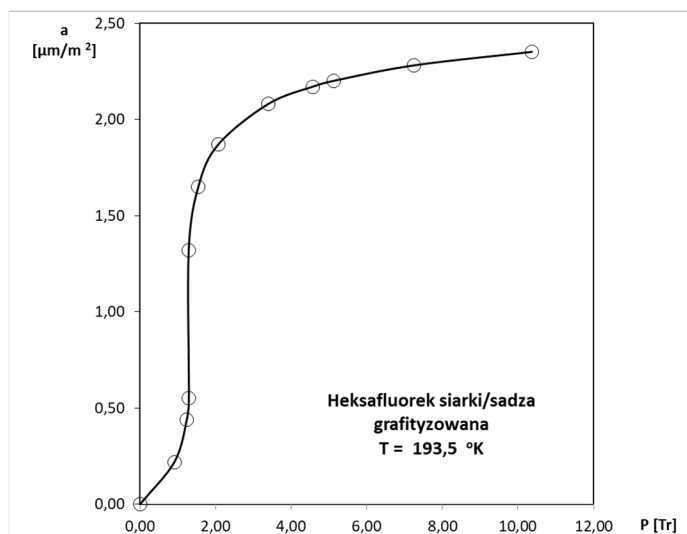
Tab. 1

Wyniki optymalizacji parametrów równania (21) dla układów doświadczalnych poddanych opisowi.

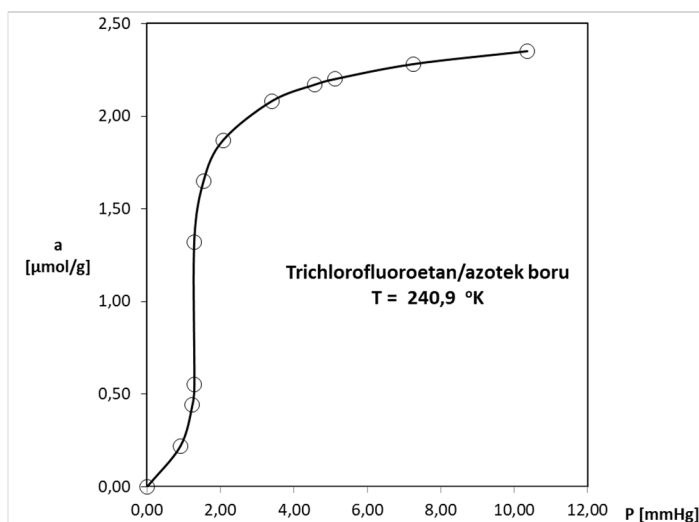
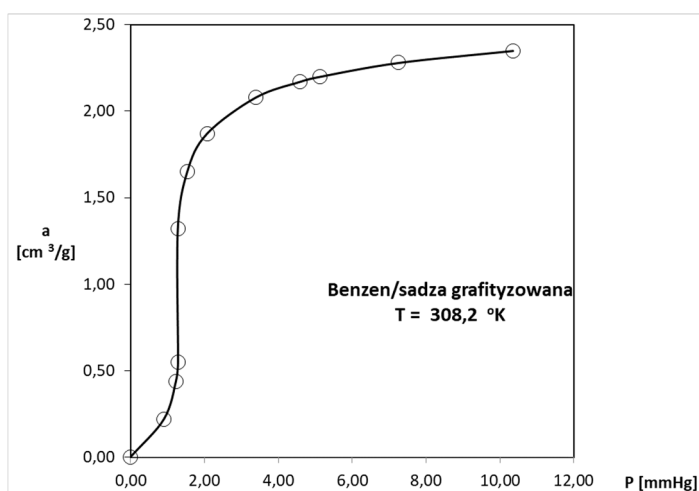
Układ adsorpcyjny	Źródło danych literaturowych	K_H (jednostka)	$2\alpha/kTb_0^2$	a_m (jednostka)	r
A	[13]	$\bar{2} 1.198^* (\text{Torr}^{-1})$	5.391	11.10 ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	0.9972
B	[14]	$\bar{2} 3.950 (\text{mmHg}^{-1})$	6.190	4.046 ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	0.9988
C	[14]	$\bar{1} 1.603 (\text{mmHg}^{-1})$	1.764	2.518 (cm^3/g)	0.9986

* zapis $\bar{2} 1,198$ oznacza wartość $1,198 \cdot 10^{-2}$; analogicznie w pozostałych przypadkach.

Jakość opisu danych doświadczalnych za pomocą równania (21) zilustrowano na Rysunkach 1-3.



Rys. 1 Izoterma adsorpcji w układzie A (SF_6 /sadza grafitowana); okręgi dane doświadczalne (parz tabela 1), linia ciągła – równanie (21).

Rys. 2 To samo dla układu B (CFCl_3/BN).Rys. 3 To samo dla układu C ($\text{C}_6\text{H}_6/\text{sadza grafitowana}$).

Jak widać, przeprowadzona optymalizacja parametrów dała wysoką i praktycznie jednakową, dokładność odtworzenia danych doświadczalnych za pomocą równania (21) we wszystkich trzech układach poddanych opisowi. Świadczą o tym bliskie jedności wartości współczynnika r , a potwierdzają to poszczególne ilustracje. Na podkreślenie zasługuje przy tym fakt, że testowane równanie adsorpcji, zależnie od wartości parametru ($2\alpha/kTb_0^2$), z równym powodzeniem opisuje izotermę sigmoidalną (tu, zarówno, podkrytyczną A jak i nadkrytyczną B) oraz hiperboliczną (jak C) co stanowi dodatkową przesłankę jego pozytywnej oceny.

WNIOSKI

- Wyrażenie opisujące swobodną powierzchnię adsorbentu jest jednym z istotnych czynników decydujących o postaci równania mobilnej adsorpcji gazu ciała stałego.
- Popularne modele Volmera oraz Hilla-deBoera utożsamiające drugi współczynnik wirialny płynu sztywnych dysków z powierzchnią blokową efektywnie przez molekułę adsorbentu dają, w porównaniu z wartością geometryczną, około czterdzieści procentowe niedoszacowanie powierzchni blokowanej przez całkowicie skompletowaną monowarstwę adsorpcyjną.
- Metoda van Dongena prowadzi do prawie idealnej zgodności ω_0 z kryterium geometrycznym wyznaczając tym samym referencyjne wartości parametrów krytycznych dwuwymiarowej kondensacji warstwy adsorpcyjnej. Złożoność równania adsorpcji odpowiadającego tej metodzie jest jednak na tyle duża, że skutecznie ogranicza jego atrakcyjność w zastosowaniu do opisu danych doświadczalnych.
- Model przedstawiony w niniejszej pracy wykorzystujący rozwinięcie ograniczone do zaledwie trzech pierwszych współczynników płynu sztywnych dysków daje dużo prostsze równanie adsorpcji, a przewidywanie przebiegu krytycznych wartości parametrów różni się nieistotnie od wartości referencyjnych. Przydatność proponowanego rozwiązania potwierdza także jego wysoka efektywność w opisie doświadczalnych izoterm adsorpcji.

Pozytywny rezultat przedstawionych w niniejszym artykule testów wiarygodności proponowanej koncepcji pozwala, zdaniem autorów, zarówno uznać jej poprawność teoretyczną oraz przydatność do opisu izotermicznych danych adsorpcyjnych, jak i pomyślnie prognozować kolejnym etapom jej weryfikacji; tym razem w zakresie temperaturowych charakterystyk omawianego zjawiska.

LITERATURA

1. Langmuir I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *J Am Chem Soc.* 1918;40:1361-403;
2. Fowler RH, Guggenheim EA. *Statistical thermodynamics; a version of statistical mechanics for students of physics and chemistry.* New York, Cambridge, Eng.,: The Macmillan Company; The University Press; 1939. x, 693 p.;
3. Berezin GI, Kiselev AV. Adsorbate-Adsorbate Association on a Homogenous Surface of a Nonspecific Adsorbent. 1. *J Colloid Interf Sci.* 1972;38(1):227-8;
4. Hill TL. Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption .2. Localized and Mobile Adsorption and Absorption. *Journal of Chemical Physics.* 1946;14(7):441-53;
5. Pitzer KS, Gwinn WD. Energy levels and thermodynamic functions for molecules with internal rotation I rigid frame with attached tops. *Journal of Chemical Physics.* 1942;10(7):428-40;
6. Young DM, Crowell AD. *Physical adsorption of gases.* London,: Butterworths; 1962. xi, 426 p;
7. Volmer M. Thermodynamic conclusions derived from the state equation for absorbed substances. *Z Phys Chem-Stoch Ve.* 1925;115(3/4):253-60;
8. Hill TL. Theory of Physical Adsorption. *Adv Catal.* 1952;4:211-58;
9. Boer JHd. The dynamical character of adsorption. Oxford,: Clarendon Press; 1953. xv, 239 p. ;
10. Boer JHd, Linsen BG. *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts; dedicated to J. H. de Boer on the occasion of his retirement from the Technological University, Delft, The Netherlands.* London, New York,: Academic Press; 1970. xxiv, 650 p.;
11. Garbacz JK. Towards More Accurate Specification of Conception - Adsorbate-Adsorbate Association in Cases of Multilayer Adsorption on Homogeneous Surfaces. *Pol J Chem.* 1978;52(10):1973-83;
12. Reiss H, Frisch HL, Lebowitz JL. Statistical Mechanics of Rigid Spheres. *Journal of Chemical Physics.* 1959;31(2):369-80;
13. Beebe RA, Kiselev AV, Kovaleva NV, Tyson RFS, Holmes JM. Adsorption and State of Co₂, S₆ and N₂ on a Graphitized Carbon Surface . 1. Adsorption Isotherms. *Zh Fiz Khim+.* 1964;38(3):708-18;
14. Ross S, Olivier JP. *On physical adsorption.* New York,: Interscience Publishers; 1964. 401 p.

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