POLISH HYPERBARIC RESEARCH 1(86)2024
Journal of Polish Hyperbaric Medicine and Technology Society

SPRAWCZY WPŁYW ASOCJACJI ADSORBAT-ADSORBAT NA DWUWYMIAROWĄ KONDENSACJĘ MOBILNEJ MONOWARSTWY ADSORPCYJNEJ NA HOMOGENICZNEJ POWIERZCHNI STAŁEGO ADSORBENTU

Jerzy K. Garbacz[1)], Ewa Kopkowska[2)], Mariusz Kozakiewicz[2,3)], Piotr Siermontowski[4)]

[1)] Kujawska Szkoła Wyższa we Włocławku
[2)] Collegium Medicum im. L. Rydygiera w Bydgoszczy Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
[3)] Akademia Mazowiecka w Płocku
[4)] Akademia Marynarki Wojennej w Gdyni

STRESZCZENIE

W pracy zastosowano formalizm zespołu kanonicznego do analizy równowagi adsorpcyjnej zakładając, że liniowa asocjacja molekuł jest jedynym rodzajem oddziaływań przyciągających w mobilnej monowarstwie na homogenicznej powierzchni stałego adsorbentu. Funkcja rozdziału zespołu kanonicznego została powiązana z energią swobodną oraz potencjałem chemicznym adsorbatu. Początkowy model nie wykazał możliwości dwuwymiarowej kondensacji adsorbatu, co potwierdza analogię do jednowymiarowego modelu Isinga.
Uogólnienie modelu zakładające rozgałęzioną postać asocjatów adsorbat-adsorbat prowadzi do nowego równania adsorpcji uwzględniającego liczbę centrów sprzyjających asocjacji. Wprowadzenie koncepcji wielowymiarowej asocjacji umożliwiło wyprowadzenie równania adsorpcji, które poddano analizie względem punktu krytycznego kondensacji warstwy adsorpcyjnej. Analiza ta wykazała, że kondensacja jest możliwa, jeżeli liczba takich centrów jest większa niż dwa. Krytyczne wartości stałej asocjacji oraz stopnia zapełnienia powierzchni są funkcjami liczby centrów asocjacji. Wyniki te pokazują, że formalizm zespołu kanonicznego jest skuteczny dla opisu równowagi adsorpcyjnej przy liniowej asocjacji molekuł, a uogólnienie modelu uwzględniające rozgałęzione asocjaty prowadzi do nowego równania adsorpcji przewidującego dwuwymiarową kondensację adsorbatu w określonych warunkach.
Opisany model przybliża nowe rozwiązania w zastosowaniu sorbentów w aparatach nurkowych o obiegu zamkniętym a co za tym idzie podwyższania ich sprawności w zastosowaniach militarnych.
Słowa kluczowe: adsorpcja, monowarstwa, asocjacja, kondensacja, izoterma.

ARTICLE INFO

PolHypRes 2024 Vol. 86 Issue 1 pp. 33 – 26
ISSN: 1734-7009 **eISSN:** 2084-0535
DOI: 10.2478/phr-2024-0003
Strony: 21,rysunki: 2, tabekle: 1
page www of the periodical: www.phr.net.pl

Publisher
Polish Hyperbaric Medicine and Technology Society

Typ artykułu: oryginalny

Termin nadesłania: 23.10.2023 r.
Termin zatwierdzenia do druku: 03.11.2023 r.

WSTĘP

W naszej wcześniejszej pracy [1] przedyskutowano problem asocjacji molekuł w zlokalizowanej monowarstwie adsorpcyjnej na homogenicznej powierzchni stałego adsorbentu. W toku dyskusji wykazano pełną równoważność dwóch alternatywnych metod opisu równowagi adsorpcyjnej, to jest metody statystycznej oraz metody fenomenologicznej. Pierwszą z wymienionych metod oparto na formalizmie zespołu kanonicznego, drugą, natomiast, zastosowano w wariancie zaproponowanym w połowie ubiegłego stulecia przez A.V. Kiseleva [2]. Po oczyszczeniu koncepcji Kiseleva z oczywistych niekonsekwencji termodynamicznych otrzymano równanie adsorpcji identyczne ze szczególnym przypadkiem zależności podanej przez Fowlera i Guggenheina [3], a wyprowadzonej z wykorzystaniem równowagowej termodynamiki statystycznej. Bezpośredni rezultat naszych rozważań dotyczył przypadku liniowej asocjacji molekuł adsorbatu i, podobnie jak równania Kiseleva [2] oraz Berezina-Kiseleva [4], nie przewidywał możliwości dwuwymiarowej kondensacji warstwy adsorpcyjnej. Oczywista przyczyna tej ułomności omawianej koncepcji wynikała z analogii pomiędzy liniową asocjacją molekuł a modelem Isinga [5], którego jednowymiarowy wariant wyklucza jakąkolwiek przemianę fazową. Przyjęcie tej konstatacji w charakterze przesłanki metodologicznej pozwoliło na takie uogólnienie opisu, przy którym dwuwymiarowa kondensacja warstwy adsorpcyjnej okazała się naturalną konsekwencją asocjacji adsorbat-adsorbat. Zagadnienie asocjacji zaadsorbowanych molekuł, zwłaszcza w aspekcie wpływu tego efektu na możliwość występowania dwuwymiarowej kondensacji warstwy adsorpcyjnej jest także przedmiotem niniejszej pracy. Tym razem, jednak, rozważania dotyczą monowarstwy mobilnej czyli takiej, w której każda molekuła posiada, poza wibracyjnymi (zewnątrz- lub/i wewnątrzcząsteczkowymi), także dwa stopnie swobody translacji równoległej do powierzchni adsorbentu. Celem pracy jest zatem sformułowanie takiego opisu równowagi adsorpcyjnej, który byłby, z jednej strony komplementarny wobec rozwiązania dotyczącego monowarstwy zlokalizowanej, a z drugiej - kompletował, wraz z tamtym rozwiązaniem teoretyczne ujęcie asocjacji adsorbat-adsorbat dla obu, wzajemnie alternatywnych, modeli fazy powierzchniowej.

APARAT FORMALNY

W celu maksymalizacji poglądowej strony rozważań wybierzemy metodę statystyczną z zastosowaniem zespołu kanonicznego. Wobec tego przypomnijmy, że jest to zespół stałej temperatury, stałej objętości oraz stałej liczby molekuł. W naszym przypadku oznacza to poza temperaturą, stałą powierzchnię adsorbentu oraz stałą całkowitą liczbę molekuł adsorbatu bez względu na to, w jakich ugrupowaniach te molekuły występują (dla asocjacji adsorbat-adsorbat ostatni warunek należy zapisać w postaci $N = \sum_i iN_i = \text{const}$, gdzie N_i oznacza liczbę molekuł o krotności i). Funkcja rozdziału zespołu kanonicznego to w naszym przypadku suma stanów warstwy adsorpcyjnej, Z_a, pozostająca w następujących relacjach z energią swobodną F_a oraz z potencjałem chemicznym adsorbatu μ_a:

$$F_a = -kT\ln Z_a \qquad (1)$$

oraz

$$\mu_a = -kT\left(\frac{\partial \ln Z_a}{\partial N}\right)_{T.A}. \qquad (2)$$

gdzie k i T oznaczają, odpowiednio, stałą Boltzmanna i temperaturę bezwzględną.

W stanie wewnętrznej równowagi warstwy adsorpcyjnej energia swobodna, jako potencjał termodynamiczny procesu izoplanarno-izotermicznego, osiąga minimum co, ze względu na równanie (1), oznacza maksimum logarytmu Z_a. Zadanie określenia najbardziej prawdopodobnego rozkładu molekuł adsorbatu pomiędzy poszczególne asocjaty sprowadza się zatem do sformułowania warunków tego maksimum z uwzględnieniem więzów w postaci N=const.

Zgodnie z metodą Lagrange'a [6] tworzymy więc funkcję :

$$\chi = \ln Z_a + \alpha \sum_i iN_i \qquad (3)$$

gdzie α jest czynnikiem nieoznaczonym, a współrzędne maksimum tej funkcji (dla której wszystkie N_i traktuje się jako niezależne) stanowią rozwiązanie naszego problemu.

Jeżeli zatem $Z_a = Z_a(T,A,N_1,N_2, \dots)$, to, wobec równania (3).

$$(d\chi)_{T.A} = \sum_i \left[\left(\frac{\partial \ln Z_a}{\partial N_i}\right)_{T.A.N_{j\neq i}} + i\alpha\right] dN_i \quad (4)$$

W maksimum bezwzględnym funkcji χ zeruje się każdy nawias kwadratowy w powyższym równaniu wobec tego dla każdego i

$$\mu_i = ikT\alpha. \qquad (5)$$

gdzie $\mu_i = -kT\left(\frac{\partial \ln Z_a}{\partial N_i}\right)_{T.A.N_{j\neq i}}$ jest potencjałem chemicznym asocjatu o krotności i.

Z drugiej strony możemy także potraktować Z_a jako funkcję T , A oraz N. a równanie (4) zapisać w postaci:

$$(d\alpha)_{T,A} = \left[\left(\frac{\partial \ln Z_a}{\partial N}\right)_{T,A} + \alpha\right] dN \quad (4')$$

Również i tu, tzn. w równaniu (4'), w stanie wewnętrznej równowagi adsorbatu, zeruje się wnętrze nawiasu kwadratowego, wobec czego

$$\mu_a = kT\alpha\,, \qquad (5)$$

gdzie potencjał chemiczny całej warstwy adsorpcyjnej, μ_a (równy $-kT(\partial \ln Z_a/\partial N)_{T,A}$), okazuje się, zgodnie z równaniem (5), identyczny co do wartości z potencjałem chemicznym pojedynczych (niezasocjowanych) molekuł adsorbatu, μ_1.

Ostatecznie więc warunek najbardziej prawdopodobnego rozkładu molekuł adsorbatu pomiędzy poszczególne asocjaty można zapisać następująco:

$\mu_i = i\mu_1 = i\mu_a$; i = 1.2.3. … (6)

Skompletowanie dotychczasowych rozważań wymaga jeszcze określenia warunku równowagi pomiędzy adsorbatem i gazem niezaadsorbowanym (adsorptywem). Aspekt ten nie stanowi jednak szczególnego problemu, gdyż dobrze wiadomo, że warunkiem równowagi w układzie wielofazowym jest równość potencjału chemicznego danego składnika we wszystkich fazach układu. Zatem w naszym przypadku $\mu_a = \mu_g$, a na mocy równania (6) także $\mu_1 = \mu_g$, gdzie μ_g oznacza potencjał chemiczny adsorptywu.

Dodatkowo, istotnym uproszczeniem zagadnienia jest przyjęcie powszechnie akceptowanego założenia o doskonałości gazu niezaadsorbowanego, dla którego [6]

$$\mu_g = kT\ln\frac{p}{kTt^{-3}j_g} \qquad (7)$$

gdzie p oraz j_g oznaczają, odpowiednio, ciśnienie gazu oraz wewnętrzną funkcję rozdziału jego pojedynczej molekuły, natomiast t jest czynnikiem translacyjnym w postaci [6]:

$$t = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \qquad (8)$$

ze stałą Plancka, h oraz masą molekuły, m.

Rezultat dotychczasowych rozważań możemy więc, w ogólnej postaci, przedstawić następująco:

$$p = kTt^{-3}j_g\exp\left(\frac{\mu_i}{kT}\right) \qquad (9)$$

Konkretyzacja zależności (9) wymaga jeszcze przyjęcia określonego modelu (obrazu fizycznego) warstwy adsorpcyjnej i sformułowania na jego podstawie zależności pomiędzy μ_1 i całkowitą koncentracją adsorbatu na powierzchni adsorbentu. Realizacja tego etapu jest celem dalszej części niniejszego opracowania.

MODEL ZASOCJOWANEJ MOBILNEJ MONOWARSTWY ADSORPCYJNEJ

W niniejszym opracowaniu zakładamy, że asocjacja adsorbat-adsorbat jest jedynym rodzajem przyciągających oddziaływań bocznych w warstwie adsorpcyjnej. Oznacza to utożsamienie mobilnej fazy adsorbatu z mieszaniną dwuwymiarowych gazów doskonałych, której składniki są definiowane krotnością molekuł – asocjatów. W konsekwencji takiego założenia można, dla najprostszego wariantu rozważanej warstwy, czyli liniowej asocjacji. zapostulować następującą formę kanonicznej funkcji rozdziału:

$$Z_a = \prod_i\left(\frac{t_i^{-2N_i}}{N_i!}j_i^{N_i}\right)A_f^{\sum_i N_i}\exp\frac{E^0\sum_i iN_i + E^{as}\sum_i(i-1)N_i}{kT} \qquad (10)$$

gdzie E^0 i E^{as} są potencjałami, odpowiednio, adsorpcyjnym i asocjacyjnym (znakowanymi, zwyczajowo, dodatnio), natomiast A_f oznacza, powierzchnię efektywną związaną z dostępną powierzchnią adsorbentu, A^*, zależnością;

$$\ln A_f = \int\frac{1}{A^*}dA + C \qquad (11)$$

przy czym stałą całkowania, C, należy w konkretnym przypadku dobrać tak, by całkowita powierzchnia adsorbentu, A, stanowiła niskogęstościową granicę A_f.

Równanie (10) przekształcone zgodnie ze wzorem (4) prowadzi do wyrażenia na μ_i w postaci:

$$\mu_i = kT\ln\left\{\frac{t_i^2}{j_i}\exp\left[-\frac{iE^0+(i-1)E^{as}}{kT}\right]\frac{N_i}{A_f}\exp\left[-i\left(\sum_i N_i\right)\left(\frac{\partial \ln A_f}{\partial N}\right)_{T,A}\right]\right\} \qquad (12)$$

a w szczególności, dla i=1

$$\mu_1 = kT\ln\left\{\frac{t_1^2}{j_1}\exp\left[-\frac{E^0}{kT}\right]\frac{N_1}{A_f}\exp\left[-\left(\sum_i N_i\right)\left(\frac{\partial \ln A_f}{\partial N}\right)_{T,A}\right]\right\} \qquad (13)$$

Podstawienie równania (13) do wzoru (9) daje ogólne równanie adsorpcji w postaci:

$$\mu_g = kT\ln\frac{p}{kTt^{-3}j_g} \qquad (7)$$

$$p = kTt^{-1}\frac{j_g}{j_a}\exp\left(-\frac{E^0}{kT}\right)\frac{N_1}{A_f}\exp\left[-\left(\sum_i N_i\right)\left(\frac{\partial \ln A_f}{\partial N}\right)_{T,A}\right] \qquad (14)$$

gdzie $j_a = j_1$.

Z kolei równania (12) i (13) dają, na mocy warunku (6), ważną zależność:

$$N_i = \left[\frac{t_1^{2i}\,j_i}{t_i^2\,j_1^i}\exp\left(\frac{E^{as}}{kT}\right)\right]^{i-1}N_1^i \qquad (15)$$

Rozważmy obecnie dwa możliwe rozwiązania oparte na wykorzystaniu równań (14) i (15).

W pierwszym przypadku założymy, że asocjacja adsorbat – adsorbat jest co najwyżej dimeryzacją. Oznacza to, że

$N = N_1 + 2N_2$ (16)

oraz

$\sum_i N_i = N_1 + N_2$ (17)

Równanie (16) skojarzone z (13) daje:

$$N_1 = \frac{2N}{\sqrt{8K'_2\frac{N}{A_f}}+1+1}\ , \qquad (18)$$

natomiast

$$\sum_i N_i = 1 - \frac{4K'_2\frac{N}{A_f}}{\left(\sqrt{8K'_2\frac{N}{A_f}}+1+1\right)^2} \qquad (19)$$

gdzie:

$$K'_2 = \frac{t_1^4\, j_2}{t_2^2\, j_1^2}\exp\left(\frac{K^{as}}{kT}\right) \qquad (20)$$

W celu uproszczenia zapisu równania adsorpcji zdefiniujmy stopień asocjacji warstwy adsorpcyjnej, γ, jako bezwymiarową wielkość spełniającą podwójną nierówność, $0 \le \gamma \le 1$. W odniesieniu do przedmiotu naszych rozważań warunek ten jest spełniony przez wyrażenie:

$$\gamma = \frac{N - N^{as}}{N}\ , \qquad (21)$$

w którym sumę $\sum_i N_i$ zastąpiono, wygodniejszym w zapisie, symbolem N^{as}.

Wobec powyższej definicji stopnia asocjacji, γ, łatwo wykazać, że dla dyskutowanego przypadku dimeryzacji adsorbatu

$$\gamma = \frac{4K'_2\frac{N}{A_f}}{\left(\sqrt{8K'_2\frac{N}{A_f}}+1+1\right)^2} \qquad (22)$$

w związku z tym, równanie adsorpcji (14) przyjmuje postać:

$$p = kTt^{-1}\frac{j_g}{j_a}\exp\left(-\frac{E^0}{kT}\right)\frac{N}{A_f}(1-2\gamma)\exp\left[-N(1-\gamma)\left(\frac{\partial \ln A_f}{\partial N}\right)_{T,A}\right] \qquad (23)$$

Przejdźmy obecnie do drugiego wariantu rozwiązania, w którym dopuszczamy możliwość tworzenia asocjatów o nieograniczonej krotności.

W takim przypadku:

$N = N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \ldots$ (24)

oraz

$N^{as} = N_1 + N_2 + N_3 + \ldots\ ,$ (25)

przy czym prawe strony obu powyższych równań są szeregami, z założenia, nieskończonymi i zbieżnymi. Jeżeli dodatkowo założymy, że czynnik przedeksponencjalny w równaniu (15) nie zależy od krotności asocjatu, wtedy stałą asocjacji K_i' zapiszemy jako $(K_2')^{i-1}$ i na podstawie równań (24) i (25) otrzymamy:

$$N_1 = \frac{4N}{\left(\sqrt{4K'_2\frac{N}{A_f}}+1+1\right)^2}\ , \qquad (26)$$

$$N^{as} = N\left[1 - \frac{4K'_2\frac{N}{A_f}}{\left(\sqrt{4K'_2\frac{N}{A_f}}+1+1\right)^2}\right], \qquad (27)$$

a zgodnie z definicją (21)

$$\gamma = \frac{4K'_2\frac{N}{A_f}}{\left(\sqrt{4K'_2\frac{N}{A_f}}+1+1\right)^2}\ . \qquad (28)$$

Wynikające z powyższych ustaleń równanie adsorpcji dane jest zatem następująco:

$$p = kTt^{-1}\frac{j_g}{j_a}\exp\left(-\frac{E^0}{kT}\right)\frac{N}{A_f}(1-\gamma)^2\exp\left[-N(1-\gamma)\left(\frac{\partial \ln A_f}{\partial N}\right)_{T,A}\right] \qquad (29)$$

Porównując właściwości równań, odpowiednio, (23) i (29), stwierdzamy, że w obu przypadkach stopień asocjacji dąży do zera, gdy K_2' i/lub $N/A_f \to 0$, natomiast dla K_2' i/lub $N/A_f \to \infty$, równania (23) i (29) dają, odpowiednio, $\gamma = 1/2$ i $\gamma = 1$. Wobec przyjętego w obu przypadkach fizycznego obrazu warstwy adsorpcyjnej, rezultat ten można, z pewnością, uznać za przesłankę niesprzeczności formalnej strony rozwiązań (23) i (29).

DWUWYMIAROWA KONDENSACJA WARSTWY ADSORPCYJNEJ

Wyprowadzone powyżej wyrażenia (23) i (29) zawierają, między innymi, efektywną powierzchnię adsorbentu, A_f, której konkretna postać zależy od przyjętego modelu warstwy adsorpcyjnej. Każde z tych wyrażeń reprezentuje więc rodzinę równań adsorpcji gromadzącą elementy różniące się pomiędzy sobą formą tej zmiennej. Na potrzeby niniejszej pracy

wykorzystamy, przykładowo, dwuwymiarowy analog równania van der Waalsa, gdzie $A^* = A - Nb_0$, a drugi współczynnik wirialny płynu sztywnych dysków, b_0, reprezentuje powierzchnię blokowaną efektywnie przez zaadsorbowaną molekułę. Po scałkowaniu, zgodnie z równaniem (11), otrzymamy: $A_f = A\text{-}Nb_0$, a więc wyrażenie identyczne z A^* (należy tu jednak podkreślić, że taka identyczność nie jest, w ogólności, regułą, lecz stanowi wyjątek).

W celu wyeliminowania z dyskutowanych równań wielkości ekstensywnych, A oraz N, wprowadzimy do opisu bezwymiarowy stopień pokrycia powierzchni, θ, o wartościach z przedziału (0.1). Prosta definicja tej zmiennej: $\theta = (Nb_0/A)$, daje równocześnie

$$K_2' \frac{N}{A_f} = K^{as} \frac{\theta}{1-\theta} \qquad (30)$$

oraz

$$K_H = \left(kT \frac{t^{-1}}{b_0} \frac{j_g}{j_a}\right)^{-1} \exp\left(-\frac{E^0}{kT}\right) \qquad (31)$$

Stałe izotermiczne K^{as} oraz K_H będziemy nazywać, odpowiednio, stałą asocjacji oraz stałą Henry'ego.

Dzięki powyższym podstawieniom możemy równania adsorpcji oraz odpowiadające im wzory na stopień asocjacji zapisać następująco:

dla dimeryzacji

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)}(1-2\gamma)\exp\left[(1-\gamma)\frac{\theta}{1-\theta}\right] \qquad (32)$$

oraz

$$\gamma = \frac{4K^{as}\frac{\theta}{1-\theta}}{\left(\sqrt{8K^{as}\frac{\theta}{1-\theta}+1}+1\right)^2} \qquad (33)$$

dla nieograniczonej krotności asocjatów.

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)}(1-\gamma)^2\exp\left[(1-\gamma)\frac{\theta}{1-\theta}\right] \qquad (34)$$

oraz

$$\gamma = \frac{4K^{as}\frac{\theta}{1-\theta}}{\left(\sqrt{4K^{as}\frac{\theta}{1-\theta}+1}+1\right)^2} \qquad (35)$$

Poddajmy obecnie zależności (32) i (34), wraz z towarzyszącymi im wyrażeniami (33) i (35), analizie pod kątem możliwości wystąpienia na izotermie adsorpcji punktu krytycznego, w którym zerują się zarówno pierwsza jak i druga pochodna ciśnienia adsorptywu względem stopnia zapełnienia powierzchni adsorbentu. Izoterma zawierająca taki punkt (izoterma krytyczna) dzieli, jak wiadomo, przestrzeń opisu równowagi adsorpcyjnej na obszar podkrytyczny, dopuszczający równowagę ciecz-gaz (obie fazy są w naszym przypadku dwuwymiarowe) oraz nadkrytyczny, wykluczający dwuwymiarową kondensację adsorbatu. Celem uzyskania krytycznych wartości stałej asocjacji, K_c^{as} oraz stopnia zapełnienia, θ_c, należy więc rozwiązać układ równań: $\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_T = 0$ oraz $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}\right)_T = 0$. Ponieważ $\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_T = p\left(\frac{\partial \ln p}{\partial \theta}\right)_T$, zatem równoważny, a ze względu na postać naszych równań wygodniejszy, układ ma postać:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \ln p}{\partial \theta}\right)_T = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 \ln p}{\partial \theta^2}\right)_T = 0 \end{cases} \qquad (36)$$

Niestety rezultat przeprowadzonej analizy jest negatywny zarówno dla równania (23) jak i (29). W obu przypadkach nie istnieje bowiem skończona wartość K^{as} będąca rozwiązaniem układu (36). Wynik ten nie powinien, w zasadzie, zaskakiwać, ponieważ proponowany model zakłada, jak dotąd, tworzenie wyłącznie liniowych asocjatów adsorbat-adsorbat. Jest on zatem pewnego rodzaju analogiem modelu Isinga [5], który jednoznacznie wyklucza możliwość kondensacji w układzie jednowymiarowym, ale dopuszcza ten efekt w wielu wymiarach. Z tego punktu widzenia niepowodzenie naszej analizy w odniesieniu do równań (23) i (29) może być, paradoksalnie, przesłanką pozytywną bo wskazującą na właściwy kierunek uogólnienia naszego opisu zakładający tworzenie asocjatów rozgałęzionych. Oczywiście, z dalszej analizy należy przy tym wykluczyć przypadek dimeryzacji, gdyż tu rozróżnienie pomiędzy liniowością i nieliniowością traci sens.

Koncepcję "wielowymiarowej" asocjacji adsorbat- adsorbat rozpocznijmy od raczej niekontrowersyjnego stwierdzenia, że molekuła adsorbatu może, czy to ze względu na strukturę przestrzenną, czy też dzięki obecności określonych grup funkcyjnych, posiadać centra sprzyjające oddziaływaniom specyficznym z innymi molekułami. W układzie jednoskładnikowym, gdzie molekuły są identyczne, liczba takich centrów, z, może być więc uważana za parametr charakterystyczny dla danego adsorbatu. Z takiego punktu widzenia rozwiązania (23) oraz (29) należy zatem traktować jako przykłady, dla których z wynosi, odpowiednio, 1 oraz 2, czyli dokładnie tyle, ile wykładnik potęgi w przedeksponencjalnych czynnikach $(1\text{-}2\gamma)$ oraz $(1\text{-}\gamma)^2$. Należy przy tym zauważyć, że każdy z tych czynników, zmieniający się w przedziale (0.1), wyraża prawdopodobieństwo tego, że wybrana losowo molekuła jest "asocjatem" o krotności i=1, czyli po prostu pojedynczą molekułą adsorbatu. Prawdopodobieństwo to

$$\gamma = \frac{4K^{as}\frac{\theta}{1-\theta}}{\left(\sqrt{8K^{as}\frac{\theta}{1-\theta}+1}+1\right)^2} \qquad (33)$$

jest bowiem równe 1 dla γ=0, natomiast równe, odpowiednio, 1/2 oraz 1 dla całkowicie zasocjowanej warstwy adsorpcyjnej. Istotne z naszego punktu widzenia jest i to, że podeksponencjalny czynnik (1-γ) występuje w potędze pierwszej niezależnie od wartości z. Na podstawie powyższych konstatacji stawiamy postulat, że zaobserwowane prawidłowości obowiązują dla dowolnej wartości liczby z.

Zgodnie z tym postulatem równanie adsorpcji dla nieograniczonej krotności asocjatów adsorbat-adsorbat przedstawimy następująco:

$$p = \frac{\theta}{K_H(1-\theta)}(1-\gamma)^z \exp\left[(1-\gamma)\frac{\theta}{1-\theta}\right] \qquad (37)$$

Powyższą formułę poddajmy obecnie analizie ze względu na punkt krytyczny dwuwymiarowej kondensacji warstwy adsorpcyjnej. Wykażemy przy tym, że dokładne rozwiązanie zagadnienia jest możliwe bez konieczności żmudnego, i pozbawionego pewności powodzenia, rozwiązywania układu równań (36). Proponujemy w zamian metodę alternatywną opartą na jednokrotnym różniczkowaniu logarytmu ciśnienia względem powierzchni adsorbentu. Wykonanie odpowiednich przekształceń prowadzi do równania rozwiązującego w postaci:

$$(z-2)^2 K^{as}\theta^2 - (z-2)[(z-2)K^{as}+1]\theta + z - 1 = 0 \qquad (38)$$

Równanie to, jak każde równanie kwadratowe ma dwa rozwiązania, ale ponieważ punkt krytyczny jest tylko jeden, więc żądamy, by jego wyróżnik był równy zero, co gwarantuje rozwiązanie w postaci pierwiastka podwójnego.

Mamy zatem

$$(z-2)^2 K^{as2} - 2zK^{as} + 1 = 0 \qquad (39)$$

co dla każdego z daje :

$$K_c^{as} = \frac{z+2\sqrt{z-1}}{(z-2)^2} \qquad (40)$$

Podstawienie rozwiązania (40) do równania (38) określa krytyczną wartość stopnia zapełnienia, θ_c, w postaci:

$$\theta_c = \frac{z-1+\sqrt{z-1}}{z+2\sqrt{z-1}} \qquad (41)$$

Równania (40) i (41) dostarczają odpowiedzi na pytanie o możliwość dwuwymiarowej kondensacji warstwy adsorpcyjnej przy braku innych, poza asocjacją, oddziaływań pomiędzy molekułami adsorbatu. Odpowiedź ta jest warunkowa; sama tylko asocjacja adsorbat-adsorbat może prowadzić do omawianego przejścia fazowego, jeżeli z>2, co oznacza rozgałęziony charakter asocjatów. Dla asocatów wyłącznie liniowych (z=2) mamy wprawdzie, zgodnie z równaniem (41) θ_c =1/2, ale odpowiadająca tej wartości stała asocjacji, K_c^{as}, jest, jak wynika z równania (40), nieskończona.

Z obu ostatnich równań wynika też relacja współzależności pomiędzy K_c^{as} i θ_c, której postać

$$K_c^{as}\theta_c = \frac{z-1+\sqrt{z-1}}{(z-2)^2} \qquad (42)$$

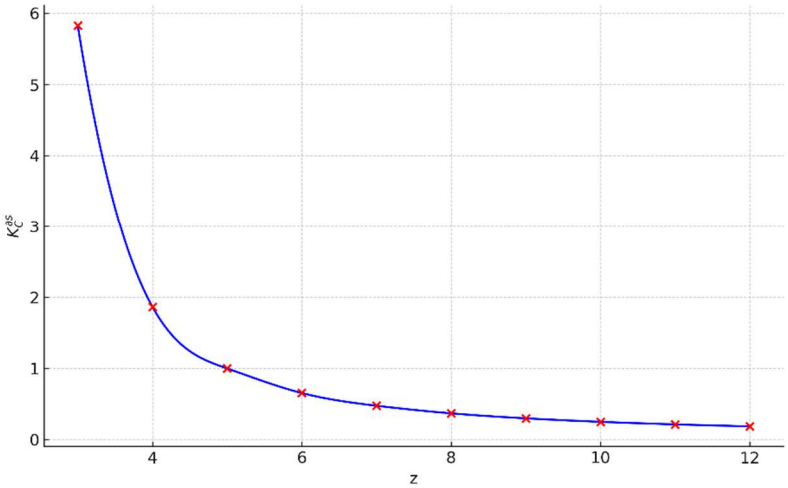
Pozwala, dla każdego z>2, obliczyć wartość jednego z parametrów krytycznych pod warunkiem znajomości drugiego. W Tabeli 1. zestawiono wyniki obliczeń wartości K_c^{as}, θ_c oraz ich iloczynu w zależności od liczby z. Rozwiązania dokładne (dla z=2, 5 i 10) podano w postaci wymiernej (ułamkowej), natomiast pozostałe – z dokładnością do pięciu cyfr znaczących. Wybór przedziału wartości liczby z ma z pewnością charakter arbitralny i dla z>6, być może, w małym stopniu odpowiada realności zjawiska, ale za to wyraźniej oddaje właściwości odpowiednich funkcji.

Tab. 1

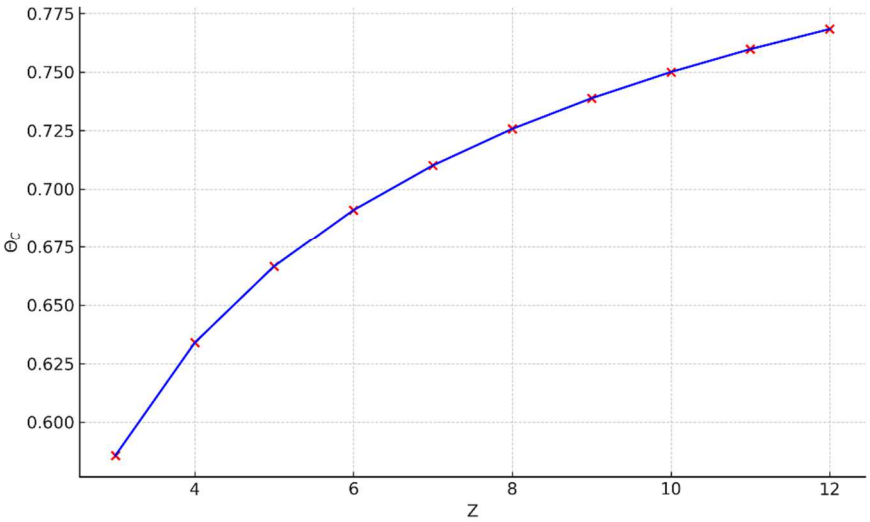
Wartości K_c^{as}. θ_c oraz ich iloczynu w zależności od liczby z.

z	K_C^{as}	Θ_C	$\Theta_C * K_C^{as}$
2	∞	1/2	∞
3	5.8284	0.58579	3.4142
4	1.8660	0.63397	1.1829
5	1	2/3	2/3
6	0.65451	0.69098	0.45225
7	0.47596	0.71010	0.33798
8	0.36921	0.72571	0.26794
9	0.29912	0.73880	0.22099
10	1/4	3/16	0.04687
11	0.21388	0.75975	0.16250
12	0.18633	0.76834	0.14316

Ilustracją wyników zawartych w Tabeli 1. są Rysunki 1 i 2. prezentują one zależności, odpowiednio, K_c^{as} oraz θ_c od z. Linie ciągłe oddają tu jedynie charakter odpowiednich funkcji, natomiast umieszczone na nich punkty podkreślają dyskretną zmienność liczby z.



Rys.1 Wykres funkcji K_c^{as} w zależności od wartości liczby z.



Rys. 2 Wykres funkcji θ_c w zależności od wartości liczby z.

WNIOSKI

1) Zastosowany w niniejszej pracy formalizm zespołu kanonicznego okazał się skuteczny dla sformułowania opisu równowagi adsorpcyjnej przy założeniu, że liniowa asocjacja molekuł jest jedynym rodzajem oddziaływań przyciągających w mobilnej monowarstwie na homogenicznej powierzchni stałego adsorbentu.
2) Analiza (ze względu na możliwość dwuwymiarowej kondensacji adsorbatu) otrzymanego w pierwszym kroku równania adsorpcji, daje wynik negatywny potwierdzając analogię liniowej asocjacji do jednowymiarowego modelu Isinga.
3) Uogólnienie modelu zakładające rozgałęzioną postać asocjatów adsorbat-adsorbat prowadzi, wraz z postulatem odnośnie do prawdopodobieństwa występowania molekuł niezasocjowanych, do nowego równania adsorpcji uwzględniającego liczbę posiadanych przez molekułę adsorbatu centrów sprzyjających asocjacji. Z tego punktu widzenia, poprzednie równanie adsorpcji okazuje się przypadkiem szczególnym dla z=2.
4) Powtórna analiza ze względu na punkt krytyczny kondensacji adsorbatu daje rezultat warunkowo pozytywny dowodząc, że przedmiotowa kondensacja jest możliwa nawet przy braku oddziaływań innych niż asocjacja, pod warunkiem, że liczba z jest większa niż 2. Równocześnie krytyczna wartość stałej asocjacji oraz stopnia zapełniania powierzchni adsorbentu są jednoznacznymi funkcjami z, przy czym, teoretycznie, w przedziale $2 \leq z < \infty$, pierwsza z nich maleje od nieskończoności do zera, natomiast druga rośnie od wartości 1/2 do 1.

BIBLIOGRAFIA

1) Garbacz J.K., Kozakiewicz M.: The equivalence of quasi-chemical and statistical description of adsorbate molecule association in a localised adsorption monolayer on a homogeneous solid;
2) Surface, PHR 4(65)2018;
3) Garbacz, J.K., About Adsorbate-Adsorbate Association on Homogeneous Adsorbent Surfaces. Journal of Colloid and Interface Science, 1975. 51(2): p. 352-353;
4) Fowler, R. and E.A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics. 1939: Cambridge University Press;
5) Berezin, G.I. and A.V. Kiselev, Adsorbate-Adsorbate Association on a Homogenous Surface of a Nonspecific Adsorbent .1. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. 38(1): p. 227;
6) Huang, K., Statistical mechanics. 1963, New York: Wiley;
7) Stecki J., Termodynamika statystyczna. 1971, Warszawa: PWN.

Jerzy K. Garbacz
Kujawska Szkoła Wyższa we Włocławku
plac Wolności 1, 87-800 Włocławek