

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XXXI/XXXII, 19

SECTIO AA

1976/1977

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Teoretycznej

Kierownik: doc. dr hab. Władysław Rudziński

Władysław RUDZIŃSKI, Jolanta NARKIEWICZ,
Mieczysław JARONIEC

Adsorpcja na powierzchniach heterogenicznych. Metody ilościowej oceny rozkładu energii adsorpcji na powierzchni adsorbentów rzeczywistych

Адсорбция на неоднородных поверхностях. Методы количественной оценки распределения энергии адсорбции на поверхности реальных адсорбентов

Adsorption on Heterogeneous Surfaces. Quantitative Estimation of the Distribution of Adsorption Energy on Real Surfaces

Do ilościowej charakterystyki energetycznej heterogeniczności powierzchni adsorbentu przyjęto w teorii adsorpcji tzw. różniczkowy rozkład energii adsorpcji. Rozkład ten oznaczany zwykle przez $\chi(\varepsilon)$ definiuje się jako $\frac{\partial \omega}{\partial \varepsilon}$, gdzie ω jest ilością centrów adsorpcyjnych na powierzchni adsorbentu. Z matematycznego punktu widzenia wyznaczanie funkcji rozkładu $\chi(\varepsilon)$ sprowadza się do rozwiązania równania całkowego, definiującego izotermę globalną $\Theta_t(p)$ na płaszczyźnie heterogenicznych powierzchniach [1],

$$\Theta_t(p) = N_t(p) / N_m = \int_{\Omega} \Theta_l(p, \varepsilon) \chi(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1)$$

W powyższym równaniu $\Theta_l(p, \varepsilon)$ jest izotermą lokalną, wyrażoną w jednostkach względnego pokrycia, $N_t(p)$ jest ilością adsorbentu w fazie powierzchniowej, N_m jest pojemnością monowarstwy, natomiast Ω jest obszarem możliwych zmian energii adsorpcji ε . Dalej przez $\chi(\varepsilon)$ będziemy rozumieć funkcję normalizowalną do jedności:

$$\int_{\Omega} \chi(\varepsilon) d\varepsilon = 1.$$

W poprzedniej pracy [1] dyskutowano analityczne rozwiązanie równania (1) ze względu na izotermę globalną $\Theta_t(p)$ lub funkcję rozkładu energii $\chi(\epsilon)$, przy założonych *a priori* analitycznych wyrażeniach dla dwu pozostałych funkcji występujących w równaniu (1). Pierwszymi fundamentalnymi pracami na ten temat są prace Sipsa [2, 3], sprowadzające problem wyznaczania funkcji $\chi(\epsilon)$ do wyliczenia odwrotnej transformaty Stieltjesa. Istotny postęp w zakresie wyliczania funkcji $\chi(\epsilon)$ z danych eksperymentalnych nastąpił dopiero w kilkanaście lat po ukazaniu się prac Sipsa, kiedy to pojawiło się szereg nowych, numerycznych metod wyznaczania rozkładu energii adsorpcji.

Celem tej pracy jest krytyczna dyskusja numerycznych metod wyznaczania funkcji $\chi(\epsilon)$ z eksperymentalnych izoterm adsorpcji. Jest to problem obecnie szczególnie interesujący, biorąc pod uwagę szerokie wykorzystanie elektronicznych maszyn cyfrowych we współczesnych badaniach naukowych. Dyskutowane poniżej metody numeryczne mają charakter ogólny i mogą być użyteczne do wyznaczania wielu wielkości fizykochemicznych, takich jak: nadmiar powierzchniowy w adsorpcji z roztworów [4], izotermy adsorpcji z mieszanin gazowych [5, 6], kinetyczna izoterma adsorpcji na heterogenicznych powierzchniach [7], drugi współczynnik wirialny dla heterogenicznych powierzchni [7], pole powierzchni i porowatość ciał stałych [8], globalna objętość retencji [9], emisja elektronów z powierzchni metali [10], funkcja rozkładu energii w biomolekułach [11], funkcja rozkładu czasu relaksacji charakteryzująca zachowanie elektryczne dielektryków [12] oraz rozkład odległości donor-akceptor [13]. Ponadto wspomniane metody okazują się pomocne w dyskusji efektów cieplnych promieniowania [14], reakcji antygen—antyciało [15], radiograficznej lokalizacji raka [16] oraz w radiometrycznych pomiarach składu atmosfery [17]. Do opisu wymienionych zjawisk stosuje się wyrażenia analogiczne do równania (1). W dalszej części pracy ograniczymy się do przedstawienia najważniejszych metod wyznaczania funkcji rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$, znajdujących szerokie zastosowanie do ilościowej charakterystyki układów adsorpcyjnych.

METODA ADAMSONA

Metoda Adamsona [18] sukcesywnych graficznych lub ogólniej — numerycznych aproksymacji jest dalszym rozwinięciem idei przybliżenia kondensacyjnego, wprowadzonej przez Rogińskiego [19]. Rozważania prowadzone są tu w terminach całkowitego rozkładu energii $X(\epsilon)$ określonego równaniem:

$$\chi(\epsilon) = \frac{\partial X(\epsilon)}{\partial \epsilon} \quad (2)$$

Podstawowe całkowite równanie (1) dla globalnego efektu adsorpcji na powierzchni heterogenicznej można zapisać w następującej, równoważnej formie:

$$\Theta_t(p) = \int_0^1 \Theta_L(\rho, \varepsilon) dX \quad (3)$$

Jako pierwsze przybliżenie dla funkcji $X(\varepsilon)$ przyjmuje się funkcję otrzymaną w metodzie przybliżenia kondensacyjnego. Procedura otrzymywania dalszych przybliżeń jest zbliżona do metody Berenyi [20] określania krzywych charakterystycznych w teorii potencjału.

Przyjęcie określonej izotermi lokalnej pozwala przedstawić Θ_L jako funkcję ε dla każdej zadanej wartości ciśnienia. Pierwsze przybliżenie $X^{(1)}$ znajduje się z eksperymentalnej izotermi adsorpcji Θ_L . Dalej, wykorzystując krzywe $X^{(1)}-\varepsilon$ i $\Theta_L-\varepsilon$, sporządza się dodatkową krzywą zależności Θ_L względem odpowiadającej jej wartości $X^{(1)}$. Pole powierzchni pod tą krzywą daje obliczoną wartość Θ_L (oznaczymy: Θ_L^{obl}) odpowiadającą zadanej wartości ciśnienia p . Postępowanie to powtarza się dla wszystkich przyjętych wartości ciśnienia. Wartości Θ_L^{obl} są w najogólniejszym przypadku dość różne od wartości eksperymentalnych Θ_L^{eks} . Dla każdej wartości p drugie przybliżenie funkcji $X(\varepsilon)$ oblicza się z następującej zależności:

$$X^{(2)}(\varepsilon) = X^{(1)}(\varepsilon) \cdot \frac{\Theta_L^{eks}}{\Theta_L^{obl}} \quad (4)$$

W celu znalezienia trzeciego przybliżenia $X^{(3)}$ powtarza się powyższą procedurę, używając wykresu funkcji $X^{(2)}$ względem energii ε .

Szczegóły metody Adama sona zmieniają się znacznie, gdy zmienia się równanie opisujące adsorpcję lokalną. Użycie każdej nowej izotermi lokalnej jest w tej metodzie zabiegiem przeważnie trudnym.

Najprostszym przykładem ilustrującym metodę Adama sona jest prawdopodobnie przypadek lokalnej izotermi Langmuira:

$$\Theta_L(\rho, \varepsilon) = a\rho / (1 + a\rho) \quad (5)$$

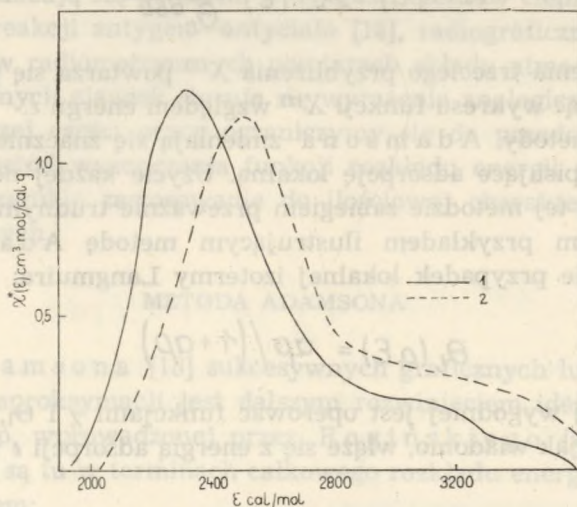
W metodzie tej wygodniej jest operować funkcjami χ i Θ_L , zależnymi od stałej a , która, jak wiadomo, wiąże się z energią adsorpcji ε w następujący sposób:

$$a = (1/K) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{RT}\right) \quad (6)$$

W równaniu (6) K jest stałą temperaturowo zależną, związaną z molekularną funkcją rozdziału molekuł warstwy pierwszej [1].

To „langmuirowskie” wydanie metody *Adamsa* sprawdzono, obliczając $\chi(\epsilon)$ dla różnych układów adsorpcyjnych. Do obliczeń wykorzystano między innymi dane *Joynera* i *Emmetta* [21] dla układu azot—Graphon w temp. 78°K. Z otrzymanego rozkładu energii wynika, że powierzchnia tego adsorbentu jest prawie homogeniczna. Porównanie całkowitego rozkładu energii $X(\epsilon)$ z rozkładem otrzymanym z pomiarów kalorymetrycznych wykazuje zadowalającą zgodność obu tych rezultatów.

W dalszych badaniach *Adams* i współprac. zmodyfikowali metodę sukcesywnych aproksymacji tak, by można było w niej użyć równanie *Fowlera-Guggenheima* [22, 23] lub *BET* [24] w charakterze izotermi lokalnej. Aby sprawdzić poprawność swojej zmodyfikowanej metody w przypadku równania *BET*, *Adams* i współprac. [22] wykonali obliczenia funkcji rozkładu energii $\chi(\epsilon)$ dla danych adsorpcyjnych *Draina* i *Morrisona* [25] opisujących adsorpcję argonu na rutylu w temp. 85°K. *Drain* i *Morrison*, wykorzystując dane kalorymetryczne, określili funkcję $\chi(\epsilon)$ dla tego układu. Przy pomocy przybliżenia kondensacyjnego znaleźli funkcję $\chi(\epsilon)$ dla szeregu temperatur, a następnie ekstrapolowali swoje wyniki do temperatury zera bezwzględnego. Porównanie wyników *Adamsa* i współprac. [22] z rozkładem energii znalezionym przez *Draina* i *Morrisona* [25] pokazuje, że obie krzywe rozkładu energii są raczej podobne, chociaż funkcja *Adamsa* i współprac. jest przesunięta na skali energii (patrz ryc. 1). Według tych ostat-



Ryc. 1. Funkcje rozkładu energii adsorpcji dla argonu na rutylu w temp. 85°K; 1 — funkcja $\chi^*(\epsilon)$ wyznaczona przez *Dormanta* i *Adamsa* [24], 2 — funkcja *Draina* i *Morrisona* [25]

nich, najbardziej prawdopodobnego wytłumaczenia tego faktu należy doszukiwać się w dowolnym założeniu teorii BET, że ciepło adsorpcji w drugiej warstwie adsorpcyjnej jest równe ciepłu parowania. Innym możliwym źródłem tego przesunięcia może być wybór BET-owskiej stałej $c(\epsilon)$. Rozkłady wykazujące znacznie lepszą zgodność z rezultatami Draina i Morrisona można otrzymać przyjmując, że ciepło adsorpcji w drugiej warstwie jest o 150 cal/mol większe niż energia parowania, lub też zakładając, że przedeksponencjalny faktor we wzorze na stałą $c(\epsilon)$ jest nieznacznie większy od jedności.

Metoda A d a m s o n a jest pierwszą, szeroko akceptowaną, numeryczną metodą obliczania funkcji rozkładu energii adsorpcji $\chi(\epsilon)$ z tabelarycznych danych eksperymentalnych [22, 24, 26]. W zasadzie metoda ta pozwala na użycie dowolnej funkcji w charakterze izotermi lokalnej, chociaż przejście od jednej izotermi lokalnej do innej nie jest procedurą prostą ze względu na konieczność znalezienia funkcji skokowej, aproksymującej jak najlepiej użytą izotermę lokalną.

METODA VAN DONGENA

Metoda ta polega na przybliżaniu funkcji rozkładu energii $\chi(\epsilon)$ wykładniczym wielomianem postaci [27]

$$\chi(\epsilon) = \exp \left(\sum_{i=0}^m b_i \epsilon^i \right) \quad (7)$$

W wielomianie tym występuje m parametrów: $b_1, \dots, b_m$, umożliwiających jak najlepsze dopasowanie go do rzeczywistej funkcji $\chi(\epsilon)$. Wybór przez Van Dongena właśnie takiej analitycznej aproksymacji był raczej intuicyjny. Okazuje się jednak, że ma on racjonalne, teoretyczne podstawy. Przyjmijmy wykładniczo-logarytmiczne rozwinięcie dla funkcji $\Theta_t(p)$, postulowane przez H e e r a [28],

$$N_t(p) = \exp \left[\sum_{j=0}^m B_j \left(RT \ln \frac{p}{p_m} \right)^j \right] \quad (8)$$

gdzie B_j są współczynnikami rozwinięcia, a p_m jest ciśnieniem charakterystycznym. Zgodnie z metodą przybliżenia kondensacyjnego takiej postaci analitycznej dla globalnej izotermi adsorpcji Θ_t odpowiada następująca funkcja rozkładu [29, 30]:

$$\chi^*(\epsilon) = \left[\sum_{j=1}^m j \cdot B_j (\epsilon_m - \epsilon)^{j-1} \right] \exp \left[\sum_{j=0}^m B_j (\epsilon_m - \epsilon)^j \right] \quad (9)$$

gdzie

$$\varepsilon_m = RT \ln \frac{K}{\rho_m} \quad \text{oraz} \quad \chi^*(\varepsilon) = \chi(\varepsilon) \cdot N_m \quad (10)$$

Można zauważyć, że przybliżenie Van Dongena jest uproszczoną formą zupełnie ogólnego, analitycznego wyrażenia na funkcję $\chi(\varepsilon)$.

W numerycznej metodzie Van Dongena przyjmuje się, że granice całkowania w równaniu (1) są skończone. Jeśli p_α i p_β są odpowiednio dolną i górną granicą przedziału ciśnień, to ε_α i ε_β (granice całkowania w równaniu (1)) określamy korzystając z metody przybliżenia kondensacyjnego. W celu obliczenia parametrów b_i Van Dongen posłużył się metodą najmniejszych kwadratów. Wyliczenia iteracyjne wymagają znajomości ciągu startowych wartości współczynników b_i . Dla ich określenia Van Dongen zaproponował dwa różne, praktyczne sposoby postępowania.

W pierwszym z nich punktem wyjściowym obliczeń jest stały rozkład energii adsorpcji, a więc $b_0^{(1)}$ jest równe $\ln[N_m(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta)]$, a wszystkie wyższe współczynniki są równe zeru. Druga procedura jest bardziej efektywna. Jako pierwsze przybliżenie funkcji $\chi(\varepsilon)$ przyjmuje się tu kondensacyjną funkcję rozkładu. Przybliżenie pierwszego rzędu dla współczynników b_i znajduje się przez numeryczną aproksymację krzywej kondensacyjnej wielomianem (7). Iteracyjna metoda Van Dongena daje szybko zbieżne rozwiązanie pod warunkiem, że:

- 1) granice całkowania wybrane są zgodnie z badanym przedziałem ciśnień,
- 2) stopień wielomianu aproksymującego jest nie większy niż 6,
- 3) liczba punktów eksperymentalnych jest większa niż 30,
- 4) punkty te odczytuje się z wyrównanej postaci izotermy.

W charakterze izotermy lokalnej Van Dongen użył poliwarstwowej izotermy Broekhoffa [31], będącej uogólnieniem monowarstwowej izotermy Hilla-de Boera. W modelu adsorpcji, w oparciu o który wprowadzono równanie Broekhoffa, przyjmuje się, że faza zaadsorbowana składa się z szeregu oddzielnych warstw [32]. Molekuły zaadsorbowane w każdej z tych warstw zachowują się jak dwuwymiarowy gaz Van der Waalsa. Model ten uwzględnia wzajemne oddziaływania między molekułami adsorbatu oraz zanikanie potencjału adsorpcyjnego wraz ze wzrostem odległości od powierzchni. Jeśli chodzi o odległości między poszczególnymi warstwami, to przyjmuje się, że są one jednakowe i równają się odległości pierwszej warstwy adsorpcyjnej od powierzchni. Ostatnią odległość ocenia się zwykle jako średnicę zderzenia molekuł adsorbatu. Van Dongen wprowadził do tego modelu jeszcze jedno uproszczenie zakładając, że częstość

wibracji w kierunku prostopadłym do powierzchni jest dla wszystkich warstw taka sama i nie zależy od stopnia pokrycia powierzchni. W ilustracyjnych obliczeniach numerycznych Van Dongen wykorzystał dane eksperymentalne opisujące układy azot—aerosil i krypton—aerosil w temp. 77,4°K, oraz azot—aeroal i krypton—aeroal w temp. 77,4°K. Funkcje rozkładu energii otrzymane dla dwóch ostatnich układów zmierzają do nieskończoności, gdy ε dąży do zera. Wynik taki nie posiada oczywiście sensu fizycznego. Wydaje się, że w niektórych przypadkach sama funkcja (7) może być przyczyną otrzymywania takich kłopotliwych rozkładów. Aproksymacja rzeczywistej funkcji $\chi(\varepsilon)$ wielomianem (7) nie jest efektywna, gdy $\chi(\varepsilon)$ składa się z wielu dobrze oddzielonych pików. Z tego punktu widzenia metoda Van Dongena powinna być użyteczna, gdy $\chi(\varepsilon)$ posiada szereg blisko siebie leżących pików energetycznych.

W tym miejscu należy wspomnieć o metodzie numerycznej Rossa i współprac. [33], dotyczącej charakterystyki adsorbentów wykazujących gaussowski rozkład energii, tj. równanie (7) dla $b_1 \neq 2 = 0$. Powyższa metoda jest doskonale opracowana w monografii Rossa i Oliviera [33].

UOGÓLNIIONA METODA TRANSFORMATY STIELTJESA

Ostatnio opracowano dwie nowe, numeryczne metody obliczania $\chi(\varepsilon)$ z danych eksperymentalnych, które można określić jako uogólnienie metody odwracania transformaty Stieltjesa. Autorami pierwszej z nich są Rudziński i współprac. [34, 35]. Rozważali oni najogólniejszy przypadek modelu BET, gdy na powierzchni adsorbentu tworzy się skończona liczba (n) warstw adsorpcyjnych. Równanie izotermy ma w tym przypadku następującą postać:

$$\theta_i(x, \varepsilon) = \frac{\partial \ln y}{\partial \ln x} \cdot \frac{c(\varepsilon) \cdot y}{1 + c(\varepsilon) \cdot y} \quad (11)$$

gdzie:

$$x = p/p_s \quad \text{oraz} \quad y = \sum_{j=1}^n x^j \quad (12)$$

W powyższych równaniach p_s jest ciśnieniem pary nasyconej, natomiast n oznacza liczbę tworzących się warstw adsorpcyjnych. Zasadniczym etapem metody Rudzińskiego jest aproksymowanie eksperymentalnych danych adsorpcji następującym wyrażeniem:

$$Q_t(x) \cdot \frac{\partial \ln x}{\partial \ln y} = \sum_{k=1}^m D_k y^{\frac{1}{k+L}} \quad (13)$$

gdzie l jest pewną liczbą całkowitą. Obliczona z odwrócenia transformaty Stieltjesa funkcja $\chi(\varepsilon)$ dana jest wyrażeniem:

$$\chi(\varepsilon) = \frac{1}{\pi RT} \sum_{k=1}^m D_k \cdot (\tilde{c})^{\frac{1}{k+L}} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{k+L}\right) \cdot \exp\left[\frac{-\varepsilon}{RT(k+L)}\right], \quad (14)$$

gdzie

$$c = \frac{1}{\tilde{c}} \exp\left(\frac{\varepsilon}{RT}\right)$$

Można zauważyć, że:

$$\lim_{x \rightarrow 0} y = x \quad (15)$$

Zatem metoda Rudzińskiego polega na aproksymowaniu eksperymentalnej izotermy szeregiem izoterm Freundlicha. Do ilustracyjnych obliczeń numerycznych wykorzystano dane eksperymentalne dla układu argon—żel krzemionkowy w temp. 78°K otrzymane przez Aristowa i Kisielewa [36]. Występowanie dwóch maksimów na krzywej rozkładu energii związane jest prawdopodobnie z istnieniem różnych rodzajów grup hydroksylowych na powierzchni żelu krzemionkowego.

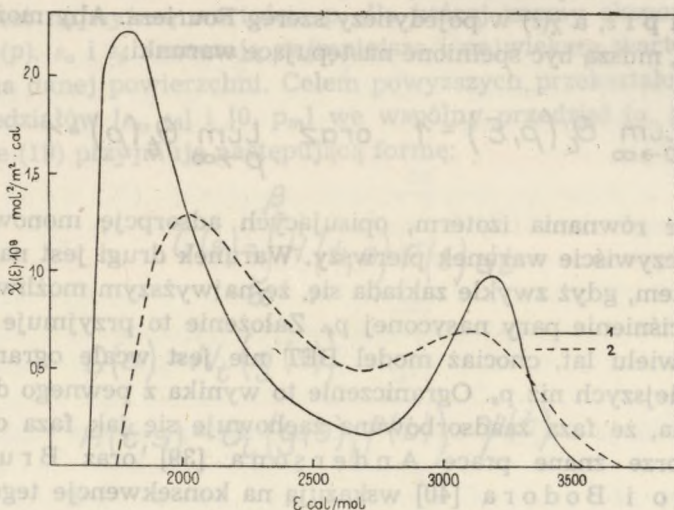
Drugą metodą opracowaną na bazie transformaty Stieltjesa jest metoda Jaronieca [30]. W metodzie tej aproksymuje się izotermę adsorpcji globalnej Θ_t wyrażeniem (8). W obliczeniach praktycznych wykorzystuje się oczywiście pewną sumę częściową zamiast nieskończonego szeregu. Jaroniec ogranicza swoje rozważania jedynie do adsorpcji monowarstwowej, przyjmując do opisu adsorpcji lokalnej równanie Langmuira. Sprowadzając równanie całkowite (1) do transformaty Stieltjesa otrzymuje się funkcję rozkładu energii w następującej postaci:

$$\chi^*(\varepsilon) = \frac{1}{\pi RT} \left\{ \exp \left[\sum_{j=0}^m \binom{j}{0} \cdot B_j' \cdot \left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{RT} \right)^j - \sum_{j=2}^m \binom{j}{2} \cdot \pi^2 \cdot B_j' \cdot \left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{RT} \right)^{j-2} + \dots \right] \cdot \right. \\ \left. \cdot \sin \left[\sum_{j=1}^m \binom{j}{1} \cdot \pi \cdot B_j' \cdot \left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{RT} \right)^{j-1} - \sum_{j=3}^m \binom{j}{3} \cdot \pi^3 \cdot B_j' \cdot \left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{RT} \right)^{j-3} + \dots \right] \right\} \quad (16)$$

gdzie:

$$B_j' = B_j \cdot (RT)^j \quad (17)$$

W ilustracyjnych obliczeniach numerycznych Jaroniec wykorzystał dane eksperymentalne Aristowa i Kisielewa [36] dla układu azot—żel krzemionkowy w temp. 78°K. Funkcja rozkładu $\chi^*(\epsilon)$, charakteryzująca ten układ adsorpcyjny jest przedstawiona na ryc. 2.



Ryc. 2. Funkcje rozkładu energii adsorpcji dla azotu na żelu krzemionkowym w temp. 78°K; 1 — funkcja $\chi^*(\epsilon)$ wyliczona z równania (16), 2 — funkcja obliczona z równania (9)

Porównanie dwóch przedstawionych wyżej numerycznych metod obliczania $\chi(\epsilon)$ sprowadza się praktycznie do porównania sensu aproksymacji (13) i (8). Przybliżenie Jaronca można określić jako uogólnienie równania Dubinina-Raduszkiewicza [29]. Przy dostatecznie niskich wartościach ciśnień wszystkie układy adsorpcyjne powinny spełniać równanie DR, niezależnie od tego, jaki jest ich dokładny rozkład energii. Tak więc aproksymacja (8) będzie nadzwyczaj efektywna, jeżeli będziemy dysponować danymi eksperymentalnymi z obszaru niskich pokryć [37]. Z kolei przy umiarkowanych i średnich ciśnieniach adsorbentu układy adsorpcyjne powinny wykazywać tendencję do zachowywania się zgodnie z równaniem izoterm Freundlicha [37]. W tym przypadku aproksymowanie funkcji $\Theta_t(p)$ szeregiem izoterm Freundlicha będzie skuteczniejsze.

Użycie jednej z dwóch przedstawionych wyżej metod zależy więc od rodzaju danych eksperymentalnych, którymi dysponujemy do obliczania funkcji $\chi(\epsilon)$.

METODA OPARTA NA ROZWIJANIU FUNKCJI PODCAŁKOWEJ W POJEDYNCZY I PODWÓJNY SZEREG FOURIERA

Ostatnio Rudziński i współprac. [38] zaproponowali nową, zupełnie ogólną, numeryczną metodę rozwiązywania równania (1). Metoda ta opiera się na rozwijaniu funkcji $\Theta_i(p, \varepsilon)$ w podwójny szereg Fouriera ze względu na p i ε , a $\chi(\varepsilon)$ w pojedynczy szereg Fouriera. Aby można ją było zastosować, muszą być spełnione następujące warunki:

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \Theta_L(\rho, \varepsilon) = 1 \quad \text{oraz} \quad \lim_{\rho \rightarrow \infty} \Theta_t(\rho) = 1 \quad (18)$$

Analityczne równania izoterm, opisujących adsorpcję monowarstwową, spełniają oczywiście warunek pierwszy. Warunek drugi jest najwyraźniej ograniczeniem, gdyż zwykle zakłada się, że najwyższym możliwym ciśnieniem jest ciśnienie pary nasyconej p_s . Założenie to przyjmuje się tradycyjnie od wielu lat, chociaż model BET nie jest wcale ograniczony do ciśnień mniejszych niż p_s . Ograniczenie to wynika z pewnego dodatkowego założenia, że faza zaadsorbowana zachowuje się jak faza ciekła przy $p = p_s$. Dobrze znane prace Andersona [39] oraz Brunauera, Skalnego i Bodora [40] wskazują na konsekwencje tego błędnego założenia.

Równanie znanych multiwarstwowych izoterm $\Theta_i^M(p, \varepsilon)$, np.: izoterm BET, Jovanovica, można zapisać w postaci iloczynu dwóch funkcji $\Theta_i(p, \varepsilon)$ i $\varphi(p)$. Funkcja $\Theta_i(p, \varepsilon)$ spełnia warunek pierwszy (18), natomiast funkcja $\varphi(p)$ opisuje efekt adsorpcji poliwarstwowej. W tej sytuacji iloraz multiwarstwowej adsorpcji $\Theta_t^M(p)$ przez funkcję $\varphi(p)$ spełnia warunek drugi (18). Zgodnie z powyższymi ustaleniami równanie całkowe (1) będzie miało postać:

$$N_t(\rho) = N_t^M(\rho) / \varphi(\rho) = \int_{\mathcal{B}} \Theta_L(\rho, \varepsilon) \cdot \chi^*(\varepsilon) d\varepsilon \quad (19)$$

Funkcje $N_t(p)$ i $\Theta_i(p, \varepsilon)$ czynią zadość warunkom (18), a więc warunki te nie stanowią żadnego ograniczenia dla tej metody. Rozwiązanie równania całkowego (1) otrzymuje się przez rozwinięcie funkcji podcałkowych w szeregi Fouriera, stosując ortonormalny i zupełny układ funkcji u_i , określonych w przedziale $[\alpha, \beta]$. Z teorii szeregów Fouriera wiadomo, że takie ortonormalne i zupełne układy funkcji istnieją w dowolnym przedziale $[\alpha, \beta]$. Dokonajmy następującego przekształcenia zmiennych:

$$\varepsilon = f(t); \quad t \in [\alpha, \beta] \quad \text{oraz} \quad \rho = g(s); \quad s \in [\alpha, \beta] \quad (20)$$

gdzie $f(t)$ i $g(s)$ są ciągłymi i jednoznacznymi funkcjami określonymi w przedziale $[a, \beta]$ tak, że

$$\begin{aligned} f(a) &= \varepsilon_a; & f(\beta) &= \varepsilon_\beta \\ g(a) &= 0; & g(\beta) &= p_m \end{aligned} \quad (21)$$

gdzie p_m jest najwyższą wartością p , dla której znamy eksperymentalną wartość $\Theta_t(p)$. ε_a i ε_β oznaczają najmniejszą i największą wartość energii adsorpcji na danej powierzchni. Celem powyższych przekształceń jest zamiana przedziałów $[\varepsilon_a, \varepsilon_\beta]$ i $[0, p_m]$ we wspólny przedział $[a, \beta]$. Równanie całkowite (19) przyjmuje następującą formę:

$$G(s) = \int_a^\beta H(t, s) F(t) dt \quad (22)$$

gdzie:

$$G(s) = N_t(g(s)) \quad (23)$$

$$H(t, s) = \Theta_t(g(s), f(t)) \cdot \psi(t) \quad (24)$$

$$F(t) = \chi^*(f(t)) \cdot f'(t) / \psi(t) \quad (25)$$

Z fizycznego znaczenia funkcji $F(t)$ i $G(s)$ wynika, że:

$$F(t) \in L_2[a, \beta] \quad \text{oraz} \quad G(s) \in L_2[a, \beta]$$

Nieznaną funkcję $\varphi(t)$ określona jest tak, aby spełnione były warunki:

$$\int_a^\beta \int_a^\beta H_1(t, s) dt ds < \infty \quad (26)$$

oraz

$$\int_a^\beta \int_a^\beta [H(t, s)]^2 dt ds < \infty \quad (27)$$

Wiadomo, że jeśli $\{u_i(t)\}$ jest pełnym układem ortonormalnych funkcji w przedziale $[a, \beta]$, to iloczyn $\{u_i(t) \cdot u_k(s)\}$ jest pełnym i ortonormalnym układem funkcji w przedziale $[a, \beta] \times [a, \beta]$. Dlatego też uwzględniając warunek (27) $H(t, s)$ można rozwinąć w podwójny szereg Fouriera

$$H(t, s) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} h_{ik} u_i(t) \cdot u_k(s) \quad (28)$$

gdzie h_{ik} są współczynnikami rozwinięcia danymi warunkiem:

$$h_{ik} = \int_{\alpha}^{\beta} \int_{\alpha}^{\beta} H(t, s) \cdot u_i(t) \cdot u_k(s) dt ds \quad (29)$$

Podobnie

$$G(s) = \sum_{k=0}^{\infty} g_k \cdot u_k(s) \quad (30)$$

$$F(t) = \sum_{i=0}^{\infty} f_i \cdot u_i(t) \quad (31)$$

Ponieważ funkcja $G(s)$ jest znana, współczynniki g_k oblicza się z równania:

$$g_k = \int_{\alpha}^{\beta} G(s) \cdot u_k(s) ds \quad (32)$$

Współczynniki f_i traktuje się jako niewiadome. Wstawiając skończone szeregi (28), (30) i (31) do równania (22) i uwzględniając ortonormalność układu funkcji $u_i \cdot u_k$, otrzymujemy:

$$g_k = \sum_{i=0}^M h_{ik} f_i \quad \text{dla } k = 0, 1, 2, \dots, M. \quad (33)$$

Układ ten można łatwo rozwiązać numerycznie. Najpierw jednak należy obliczyć współczynniki g_k i h_{ik} , co stanowi zasadniczy punkt powyższej metody. Zgodnie z równaniami (25) i (31) funkcja rozkładu energii $\chi^{*(\varepsilon)}$ ma postać:

$$\chi_M^*(\varepsilon) = \psi(\bar{f}(\varepsilon)) \cdot [f'(\bar{f}(\varepsilon))]^{-1} \cdot \sum_{i=0}^M f_i \cdot u_i(\bar{f}(\varepsilon)) \quad (34)$$

gdzie $\bar{f}$ jest funkcją odwrotną do funkcji f , natomiast

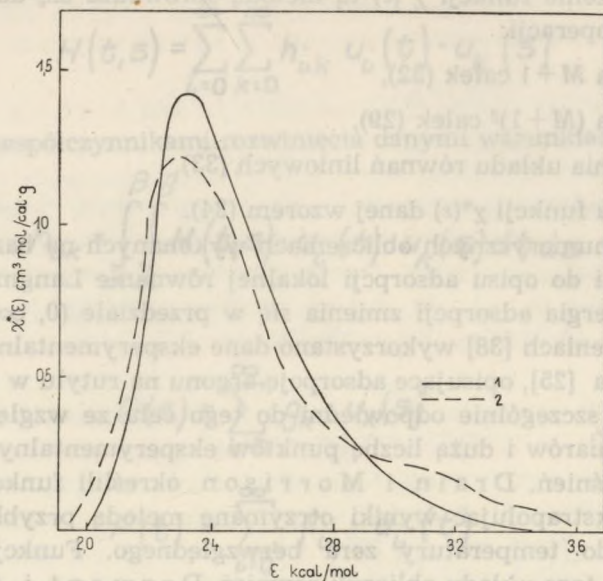
$$\lim_{M \rightarrow \infty} \chi_M^*(\varepsilon) = \chi^*(\varepsilon)$$

Tak więc obliczenie funkcji $\chi^*(\epsilon)$ tą metodą sprowadza się do wykonania następujących operacji:

- 1) obliczenia $M+1$ całek (32),
- 2) obliczenia $(M+1)^2$ całek (29),
- 3) rozwiązywania układu równań liniowych (33),
- 4) obliczenia funkcji $\chi^*(\epsilon)$ danej wzorem (34).

W pierwszych numerycznych obliczeniach wykonanych na bazie tej teorii autorzy przyjęli do opisu adsorpcji lokalnej równanie Langmuira (5) zakładając, że energia adsorpcji zmienia się w przedziale $(0, \infty)$. W numerycznych obliczeniach [38] wykorzystano dane eksperymentalne Draina i Morrisona [25], opisujące adsorpcję argonu na rutylu w temp. 85°K . Układ ten jest szczególnie odpowiedni do tego celu ze względu na dużą dokładność pomiarów i dużą liczbę punktów eksperymentalnych w szerokim zakresie ciśnień. Drain i Morrison określili funkcję $\chi^*(\epsilon)$ dla tego układu, ekstrapolując wyniki otrzymane metodą przybliżenia kondensacyjnego do temperatury zera bezwzględnego. Funkcję rozkładu energii $\chi^*(\epsilon)$ dla tego układu obliczyli również Dormant i Adamson [24], stosując swoją metodę sukcesywnych, graficznych aproksymacji. Ich wyniki zgadzają się dość dobrze z wynikami otrzymanymi wcześniej przez Draina i Morrisona [25]. Ponieważ do opisu adsorpcji lokalnej użyto równania Langmuira, dlatego też punkty eksperymentalne do obliczeń brano z przedziału ciśnień poniżej 56 mm Hg. Przy tej wartości ciśnienia ilość zaadsorbowana jest równa 755 cm^3 . Wartość ta zgadza się z pojemnością monowarstwy otrzymaną metodą BET przy przybliżonym założeniu, że powierzchnia rutylu jest homogeniczna. Funkcja rozkładu energii $\chi^*(\epsilon)$ znaleziona przez Rudzińskiego i współprac. [38] różni się nieco od funkcji rozkładu energii otrzymanej przez Dormanta i Adamsona [24] dla tego samego układu (patrz ryc. 3). Różnice te wynikają stąd, że do opisu adsorpcji lokalnej stosowano w obu przypadkach różne izotermy adsorpcji.

Następna seria obliczeń dotyczyła wpływu przedziału całkowania na obliczaną funkcję $\chi^*(\epsilon)$ [41]. W obliczeniach wykorzystano dane eksperymentalne Payne'a, Singa i Turka [42] dla układu adsorpcyjnego argon—żel krzemionkowy w temp. 77°K . Najniższą wartość energii adsorpcji oszacowano metodą przybliżenia kondensacyjnego, a stałą K znaleziono z formuły Hobsona [43]. Z tak znalezionymi parametrami ϵ_a i K wykonano odpowiednie obliczenia numeryczne $\chi^*(\epsilon)$ dla trzech różnych wartości ϵ_β . Wyniki tych obliczeń sugerują, że górna granica całkowania ϵ_β nie wpływa zasadniczo na kształt obliczonej funkcji $\chi^*(\epsilon)$. Z teoretycznych rozważań Heera [28] wynika, że na bardzo heterogenicznych po-



Ryc. 3. Funkcje rozkładu energii adsorpcji dla argonu na rutyli w temp. 85°K; 1 — funkcja $\chi^*(\epsilon)$ obliczona przy pomocy równania (34), 2 — funkcja Dormanta i Adamsona [24]

wierzchniach, przy bardzo niskich ciśnieniach adsorbentu adsorpcja jest prawie skokowa. Przy umiarkowanie niskich p płaty z najwyższą energią adsorpcji są już wypełnione i dlatego nie wpływają na proces adsorpcji. Inaczej mówiąc, dane adsorpcyjne z obszaru średnich i niezbyt niskich ciśnień nie zależą od wartości maksymalnej energii adsorpcji ϵ_β .

Z drugiej strony należałoby przypuszczać, że najniższa wartość energii adsorpcji ϵ_α będzie miała znaczny wpływ na pomiary adsorpcji przy średnich i niezbyt niskich ciśnieniach. Sokołowski i Jaroniec [41] potwierdzili to przypuszczenie wykonując modelowe obliczenia $\chi^*(\epsilon)$ dla trzech różnych wartości ϵ_α przy ustalonym ϵ_β . Różnice pomiędzy funkcjami $\chi^*(\epsilon)$, znalezionymi dla różnych wartości ϵ_α okazały się wyraźnie widoczne.

Podsumowując, problem wpływu granic całkowania na rezultaty obliczeń $\chi^*(\epsilon)$ powinien być rozważany z uwzględnieniem wszystkich „termodynamicznych warunków”, a więc i badanego przedziału ciśnień i temperatur.

Przedstawione wyżej numeryczne metody obliczania wydają się bardzo użyteczne i stabilne, jeśli chodzi o błędy doświadczalne. Są one również zupełnie ogólne i matematycznie jasne, chociaż wymagają zaawansowanych i pochłaniających dużo czasu obliczeń numerycznych.

Ostatnio Jaroniec i Rudziński [44, 45] zaproponowali uproszczoną wersję tej metody, w której lokalną izotermę adsorpcji rozwija się w pojedynczy szereg Fouriera

$$\Theta_i(p, f(t)) = \sum_{i=0}^{\infty} r_i(p) \cdot u_i(t) \quad (35)$$

Przypuśćmy, że znamy wartości $N_t(p)$ dla ciągu wartości p_j , $j=0, 1, \dots, M$. Podstawiając równania (31) i (35) do równania (19) otrzymamy układ równań liniowych ze względu na nieznane współczynniki f_i :

$$N_t(p_j) = \sum_{i=0}^M r_i(p_j) \cdot f_i \quad \text{dla } j = 0, 1, \dots, M \quad (36)$$

W metodzie tej można użyć każdego ortonormalnego układu funkcji $\{u_i(t)\}$. Jaroniec i Rudziński [44] wykazali, że w przypadku gdy $\Theta_i(p, \varepsilon)$ jest izotermą Langmuira lub BET najdogodniejszy jest zbiór funkcji Lagrange'a [45]. W przedstawionej uproszczonej metodzie ilość operacji numerycznych znacznie się zmniejsza. Problem wyznaczania $\chi^*(\varepsilon)$ sprowadza się do:

- 1) obliczenia $M+1$ współczynników r_i danych pojedynczymi całkami,
- 2) rozwiązanie układu równań liniowych (36),
- 3) obliczenia funkcji $\chi^*(\varepsilon)$ zgodnie z równaniem (34).

Można łatwo zauważyć, że ta uproszczona metoda jest o wiele prostsza i mniej czasochłonna, a ponadto daje się matematycznie udowodnić, że przy $M \rightarrow \infty$ obie te metody, zarówno oryginalna, jak i uproszczona, powinny dawać dokładnie takie same rezultaty. Nawet jeśli M jest skończone i niezbyt duże, wyniki otrzymane przy użyciu pełnej i przybliżonej wersji tej metody są dość zbliżone.

Obszerne numeryczne badania Jarońca i Rudzińskiego [45] prowadzą do następujących wniosków:

1. Pełną wersję tej numerycznej metody należy stosować wtedy, gdy liczba punktów eksperymentalnych jest duża, ale pomiary są obciążone znacznymi błędami.
2. Jeśli liczba punktów eksperymentalnych jest mała, ale nie spodziewamy się większych błędów eksperymentalnych, wtedy bez obawy możemy stosować uproszczoną wersję tej metody.

Ilościowa charakterystyka efektów heterogeniczności jest jednym z ważnych problemów adsorpcji. Badania na ten temat są nadal prowadzone. Najnowszymi proponowanymi metodami wyznaczania $\chi(\varepsilon)$ są metody Rossa i Morrisona [46] oraz Landmana i Montroll [47].

Pierwsza z nich jest w pewnym stopniu analogiczna do metody Van Dongena [27]. Druga zaś bazuje na procedurze rozwiązywania równania całkowego typu (1) proponowanej przez Wienera i Hopfa [48]. Obydwie metody nie znalazły jeszcze szerszego uznania i nie będą dyskutowane.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyżej numeryczne metody obliczania funkcji rozkładu energii $\chi(e)$ z eksperymentalnych danych adsorpcji stanowią poważny krok naprzód w ilościowych badaniach heterogeniczności powierzchni. Jak już wspomniano we wstępie, mogą one być wykorzystane do wyznaczania wielu innych wielkości fizykochemicznych, które są definiowane w sposób analogiczny do równania całkowego (1). Niektóre z dyskutowanych metod były szeroko stosowane w badaniach adsorpcji. Należą tutaj: metoda Adamsona [18], Rossa [33], metoda Van Dongena zmodyfikowana przez Jarońca [30] oraz metody bazujące na rozwinięciach funkcji podcałkowych w szeregi Fouriera [38, 45]. Do najmniej pracochłonnych metod należy metoda Rossa [33] oraz modyfikowana przez Jarońca metoda Van Dongena [30]. Najbardziej interesująco zapowiadają się metody bazujące na rozwinięciach funkcji podcałkowych w szeregi Fouriera. Tym niemniej wymagają one jeszcze wielu badań natury numerycznej, zmierzających do opracowania uniwersalnych procedur oraz szerszego wytestowania ich na większej liczbie układów adsorpcyjnych.

Dalsze badania nad tym problemem powinny zmierzać do opracowania standartowych metod wyznaczania funkcji rozkładu energii adsorpcji. Załącznikiem takiej metody, służącej do charakterystyki gaussowskich adsorbentów, jest metoda Rossa. Następnym ważnym problemem jest porównanie tego typu rozkładów z innego typu badaniami, np.: badaniami kalorymetrycznymi, rentgenograficznymi, spektroskopowymi itp.

Interesująco zapowiada się porównanie funkcji rozkładu energii adsorpcji z rozkładami porów. Pozwola one wyodrębnić efekty heterogeniczności związane ze strukturą geometryczną adsorbentu i chemiczną naturą powierzchni. Na obecnym etapie badań nad rolą heterogeniczności w adsorpcji zachodzi potrzeba prowadzenia wnikliwych doświadczeń, pozwalających na odróżnienie efektów heterogeniczności od efektów związanych z oddziaływaniami w fazie adsorpcyjnej. Obydwa te efekty mogą się nawzajem nakładać lub identyfikować. Tego typu badania są obecnie prowadzone w naszym Zakładzie. Jest rzeczą oczywistą, że właściwa ocena heterogeniczności powierzchni pozwoli na dokładniejszy opis szeregu zjawisk zachodzących na granicy faz.

PIŚMIENNICTWO

1. Rudziński W., Jaroniec M., Łajtar L.: *Wiadomości Chem.* **30**, 305 (1976).
2. Sips J. R.: *J. Chem. Phys.* **16**, 490 (1948).
3. Sips J. R.: *J. Chem. Phys.* **18**, 1024 (1950).
4. Ościk J., Dąbrowski A., Jaroniec M., Rudziński W.: *J. Coll. Interface Sci.* **56**, 403 (1976).
5. Jaroniec M.: *J. Coll. Interface Sci.* **53**, 422 (1975).
6. Jaroniec M., Tóth J.: *Colloid and Polymer Sci.* **254**, 643 (1976).
7. Sokołowski S., Jaroniec M., Waksmundzki A.: *Roczniki Chem.* **50**, 1149 (1976).
8. Gregg S. J., Sing K. S. W.: *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, 1967.
9. Suprynowicz Z., Jaroniec M., Gawdzik J.: *Chromatographia* **9**, 161 (1976).
10. Cerofolini G. F., Fonoli R. M.: *Phys. Stat. Sol.* **7**, 103 (1971).
11. Austin R. H. in: *Phys. Rev. Lett.* **32**, 403 (1974).
12. MacDonald J. R.: *J. Appl. Phys.* **34**, 538 (1963).
13. Grinvald A., Haas E., Steinberg J. Z.: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **69**, 2273 (1972).
14. Primak W.: *Phys. Rev.* **100**, 1677 (1955).
15. Aladjem F., Palmiter M. T.: *J. Theor. Biol.* **8**, 8 (1965).
16. Hunt B.: *Int. J. Math. Biosci.* **8**, 161 (1970).
17. Gille J. C.: *Bull. Am. Meteorol. Soc.* **49**, 903 (1968).
18. Adamson A. W., Ling I.: *Advan. Chem. Ser.* **33**, 51 (1961).
19. Roginski S. Z.: *C. R. Acad. Sci. URSS* **45**, 194 (1944).
20. Berenyi L.: *Z. physik. Chem.* **94**, 628 (1920).
21. Joyner L. G., Emmett P. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2353 (1948).
22. Adamson A. W., Ling I., Dormant L., Orem M.: *J. Coll. Interface Sci.* **21**, 445 (1966).
23. Adamson A. W., Ling I., Datta S. K.: *Advan. Chem. Ser.* **33**, 63 (1961).
24. Dormant L. M., Adamson A. W.: *J. Coll. Interface Sci.* **38**, 285 (1972).
25. Drain L. E., Morrison J. A.: *Trans. Faraday Soc.* **48**, 840 (1952).
26. House W. A., Jaycock M. J.: *J. Coll. Interface Sci.* **47**, 50 (1974).
27. Van Dongen R. H.: *Surface Sci.* **39**, 341 (1973).
28. Heer C. V.: *J. Chem. Phys.* **55**, 4066 (1973).
29. Jaroniec M., Rudziński W., Sokołowski S., Smarzewski R.: *Colloid Polymer Sci.* **253**, 164 (1975).
30. Jaroniec M.: *Surface Sci.* **50**, 553 (1975).
31. Broekhoff J. C. P.: Thesis, Delft 1969.
32. Broekhoff J. C. P., Van Dongen R. H.: *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysis*. Ed. B. G. Linsen, London 1970, ch. 2.
33. Ross S., Olivier J. P.: *On Physical Adsorption*, Interscience Publ., J. Wiley and Sons, 1964.
34. Rudziński W., Waksmundzki A., Jaroniec M., Sokołowski S.: *Roczniki Chem.* **48**, 1985 (1974).
35. Ościk J., Rudziński W., Dąbrowski A.: *Roczniki Chem.* **48**, 1991 (1974).
36. Aristow W. G., Kiselev A. W.: *Koll. Zhur. ZSRR* **27**, 299 (1965).
37. Cerofolini G. F.: *Surface Sci.* **51**, 333 (1975).

38. Rudziński W., Jaroniec M., Sokołowski S., Cerofolini G. F.: Czech. J. Phys. **25B**, 891 (1975).
39. Anderson R. B.: J. Am. Chem. Soc. **68**, 686 (1946).
40. Brunauer S., Skalny J., Bodor E. E.: J. Coll. Interface Sci. **30**, 546 (1969). (1975).
41. Sokołowski S., Jaroniec M., Cerofolini G. F.: Surface Sci. **47**, 429
42. Payne A. D., Sing K. S., Turk D. H.: J. Coll. Interface Sci. **43**, 287 (1973).
43. Hobson J. P.: Can. J. Phys. **43**, 1941 (1965).
44. Jaroniec M., Rudziński W.: Colloid Polymer Sci. **253**, 683 (1975).
45. Jaroniec M., Rudziński W.: Acta Chim. Hung. **88**, 351 (1976).
46. Ross S., Morrison J. D.: Surface Sci. **52**, 103 (1975).
47. Landman U., Montroll E. W.: J. Chem. Phys. **64**, 1762 (1976).
48. Noble B.: Methods Based on the Wiener-Hopf Techniques, Pergamon Press, 1958.

РЕЗЮМЕ

Обсуждаются вычислительные методы определения функции распределения энергии адсорбции из экспериментальных изотерм адсорбции.

SUMMARY

The critical review of numerical methods for evaluating the distribution functions of adsorption energy from experimental adsorption isotherms is given.