

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Fizycznej
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Władysław RUDZIŃSKI, Andrzej WAKSMUNDZKI,
Mieczysław JARONIEC

**Sumowanie rozwinięcia wirialnego dla izotermy adsorpcji w przybliżeniu
drzew Cayleya**

Суммирование вириального развития для изотермы адсорбции

Summation of the Virial Expansion for Adsorption Isotherm in the Cayley Tree
Approximation

WSTĘP

Celem tej pracy będą badania teoretyczne adsorpcji gazów na ciałach stałych, oparte na nowoczesnym formalizmie opisu tego zjawiska, polegającym na rozwijaniu odpowiednich wielkości termodynamicznych w szeregi według potęg małego parametru. Najbardziej znane są standartowe rozwinięcia w potęgi aktywności (aktywnej gęstości), stanowiące podstawową formę rozwinięcia. Za formę pochodną można uważać rozwinięcia wirialne rozważane zgodnie z tradycją za rozwinięcia w potęgi gęstości. Szeregi wirialne bowiem uzyskuje się drogą odpowiednich przekształceń szeregów standartowych. Użyteczność takich rozwinięć ogranicza się oczywiście do układów, w których zarówno aktywność, jak i gęstość stanowią rzeczywiście małe parametry. Są to więc przede wszystkim układy gazowe o niskiej gęstości i umiarkowanej temperaturze. Wówczas bowiem można zadowolić się kilkoma pierwszymi wyrazami szeregu, uważając że wyrazy z wyższymi potęgami wnoszą niewielki wkład do własności makroskopowych układu.

Oprócz wspomnianych wyżej rozwinięć standartowych istnieją inne rozwinięcia, z których najbardziej znane jest rozwinięcie Ursella-Mayera. Rozwinięcie to w najbardziej pierwotnej postaci jest rozwinięciem ciśnienia i średniej liczby cząstek w potęgi aktywności. Można je zatem rozpatrywać również jako metodę analizy współczynników rozwinięć standartowych. Ta metoda analizy, którą będziemy dalej nazywać metodą Ur-

sella-Mayera, stosowana była najpierw do układów monocząstkowych, w których energia potencjalna pochodziła wyłącznie z oddziaływań międzycząstkowych.

Dopiero w latach pięćdziesiątych pojawiły się próby jej adaptacji do układów monocząstkowych, znajdujących się w zewnętrznym polu potencjalnym. Rzecz ciekawa, próby te pojawiły się właśnie w związku z opisem teoretycznym faz adsorpcyjnych.

Pionierem pod tym względem był Ono [2, 3], autor licznych prac, które zapoczątkowały prawdziwie nowoczesny opis faz powierzchniowych adsorpcyjnych. W pracach tych traktuje się fazę adsorpcyjną jako pewien gaz rzeczywisty w polu zewnętrznym sił adsorbentu. W dalszych pracach Ono [4] uogólnia swoje rozważania na przypadek układów heterocząstkowych.

W następnych latach ukazują się prace rozwijające ten punkt widzenia na zjawisko adsorpcji z gazów [5—11]. Były to w przeważającej mierze prace oparte na formalizmie termodynamiki statystycznej klasycznej, czego usprawiedliwieniem jest fakt, że większość układów adsorpcyjnych o znaczeniu praktycznym to układy z cząstkami adsorbentu stosującymi się dobrze do praw mechaniki klasycznej. Pojawiły się też prace o adsorpcji gazów „kwantowych” [12]. Zasadniczą cechą wspólną większości tych publikacji była procedura obcinania rozwinięć na określonej potęgze małego parametru. Była to zresztą naturalna konsekwencja stosowania podobnej procedury w opisie zwykłych układów gazowych, bez obecności pola zewnętrznego.

Tymczasem w opisie układów monocząstkowych bez pola zewnętrznego pojawiła się nowa idea, której autorem jest Fuliński. Idea ta zasadza się na sumowaniu, zarówno rozwinięć standartowych [13], jak i innego typu [14] aż do nieskończoności. Oczywiście zupełnie dokładne sumowanie tego typu jest niemożliwe. Z każdego wyrazu rozwinięcia wybiera się tylko pewien wkład. W metodzie Fulińskiego można wyróżnić trzy zasadnicze etapy:

- 1) analizę współczynników rozwinięć, bądź to w oparciu o dotychczasowe metody, bądź w oparciu o zupełnie nowe własne metody;
- 2) rozbicie wartości współczynników na pewne klasy wartości i ocenę wkładu tych klas;
- 3) podanie metody sumowania rozwinięcia, przy założeniu wkładu od pewnych tylko klas.

Postępowanie powyższe okazało się bardzo owocne. Uzyskane wyniki zawierały przepowiednie istnienia przejść fazowych pierwszego i drugiego rodzaju. Autorów tej pracy od dłuższego czasu intrygował problem, czy idei częściowych sumowań aż do nieskończoności nie można by wykorzystać na gruncie termodynamiki statystycznej adsorpcji z gazów. Oczywiście

cie zmieni się tu stopień komplikacji oraz cele zainteresowań. Fazy adsorpcyjne trzeba rozważać jako znajdujące się w niejednorodnym polu zewnętrznym adsorbentu, zaś wielkością termodynamiczną najbardziej interesującą będzie tu nie ciśnienie, lecz średnia liczba cząstek w układzie, ściślej biorąc — w fazie adsorpcyjnej. Ta średnia liczba cząstek ma oczywisty związek z izotermą adsorpcji — wielkością najczęściej badaną w praktyce.

W porównaniu z fazą objętościową bez obecności pola zewnętrznego, rośnie tu bardzo stopień komplikacji, choć pojawiają się też fakty pozytywne z tego punktu widzenia. Do takich należy przede wszystkim fakt krótkiego zasięgu sił adsorpcyjnych i ich stosunkowo duża wartość. Te pozytywne fakty stworzyły możliwość pewnych uproszczeń oraz możliwość wykorzystania pewnych wyników, osiągniętych wcześniej przez Fulińskiego. W niniejszej pracy zaprezentowano próbę częściowego sumowania rozwinięcia standartowego dla izotermy adsorpcji. Próba ta bazuje na metodzie Ursella-Mayera, a celem jej jest przebadanie sumy rozwinięcia przy założeniu wkładu klasy drzewek Cayleya.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

Rozważania części teoretycznej rozpoczniemy od zdefiniowania kilku pojęć, niezbędnych w dalszym wykładzie zagadnienia. Są to dobrze znane pojęcia z teorii grafów liniowych Ursella-Mayera [15]. Należy zwrócić uwagę, że przyjęta nomenklatura jest robocza z uwagi na dotychczasowy brak oficjalnych ustaleń w tej dziedzinie.

Grafem liniowym nazywamy skończony zbiór P punktów oraz skończony zbiór L linii, z których każda łączy dwa różne punkty zbioru P . Każda para punktów nie jest połączona więcej niż jedną linią. Jeśli zarówno P , jak i L są zbiorami pustymi, wówczas G nazywamy grafem pustym i oznaczamy go zazwyczaj przez \emptyset .

Jeśli G i H są takimi grafami, że H można otrzymać z G drogą wyjęcia ze zbioru G pewnego podzbioru jego punktów, wraz ze wszystkimi liniami wychodzącymi z jednego z punktów tego podzbioru, wówczas H nazywamy podgrafem grafu G .

Jeśli dalej G i H są takimi grafami, że H można otrzymać drogą wyjęcia jego linii, wówczas graf H nazywany jest grafem prostszym od G . Łańcuchem nazywamy sekwencję punktów (P_0, P_1, \dots, P_n) , gdzie $n \geq 1$, taką, że dwa następujące po sobie punkty sekwencji spięte są linią. Dwa punkty P i Q spięte są za pomocą łańcucha, jeśli istnieje łańcuch $(P_0, P_1, \dots, P_{n-1}, Q)$.

Graf nazywamy spójnym, jeśli każda para jego punktów jest spięta za pomocą łańcucha. Graf zawierający jeden tylko punkt definiuje się jako

spójny, ale graf pusty definiuje się jako niespójny. Spójnością $\kappa = \kappa(G)$ grafu nazywamy minimalną liczbę punktów, których wyjęcie wraz z liniami z nich wychodzącymi daje w efekcie graf niespójny. Zgodnie z powyższą definicją grafy niespójne mają $\kappa = 0$, a grafy spójne mają $\kappa \geq 1$.

Graf nazywany jest podwójnie spójnym lub nieredukowalnym, jeśli $\kappa \geq 2$. Grafem minimalnie spójnym nazywamy graf, w którym wyjęcie jednej choćby linii daje w efekcie graf niespójny. Podobnie grafem minimalnie podwójnie spójnym nazywamy graf, w którym wyjęcie którejkolwiek z jego linii prowadzi do nowego grafu, który nie jest już podwójnie spójny.

Drzewem Cayleya nazywamy taki graf, w którym każda para jego punktów spięta jest najwyżej jednym łańcuchem. Gwiazdą nazywamy podwójnie spójny graf, zawierający co najmniej trzy punkty i liczbę linii równą liczbie punktów. Drzewem Hushimi nazywamy taki graf spójny, w którym maksymalnie nieredukowalnym podgrafem jest gwiazda lub „pojedyncza linia”, tzn. graf składający się z dwu punktów oraz jednej linii.

Jak już we wstępie stwierdziliśmy, metoda Ursella-Mayera jest sposobem analizy współczynników rozwinięć. Metoda ta pozwala podzielić każdy współczynnik na pewną sumę prostszych wyrażeń, będących na ogół całkami wielokrotnymi. Z każdą z całek związany jest pewien graf Mayera, charakteryzujący zupełnie postać całki, do której się odnosi. Całki te z powodu pewnych analogii nazywane są całkami konfiguracyjnymi, choć nie jest to zupełnie słuszne. Można to sformułowanie jednak przyjąć z zastrzeżeniem, że będzie używane dalej tylko w odniesieniu do metody Ursella-Mayera.

Wartością grafu nazywamy wartość całki konfiguracyjnej, do której się graf odnosi. W ten sposób można przejść od rozwinięcia według potęg do rozwinięcia według grafów. Przez rozwinięcie graficzne będziemy dalej uważać szereg, którego wyrazy są wartościami pojedynczych grafów. Jeśli szereg taki jest zbieżny, wówczas mówi się, że jest on równy sumie wkładów od wszystkich grafów szeregu.

Rozwinięcia graficzne można klasyfikować według ich stopnia d . Stopniem graficznego rozwinięcia nazywamy minimalną spójność grafów występujących w rozwinięciu. W badaniach prowadzonych dotychczas rozważano graficzne rozwinięcia stopnia zerowego, pierwszego, drugiego i trzeciego.

Wprowadźmy jeszcze następujące oznaczenia. Zbiór d -spójnych grafów, zawierających s punktów oznaczamy przez $\Gamma_d^{(s)}$, zaś zbiór wszystkich $\Gamma_d^{(s)}$, niezależnie od s oznaczamy przez Γ_d . Zwyczajowo przez Λ_{CT} oznacza się zbiór drzew Cayleya, a przez $\Lambda_{CT}^{(s)}$ podzbiór składający się z drzew

Cayleya zawierających s punktów. Oznacza się dalej przez Σ_a podzbiór wszystkich prostszych grafów ze zbioru Γ_a . Innymi słowy, Σ_a składa się ze wszystkich grafów G ze zbioru Γ_a takich, że nie istnieje żaden inny graf H w zbiorze Γ_a , który jest prostszy niż G . Analogicznie przez $\Sigma_a^{(s)}$ oznaczamy zbiór wszystkich prostszych grafów w $\Gamma_a^{(s)}$. Z powyższych oznaczeń wynika, że $\Sigma_1^{(0)} = \Lambda_{CT}^{(0)}$, oraz $\Sigma_1^{(1)} = \Lambda_{CT}^{(1)}$.

Pewien zbiór grafów, których suma wielkości jest równa pewnej wielkości A oznacza się jako $\Gamma_a(A)$. Odpowiednio podzbiór wszystkich prostszych grafów ze zbioru $\Gamma_a(A)$ oznaczamy przez $\Sigma_a(A)$.

Jak powszechnie wiadomo, obliczanie i sumowanie wartości grafów jakiegokolwiek zbioru $\Gamma_a(A)$ jest obecnie niemożliwe. Istnieje jednak sporo metod przybliżonego obliczania określonej wielkości fizycznej A . Można je rozpatrywać jako procedury polegające na zsumowaniu pewnego podzbioru $\Gamma_a^{(s)}(A)$ ze zbioru $\Gamma_a(A)$. Procedura Fulińskiego polega na sumowaniu wartości grafów pewnego zbioru $\Sigma_a(A)$, przy czym liczba elementów zbioru jest nieskończona. Jest to istotna różnica w porównaniu z najczęściej dotychczas stosowanymi metodami aproksymacyjnymi, które obcinały rozwinięcia na pewnych niskich potęgach małego parametru. Jest to równoważne z sumowaniem zbiorów o skończonej liczbie elementów. Okazało się przy tym, że dopiero sumowanie zbiorów o nieskończonej liczbie grafów prowadzi do opisu tak interesujących zjawisk krytycznych. Wiąże się to, zdaniem Fulińskiego, z tym, że tego rodzaju sumowanie opisuje długozasięgowe oddziaływania, odpowiedzialne za istnienie zjawisk krytycznych. Pewne powodzenie teorii Percusa-Yevicka i „Hypernetted Chain” teorii wiąże się prawdopodobnie z tym, że są to procedury prowadzące w istocie do sumowania klas grafów o nieskończonej liczbie elementów. Niestety, ich związek z rozwinięciem graficznym Ursella-Mayera, a co z tym się wiąże, i stopień przybliżenia nie zostały dotąd wyjaśnione.

W niniejszej pracy dokonamy próby sumowania wartości zbioru $\Lambda_{CT}(N)$, gdzie N jest średnią liczbą zaadsorbowanych cząstek. Rozważmy w tym celu pewien układ adsorpcyjny o ogólnej objętości V_T . Układ ten możemy podzielić na trzy strefy objętościowe; V_a , V_s i V_f zdefiniowane następująco:

- 1) V_a jest objętością zajmowaną przez masę adsorbentu;
- 2) V_s jest częścią objętości zajmowanej przez adsorptyw, taką, że istnieją w niej znaczne siły adsorpcji;
- 3) V_f jest częścią objętości fazy adsorptywu, w której praktycznie nie istnieją siły adsorpcji.

Oczywiście $V_T = V_a + V_s + V_f$.

Definiujemy obecnie potencjał adsorpcji ϵ następująco:

$$\varepsilon(\vec{r}) = \begin{cases} +\infty & \text{dla } \vec{r} \in V_0 \\ \varepsilon_0 & \text{dla } \vec{r} \in V_1 \\ 0 & \text{dla } \vec{r} \in V_2 \end{cases} \quad (1)$$

Powyżej \vec{r} jest wektorem wzdającym środka masy molekuly. Dla większości układów adsorpcyjnych spotykanych w praktyce można założyć z dobrym przybliżeniem planarność powierzchni międzyfazowej gaz-ciało stałe. Wówczas potencjał $\varepsilon(\vec{r})$ można przedstawić w innej jeszcze postaci. Niech płaszczyzna xy będzie płaszczyzną adsorbentu. Wówczas

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(z) = \begin{cases} +\infty & \text{dla } 0 \leq z < a \\ \varepsilon_0 & \text{dla } a \leq z < b \\ 0 & \text{dla } b \leq z < +\infty \end{cases} \quad (2)$$

Przyjmować dalej będziemy, że potencjał oddziaływań międzycząstkowych $U(r_1, r_2)$ można przedstawić w postaci:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = U(r) = \begin{cases} +\infty & \text{dla } 0 \leq r < b \\ U_0 & \text{dla } b \leq r < Rb \\ 0 & \text{dla } Rb \leq r < +\infty \end{cases} \quad (3)$$

gdzie $r = |r_1 - r_2|$

Oczywiście istnieją bardziej realistyczne postacie potencjału, zarówno dla $\varepsilon(z)$ [16], jak i dla $U(r)$ [17]. Wiadomo jednak również, że potencjały studniowe ze wzorów (2) i (3) są dobrym przybliżeniem przy odpowiednio dobranych parametrach.

Rozważmy obecnie nowy hipotetyczny układ, analogiczny do poprzedniego, z tym jednak, że brak w nim sił adsorpcji, co zapiszemy następująco:

$$\varepsilon^*(z) = \begin{cases} +\infty & \text{dla } 0 \leq z < a \\ 0 & \text{dla } a \leq z < +\infty \end{cases} \quad (4)$$

gdzie $\varepsilon^*(z)$ jest potencjałem dla powyższego hipotetycznego układu. Obliczymy obecnie ilość N_a zaadsorbowanych cząstek. Stosując metodę Ursella-Mayera, uogólnioną na przypadek pola zewnętrznego, otrzymujemy [18]:

$$N_a = \sum_{i=1}^L (b_i - b_i^*) \lambda^i \quad (5)$$

We wzorze powyższym b_i i b_i^* są całkami gronowymi, identycznymi do tych w zwykłym rozwinięciu Ursella-Mayera, z wyjątkiem czynników

$$\prod_{i=1}^L \exp\left[\frac{\varepsilon(z_i)}{-kT}\right] \quad \text{i} \quad \prod_{i=1}^L \exp\left[\frac{\varepsilon^*(z_i)}{-kT}\right]$$

pod całkami. Całkowanie odbywa się w nich po całym obszarze fazy adsorptywu ($V_s + V_f$). Dalej λ jest aktywnością (aktywną gęstością). Wartości funkcji podcałkowych w całkach (b_l, b_l^*) są różne od zera tylko wtedy, gdy choć jeden z wektorów wodzących r_i , względem których odbywa się całkowanie, znajduje się w obszarze V_s . Dla większości układów adsorpcyjnych spotykanych w praktyce faktor $\exp -\varepsilon_0/kT$ jest większy niż 10^5 w zwykłych temperaturach. Wynika stąd, że wartość funkcji podcałkowej w całce (b_l, b_l^*) maleje bardzo szybko, w miarę jak rośnie liczba $r_i \in V_f$. Z tego też powodu można z bardzo dobrym przybliżeniem napisać, że:

$$N_a = \sum_{l \geq 1} l (b_{ls} - b_{ls}^*) \lambda^l \quad (6)$$

gdzie ($b_{ls} - b_{ls}^*$) jest całką, w której całkowanie odbywa się po obszarze V_s . Mamy zatem:

$$N_a = \sum_{l \geq 1} l b_{ls}^0 \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_0}{-kT}\right) - 1 \right]^l \lambda^l \quad (7)$$

W powyższym wzorze b_{ls}^0 są zwykłymi całkami gronowymi Ursella-Mayera, w których całkowanie ograniczono do obszaru V_s . Równanie (6) można napisać w innej jeszcze postaci:

$$N_a = \sum_{l \geq 1} l b_{ls}^0 \lambda_a^l \quad (8)$$

gdzie $\lambda_a = [\exp(-\varepsilon_0/kT) - 1] \lambda$ jest zrenormalizowaną aktywnością. Równanie (8) jest formalnie analogiczne do odpowiedniego równania opisującego zwykłą fazę objętościową. Dlatego możemy obecnie skorzystać z gotowego wyniku otrzymanego przez Fulińskiego [13]. Jeśli w całkach b_{ls}^0 uwzględnimy wkłady pochodzące tylko od drzew Cayleya, wówczas na średnią liczbę cząstek N_a , zaadsorbowanych w obszarze V_s , otrzymamy następujący wynik:

$$N_a = V_s \left\{ \lambda_a + \beta_s^{-1} [\varphi_1(\lambda_a \beta_s) - \lambda_a \beta_s] \right\} \quad (9)$$

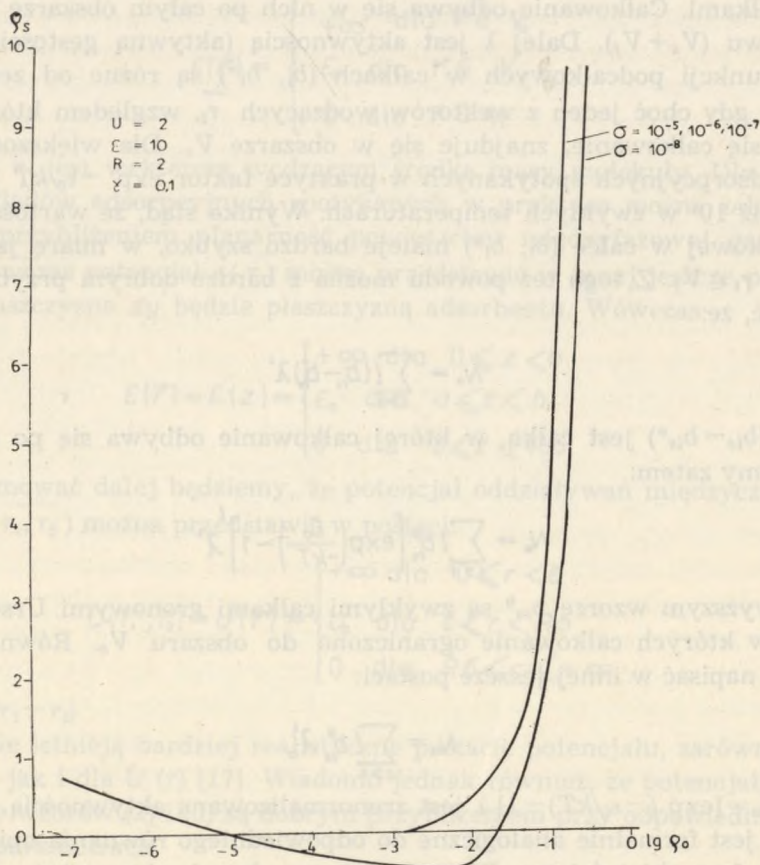
gdzie funkcje $\varphi_m(x)$ mają między innymi następujące własności:

$$\varphi_2(x) = \varphi_1(x) - \frac{1}{2} [\varphi_1(x)]^2 - x \quad (10)$$

$$\varphi_1(x) = x \exp[\varphi_1(x)] \quad (11)$$

Wielkość β_s zdefiniowana jest następująco:

$$\beta_s = \frac{1}{V_s} \iint_V \left\{ \exp\left[\frac{U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{-kT}\right] - 1 \right\} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (12)$$



Ryc. 1

Wynika stąd, że wielkość β_s jest proporcjonalna do drugiego współczynnika wiriału gaz-ciało stałe. Stosując własności funkcji $\phi_{-m}(x)$ otrzymujemy:

$$\lambda_a = \frac{N_a}{V_s} \exp\left(-\beta_s \frac{N_a}{V_s}\right) \quad (13)$$

Powracając do zwykłej aktywności λ i wprowadzając pojęcie gęstości w fazie powierzchniowej $\rho_s = N_a/V_s$ otrzymujemy:

$$\lambda = \left[\exp\left(\frac{\epsilon_0}{kT}\right) \right] \rho_s \exp(-\beta_s \rho_s) \quad (14)$$

Aktywność λ fazy zaadsorbowanej musi być oczywiście równa aktywności wolnej fazy adsorptywu. Wprowadzając pojęcie gęstości ρ_0 wolnej fazy adsorptywu mamy równocześnie:

$$\lambda = \rho_0 \exp(\beta_0 \rho_0) \quad (15)$$

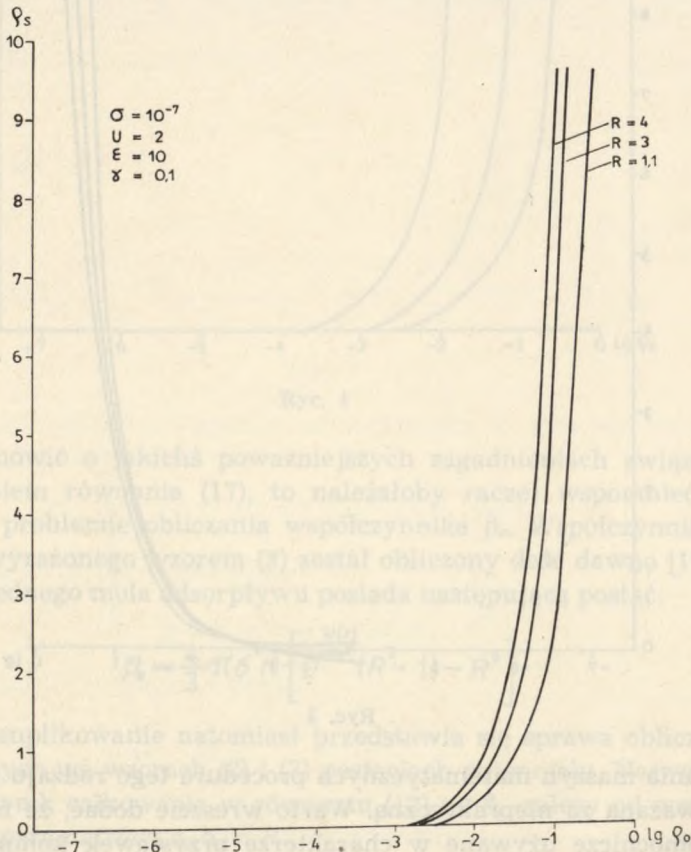
Objętość wolnej fazy adsorptywu V_f jest zazwyczaj dużo większa niż V_s i na tyle duża, że można ją uważać za zwykłą fazę objętościową. Wówczas:

$$\beta_0 = \int \left\{ \exp \left[\frac{U(\vec{r})}{-kT} \right] - 1 \right\} d\vec{r} \quad (16)$$

Porównując równania (14) i (15) otrzymujemy:

$$\rho_s \left[\exp \left(\frac{\epsilon_0}{kT} \right) \right] \exp(\beta_s \rho_s) = \rho_0 \exp(-\beta_0 \rho_0) \quad (17)$$

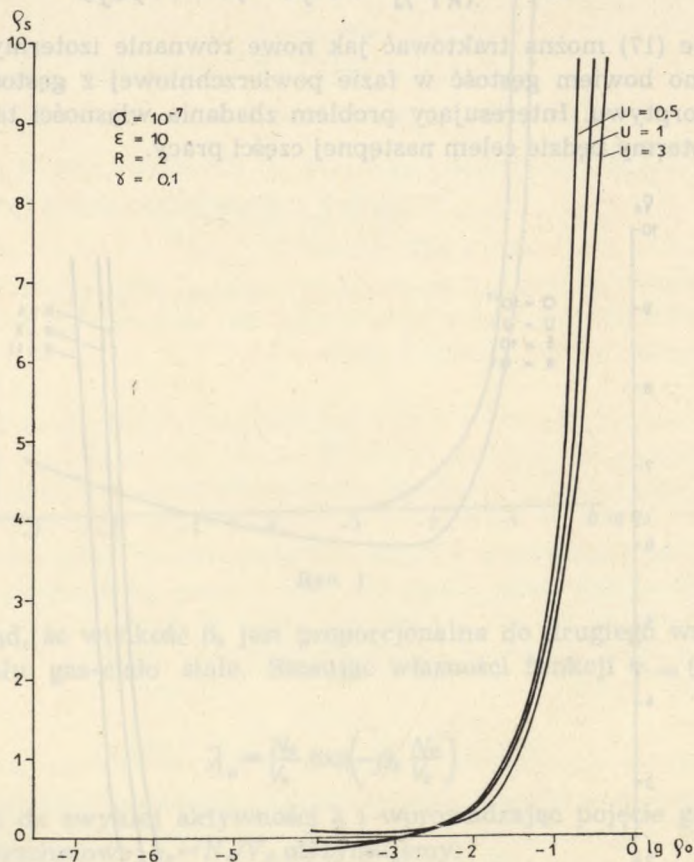
Równanie (17) można traktować jak nowe równanie izotermy adsorpcji. Wiąże ono bowiem gęstość w fazie powierzchniowej z gęstością wolnej fazy adsorptywu. Interesujący problem zbadania własności takiego równania izotermy będzie celem następnej części pracy.



Ryc. 2

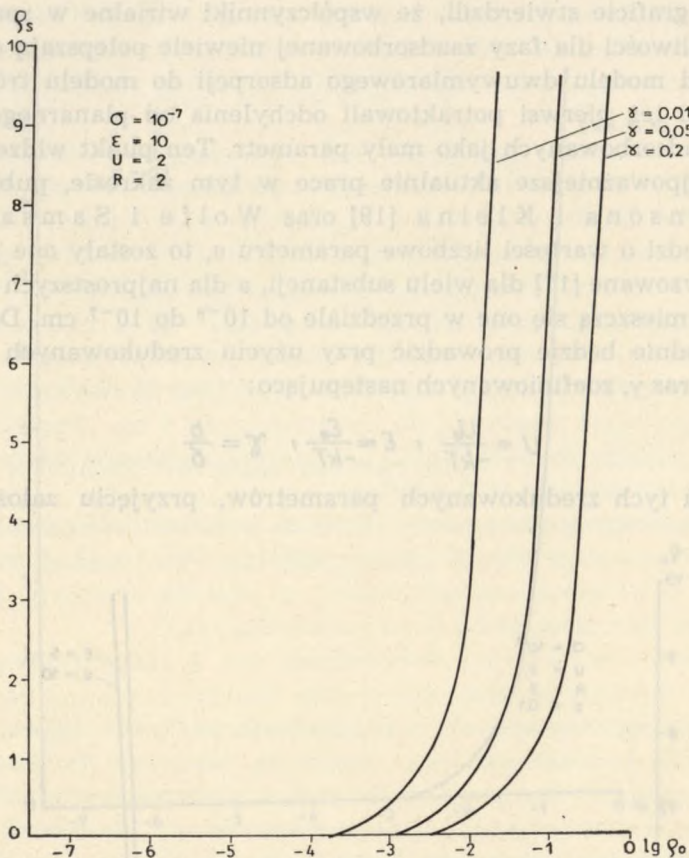
WYNIKI NUMERYCZNE I Dyskusja

Równanie (17) jest funkcją $q_s = q_s(q_0)$ daną w postaci uwikłanej. Z tego też powodu analiza przebiegu tej funkcji zwykłymi metodami badania funkcji byłaby trudna i nieefektywna. Najrozsądniejszą rzeczą jest rozwiązanie tego równania metodą *regula falsi* przy użyciu maszyn matematycznych. Uzyskać tak można w efekcie postać tabelaryczną funkcji q_s , dla różnych wartości parametrów charakteryzujących oddziaływania międzymolekularne i z powierzchnią adsorbentu. Przy obecnej powszechno-



Ryc. 3

ci stosowania maszyn matematycznych procedura tego rodzaju nie powinna być uważana za niepraktyczną. Warto wreszcie dodać, że różne urządzenia pomocnicze używane w charakterze przystawek komputerowych pozwalają uzyskać gotową graficzną postać funkcji q_s lub jej obraz na ekranie oscyloskopu.



Ryc. 4

Gdyby mówić o jakichś poważniejszych zagadnieniach związanych z wykorzystaniem równania (17), to należałoby raczej wspomnieć o nietrywialnym problemie obliczania współczynnika β_s . Współczynnik β_0 dla potencjału wyrażonego wzorem (3) został obliczony dość dawno [17] i wyrażony dla jednego mola adsorbentu posiada następującą postać:

$$\beta_0 = \frac{4}{3} \pi \sigma^3 N \left[e^{\frac{U(r)}{-KT}} (R^3 - 1) - R^3 \right] \quad (18)$$

Bardziej skomplikowanie natomiast przedstawia się sprawa obliczania β_s , przy założonych we wzorach (2) i (3) postaciach potencjału. Najważniejsze jest to, że wynik całkowania w równaniu (12) na β_s zależy od wzajemnego stosunku parametrów: a , b , σ , R .

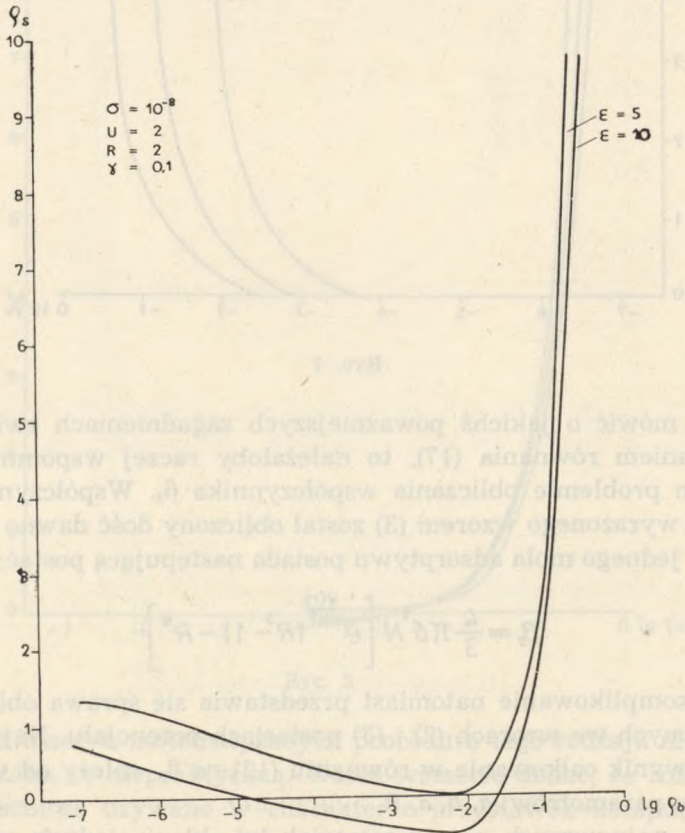
Lektura najnowszych prac z ostatnich lat skłania jednak autorów do przyjęcia założenia, że $b \ll \sigma$. Crowell i Krizan [18] badając ad-

sorpcję na graficie stwierdzili, że współczynniki wirialne w rozwinięciu faktora ściśliwości dla fazy zaadsorbowanej niewiele polepszają opis przy przejściu od modelu dwuwymiarowego adsorpcji do modelu trójwymiarowego. Oni też pierwsi potraktowali odchylenia od planarnego układu molekuł zaadsorbowanych jako mały parametr. Ten punkt widzenia kontynuują najpoważniejsze aktualnie prace w tym zakresie, publikowane przez Johnsona i Kleina [19] oraz Wolfe i Samsa [20].

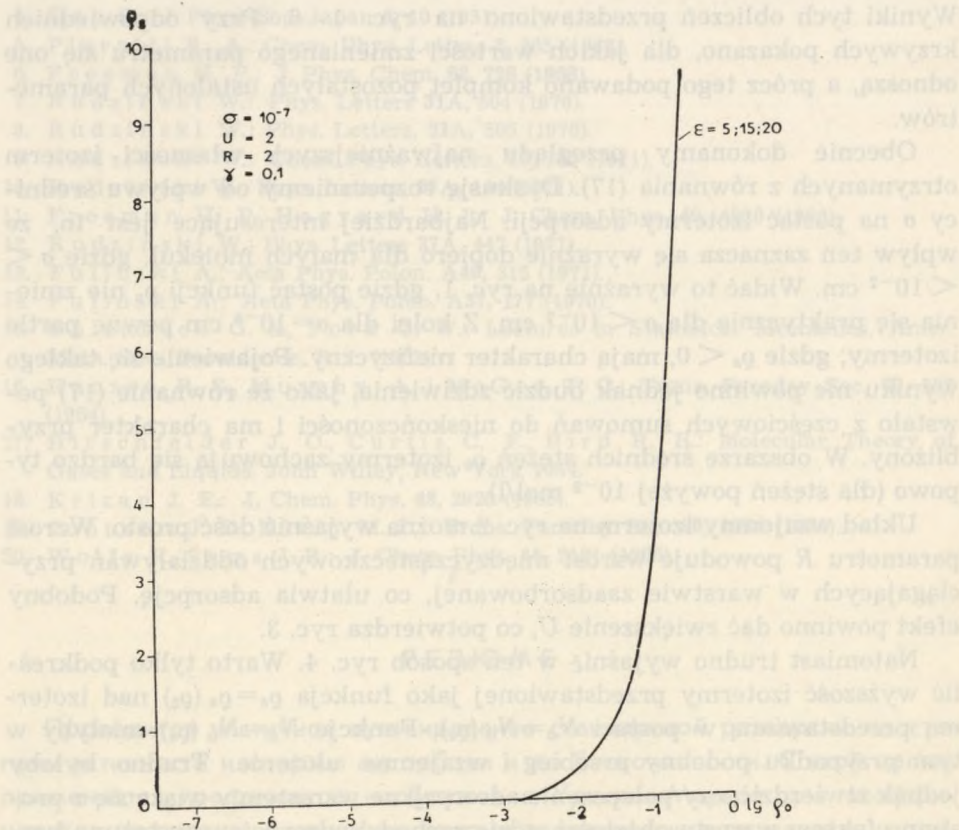
Jeśli chodzi o wartości liczbowe parametru σ , to zostały one już dawno stabelaryzowane [17] dla wielu substancji, a dla najprostszych substancji (gazów) mieszczą się one w przedziale od 10^{-8} do 10^{-7} cm. Dalsze badania wygodnie będzie prowadzić przy użyciu zredukowanych parametrów: U , ε oraz γ , zdefiniowanych następująco:

$$U = \frac{U_0}{-kT}, \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{-kT}, \quad \gamma = \frac{b}{\sigma} \quad (19)$$

Przy użyciu tych zredukowanych parametrów, przyjęciu założenia, że



Ryc. 5



Ryc. 6

$b \ll \sigma$ oraz zaniedbaniu wyrazów zawierających wyższe niż jeden potęgę γ , otrzymuje się następujący wynik na β_s :

$$\beta_0 = \frac{4}{3} \delta^3 \pi N [e^U (R^3 - 1) - R^3] \quad (20)$$

Natomiast β_0 wyrazi się następująco:

$$\beta_0 = \frac{4}{3} \delta^3 \gamma N [e^U (R^3 - 1) - R^3] \quad (21)$$

Dalej równanie (17) przyjmie postać:

$$\rho_s e^{E - \beta_s P_s} = \rho_0 \theta^{-\beta_s P_0} \quad (22)$$

Rachunki numeryczne prowadzone przez nas odbywały się według następującego schematu. Badaliśmy zmiany funkcji q_s wraz ze zmianami jednego tylko parametru, pozostałym parametrom nadając najbardziej typowe wartości. Takie obliczenia robiono dla każdego parametru z osobna.

Wyniki tych obliczeń przedstawiono na ryc. 1—6. Przy odpowiednich krzywych pokazano, dla jakich wartości zmienianego parametru się one odnoszą, a prócz tego podawano komplet pozostałych ustalonych parametrów.

Obecnie dokonamy przeglądu najważniejszych własności izoterm otrzymanych z równania (17). Dyskusję rozpoczniemy od wpływu średnicy σ na postać izotermy adsorpcji. Najbardziej interesujące jest to, że wpływ ten zaznacza się wyraźnie dopiero dla małych molekuł, gdzie $\sigma < 10^{-7}$ cm. Widać to wyraźnie na ryc. 1, gdzie postać funkcji q_s nie zmienia się praktycznie dla $\sigma < 10^{-7}$ cm. Z kolei dla $\sigma = 10^{-8}$ cm pewne partie izotermy, gdzie $q_s < 0$, mają charakter niefizyczny. Pojawienie się takiego wyniku nie powinno jednak budzić zdziwienia, jako że równanie (17) powstało z częściowych sumowań do nieskończoności i ma charakter przybliżony. W obszarze średnich stężeń q_0 izotermy zachowują się bardzo typowo (dla stężeń powyżej 10^{-2} mol/l).

Układ wzajemny izoterm na ryc. 2 można wyjaśnić dość prosto. Wzrost parametru R powoduje wzrost międzycząsteczkowych oddziaływań przyciągających w warstwie zaadsorbowanej, co ułatwia adsorpcję. Podobny efekt powinno dać zwiększenie U , co potwierdza ryc. 3.

Natomiast trudno wyjaśnić w ten sposób ryc. 4. Warto tylko podkreślić wyższość izotermy przedstawionej jako funkcja $q_s = q_s(q_0)$ nad izotermą przedstawianą w postaci $N_a = N_a(q_0)$. Funkcje $N_a = N_a(q_0)$ miałyby w tym przypadku podobny przebieg i wzajemne ułożenie. Trudno byłoby jednak stwierdzić, czy polepszenie adsorpcji ze wzrostem γ wiąże się z prostym efektem wzrostu objętości, gdzie zachodzi adsorpcja, czy też ma bardziej skomplikowany mechanizm. Izoterma w postaci $q_s = q_s(q_0)$ daje jednoznaczną odpowiedź na korzyść drugiej z wymienionych możliwości.

Porównajmy wreszcie ryc. 5 i 6. Wynika z nich, że dla bardzo dużych molekuł adsorpcja nie zależy praktycznie od reszty parametrów charakteryzujących oddziaływanie i dla wszystkich tego typu substancji powinna przebiegać w sposób prawie jednakowy. Pozostaje to w zgodzie z wnioskami, jakie zostały wyciągnięte przy okazji studiowania ryc. 1. Są to wnioski bardzo intrygujące. Molekułami, dla których $\sigma > 10^{-7}$, powinny być na przykład parafiny z liczbą atomów węgla powyżej dziesięciu. Niestety autorzy nie znaleźli w literaturze odpowiednich danych doświadczalnych dla celów ewentualnej konfrontacji.

PIŚMIENNICTWO

1. Hill T. L.: Statistical Mechanics. McGraw-Hill, New York 1956.
2. Ono S.: J. Chem. Phys. **18**, 397 (1950).
3. Ono S.: Mem. Fac. Engng. Kyushu Univ. **12**, 1 (1950).

4. Ono S.: J. Phys. Soc. Japan 6, 10 (1951).
5. Pierotti R. A.: Chem. Phys. Letters 2, 385 (1968).
6. Freeman H. P.: J. Phys. Chem. 62, 728 (1958).
7. Rudziński W.: Phys. Letters 31A, 504 (1970).
8. Rudziński W.: Phys. Letters, 31A, 505 (1970).
9. Rudziński W.: Chem. Phys. Letters, 10, 183 (1971).
10. Rudziński W.: Phys. Letters, 37A, 144 (1971).
11. Freeman H. P., Hagyard H. J.: J. Chem. Phys. 49, 4020 (1968).
12. Rudziński W.: Phys. Letters 37A, 447 (1971).
13. Fuliński A.: Acta Phys. Polon. A40, 315 (1971).
14. Fuliński A.: Acta Phys. Polon. A37, 177 (1970).
15. Uhlenbeck G. E., Ford G. W.: Lectures in Statistical Mechanics. Amer. Math. Soc., Providence, R. I. (1963).
16. Hansen R. S., Murphy, A. i McGee, T. C.: Trans. Faraday Soc. 60, 597 (1964).
17. Hirschfelder J. O., Curtis C. F., Bird R. B.: Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley, New York 1954.
18. Krizan J. E.: J. Chem. Phys. 42, 2923 (1965).
19. Johnson J. D., Klein M. L.: Trans. Faraday Soc. 60, 1964 (1964).
20. Wolfe R., Sams J. R.: J. Chem. Phys. 44, 2181 (1966).

РЕЗЮМЕ

Проводится частичное суммирование стандартной развертки по степени активности изотермы адсорбции и до бесконечности. С этой целью применяется графическое изображение Урселла-Мауера для коэффициентов развертки, а также некоторые теоретические результаты, полученные Фулинским. Полученные таким способом уравнения изотермы адсорбции обладают многими интересными свойствами, особенно в случае низких давлений адсорбата и больших молекул.

SUMMARY

A partial summation of the standard expansion in the activity powers of the adsorption isotherm is performed through all terms up to infinity. For this purpose the Mayer-Ursell graphical representation is used, and some theoretical results obtained earlier by Fuliński. The isotherm equation obtained in this way exhibitis very interesting properties, in particular at low densities of adsorbate, and in the case of big molecules.

Wyniki tych badań przeliczone na jednostki molowe, przedstawiają wykresy w postaci linii przerywanej, które są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są przedstawione na rys. 3. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii.

Obecnie dokonano pomiarów, które są przedstawione na rys. 4. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii.

Układ ten jest przedstawiony na rys. 5. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii.

Natomiast trudno wyjaśnić, dlaczego na rys. 4. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii.

Porównanie wyników z teoretycznymi, które są przedstawione na rys. 6. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii. Wyniki te są porównywane z liniami ciągłymi, które odpowiadają teorii.

REFERENCES

1. H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.*, **11**, 100 (1943).
2. G. W. Challa, *J. Chem. Phys.*, **15**, 107 (1947).
3. G. W. Challa, *Makromol. Chem.*, **12**, 1 (1954).