

Zakład Chemii Teoretycznej  
Instytut Chemii UMCS

Andrzej DĄBROWSKI

Równanie izotermy adsorpcji z dwuskładnikowych ciekłych mieszanin na ciałach stałych uwzględniające energetyczną heterogeniczność adsorbentu oraz rozmiary cząstek składników roztworu i jego numeryczna weryfikacja

An Isotherm Equation for Adsorption from Binary Liquid Mixtures on Solids Involving Surface Heterogeneity and Differences in Molecular Sizes of Components and its Numerical Verification

Уравнение изотермы адсорбции из бинарных жидких смесей на поверхности твердых тел учитывающие энергетическую гетерогенность поверхности и размеры молекул и его численная проверка

#### WPROWADZENIE

W ostatnich latach opublikowano szereg prac dotyczących wpływu powierzchniowej heterogeniczności na proces adsorpcji z roztworów na ciałach stałych [1-12]. W monografii [13] zamieszczono najważniejsze osiągnięcia z zakresu tej tematyki, z uwzględnieniem zarówno mono- jak i wielowarstwowych modeli fazy powierzchniowej. Równocześnie praca ta stanowi zwięzły przegląd najważniejszych osiągnięć dotyczących teoretycznych i praktycznych aspektów omawianego zagadnienia. Z pracy [13] wynika, że stan teoretycznych badań dotyczących procesu adsorpcji na powierzchniach ciał stałych z roztworów składających się z cząsteczek o różnych rozmiarach należy uznać za wysoce niezadowolający. Z drugiej strony, większość realnych

układów adsorpcyjnych włącza zarówno adsorbenty o powierzchniach heterogenicznych jak i wspomniane wyżej rodzaje roztworów.

W pracy [14], w ramach formalizmu kinetycznego, wyprowadzono równanie izoterm adsorpcji monowarstwowej, w którym uwzględniono zarówno różnicę w rozmiarach adsorbujących się cząsteczek jak i energetyczną heterogeniczność adsorbentu. Tamże wykonano badania modelowe, pokazujące wpływ w.w. czynników oraz oddziaływań pomiędzy cząsteczkami roztworów na kształt izoterm nadmiarowej adsorpcji i odchylenia układu modelowego od zachowania idealnego.

W ostatniej pracy Rudzińskiego i współpracowników [15], w której wykorzystano metodę przybliżenia kondensacyjnego, zastosowaną po raz pierwszy w teorii adsorpcji z roztworów na heterogenicznych powierzchniach ciał stałych przez Ościka i współpracowników [16, 17] oraz Dąbrowskiego i współpracowników [2], wyprowadzono analityczne równanie, którego postać jest zbliżona do wyrażenia zaproponowanego w pracy [14].

W przeciwieństwie do równania wyprowadzonego w pracy [14] równanie Rudzińskiego nie redukuje się do ogólnie znanego równania Everetta, opisującego proces adsorpcji z roztworów na homogenicznych powierzchniach ciał stałych [18]. Wynika to niewątpliwie z faktu, że metoda przybliżenia kondensacyjnego daje zadowalające rezultaty w odniesieniu do procesu adsorpcji na bardzo silnie heterogenicznych adsorbentach [2-12]. Należy przypuszczać, że w tym ostatnim przypadku wyrażenie zaproponowane przez Rudzińskiego i współpracowników może być bardziej użyteczne. Jednakże celem prezentowanej pracy nie jest porównanie obu wspomnianych wyrażeń. Porównanie takie będzie zaprezentowane w następnej publikacji z tego cyklu [19].

Podstawowym celem niniejszej pracy jest bowiem zbadanie właściwości równania wyprowadzonego w pracy [14] i potwierdzenie jego użyteczności dla opisu ciekłej adsorpcji na słabo i silnie heterogenicznych powierzchniach ciał stałych. Realizacja tego celu będzie osiągnięta poprzez przeprowadzenie opisanych niżej symulacji numerycznych. Dla prostoty rozważań wprowadzimy model IBP układu adsorpcyjnego (ideal behaviour in both adsorbent and bulk phases) [14]. Zgodnie z wcześniejszymi rozważaniami [14], w takim przypadku rodzaj topografii miejsc adsorpcyjnych nie ma znaczenia. Wobec faktu rozważania adsorpcji z roztworów złożonych z cząsteczek o różnych rozmiarach stosowane będą ułamki objętościowe w miejsce zwykle wprowadzonych ułamków molowych.

## ROZWAŻANIA OGÓLNE

Jedno z podstawowych równań opisujących proces adsorpcji z roztworów na powierzchniach heterogenicznych, charakteryzowanych przez ciągły rozkład energii adsorpcji, ma następującą postać [13]:

$$\phi_1^s = \int_{\Omega} \phi_1^s (E_{12} \cdot \phi_1^1) F(E_{12}) dE_{12}, \quad (1)$$

gdzie  $E_{12}$  jest różnicą potencjałów adsorpcyjnych obu składników roztworu,  $\phi_1^s$  oznacza średni ułamek objętościowy składnika "1",  $\phi_1^s$  dotyczy adsorpcji na homogenicznym płacie powierzchni charakteryzowanym przez różnicę energii adsorpcji  $E_{12}$ , natomiast  $\Omega$  jest przedziałem możliwych zmian wielkości  $E_{12}$ ,  $\phi_1^1$  jest ułamkiem objętościowym składnika "1" w fazie objętościowej. Równanie (1) rozwiązuje się zwykle metodą transformat Stieltjesa [13]. Metoda ta nie może być jednak stosowana w przypadku, gdy roztwór składa się z cząsteczek o różnych powierzchniach siadania. Wtedy bowiem izoterma lokalna  $\phi_1^s$  ma postać funkcji uwikłanej [18].

Założmy teraz, zgodnie z rozważaniami pracy [14], że heterogeniczna powierzchnia ciała stałego składa się z  $M$  miejsc adsorpcyjnych rozmieszczonych na  $N$  homogenicznych płytach. Spełniony jest przy tym następujący warunek:

$$M = \sum_{k=1}^N M_k,$$

gdzie  $M_k$  jest liczbą miejsc adsorpcyjnych  $k$ -tego typu. Wówczas zamiast równania (1) możemy napisać następujące wyrażenie [14]:

$$\phi_1^s = \sum_{k=1}^N f_k \phi_{1,k}^s, \quad (2)$$

gdzie  $f_k = M_k/M$  oznacza ułamek miejsc adsorpcyjnych umieszczonych na  $k$ -tym płacie, związanych z energią  $E_{12,k}$ . Odpowiednia stała równowagi adsorpcyjnej ma następującą postać [14, 18]:

$$K_k = \left( \frac{\phi_{1,k}^s}{\phi_1^1} \right)^r \left( \frac{\phi_2^1}{\phi_{2,k}^s} \right) \quad (3)$$

gdzie  $\phi_2^1 = 1 - \phi_1^1$ ,  $\phi_{2,k}^s = 1 - \phi_{1,k}^s$ . Ponadto

$$K_k = \exp(E_{12,k}/RT) \quad (4)$$

oraz

$$E_{12,k} = r E_{1,k} - E_{2,k} \quad (5)$$

Parametr  $E_{i,k}$  ( $i=1,2$ ) oznacza energię adsorpcji składnika "i" na k-tym płacie. Symbol  $r$  występujący w równaniu (3) jest stosunkiem pól powierzchni siedzenia składników 2 i 1, tj.  $r = w_2^s/w_1^s$ . Na podstawie równania (2), przy użyciu metody kinetycznej opisanej w pracy [14], wyprowadzono następujące równanie (6):

$$\bar{K} = \exp(\bar{E}_{12}/RT) = \frac{(\phi_1^s)^{r/c}}{(\phi_2^s)^{1/c}} \frac{\phi_2^1}{(\phi_1^1)^r} \quad (6)$$

gdzie  $\bar{K}$  i  $\bar{E}_{12}$  oznaczają odpowiednio średnie stałych  $K_k$  oraz energii  $E_{12,k}$  i dotyczą całej heterogenicznej powierzchni ciała stałego [14]. Parametr  $c$  będący parametrem heterogeniczności można określić w sposób następujący [5]:

$$c = 1/(c_1 + 1) \quad (7)$$

gdzie  $c_1 \gg 0$  jest parametrem wolnym. W konsekwencji  $c \in (0,1)$  i charakteryzuje kształt quasi-gaussowskiej funkcji rozkładu energii adsorpcji. Gdy  $c=1$ , równanie (6) redukuje się do postaci równania Everetta opisującego proces adsorpcji na homogenicznej powierzchni ciała stałego z roztworów złożonych z cząsteczek o różnych rozmiarach [18]. Gdy  $r=1$ , to równanie (6) można przekształcić, otrzymując dokładne analityczne rozwiązanie wyrażenie (1) [2].

## ROZWAŻANIA TEORETYCZNE

Przyjmijmy następujący, typowy rozkład Gaussa zmiennej

$$E_{12} = rE_1 - E_2:$$

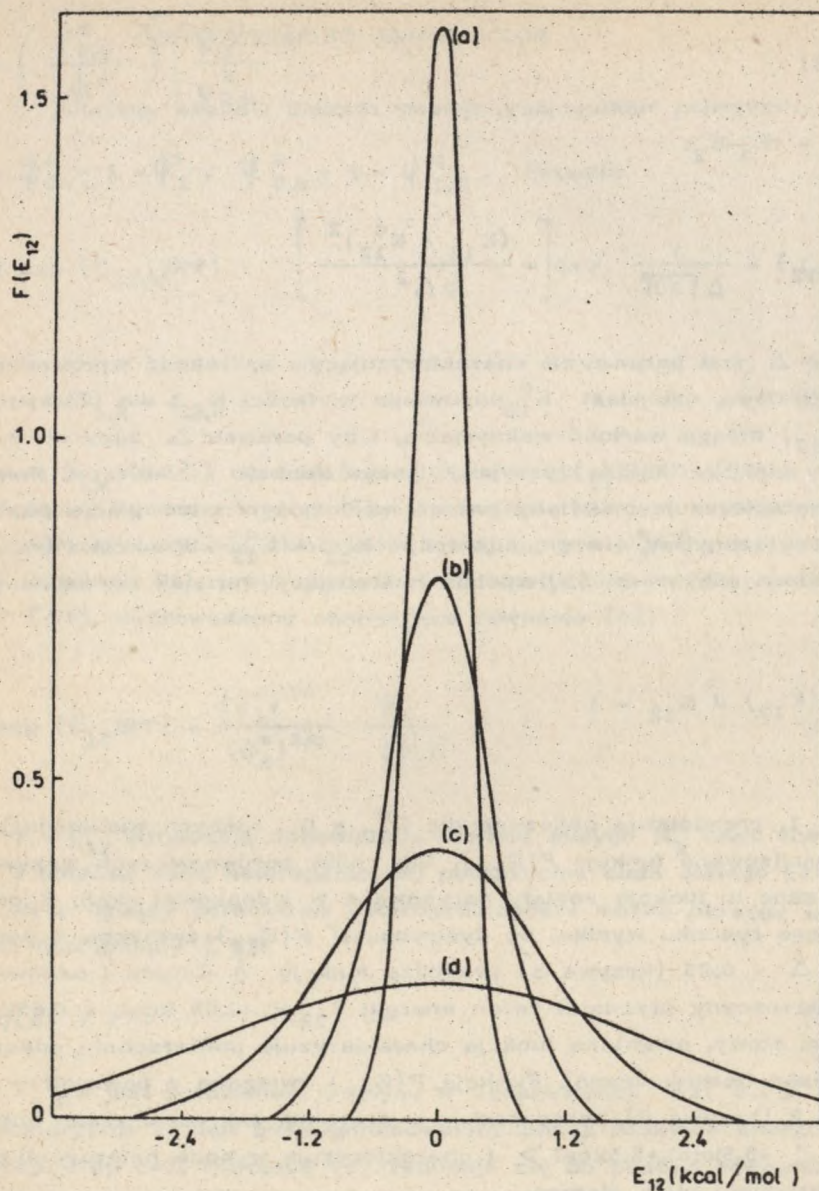
$$F(E_{12}) = \frac{1}{\Delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E_{12} - E_{12}^0)^2}{2\Delta^2}\right] \quad (8)$$

gdzie  $\Delta$  jest parametrem charakteryzującym szerokość wprowadzonego rozkładu, natomiast  $E_{12}^0$  odpowiada wielkości  $E_{12}$ , dla której funkcja  $F(E_{12})$  osiąga wartość maksymalną. Gdy parametr  $\Delta$  dąży do 0, to wtedy funkcja  $F(E_{12})$  przyjmuje postać funkcji  $\delta$ -Diraca. Funkcja ta charakteryzuje omawiany proces na homogenicznym płacie powierzchni związany z energią adsorpcji  $E_{12} = E_{12}^0$ . Funkcja  $F(E_{12})$  określona równaniem (8) spełnia następujący warunek normalizacji:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(E_{12}) dE_{12} = 1 \quad (9)$$

Ryc. 1, przedstawia obliczone dla  $E_{12}^0 = 0$  i różnych wielkości  $\Delta$  znormalizowane funkcje  $F(E_{12})$ . Dla celów porównawczych wszystkie pokazane tu funkcje zostały narysowane w jednakowej skali. Z omawianego rysunku wynika, że dystrybucja  $F(E_{12})$  związana z parametrem  $\Delta = 0,25$  (krzywa a) przybliża funkcję  $\delta$ -Diraca i odpowiada jej nieznaczny przedział zmian energii:  $E_{12} < -0,65 \text{ kcal}, +0,65 \text{ kcal} >$ . Innymi słowy, omawiana funkcja charakteryzuje powierzchnię adsorbentu bliską homogenicznej. Funkcja  $F(E_{12})$  związana z parametrem  $\Delta = 2$  (krzywa d) koresponduje z szerokim zakresem zmian energii:  $E_{12} < -5,5 \text{ kcal}, +5,5 \text{ kcal} >$  i charakteryzuje wysoce heterogeniczną powierzchnię ciała stałego.

Uwzględniając wyrażenie (2) należy zastąpić ciągły rozkład (8) rozkładem dyskretnym. W jednej z ostatnich prac Czarniecki i Jaroniec [20] wykazali, że taka procedura jest w pełni uzasadniona przy uwzględnieniu dostatecznie szerokiego przedziału zmian energii  $E_{12}$ .



Ryc. 1. Znormalizowane funkcje rozkładu określone równaniem (8) obliczone dla różnych wielkości  $\Delta$  oraz  $E_{12}^0 = 0$ :  $\Delta = 0.25$  (a);  $\Delta = 0.5$  (b);  $\Delta = 1$  (c);  $\Delta = 2$  (d)

W przypadku dyskretnego rozkładu energii adsorpcji warunek normalizacyjny (9) może być przepisany w następujący sposób:

$$\sum_{k=1}^N f_k = 1 \quad (10)$$

gdzie

$$f_k = F(E_{12,k}) / \sum_{k=1}^N F(E_{12,k}) \quad (11)$$

Należy podkreślić, że znaczenie parametru  $f_k$ , wynikające z równania (11) jest równoważne definicji (2). Uwzględniając cel naszych dalszych rozważań, na ryc. 2 przedstawiono funkcję  $F(E_{12})$  obliczoną przy założeniu, że  $\Delta = 1$  oraz  $E_{12}^0 = 0$ . W tym przypadku przedział znaczących zmian wielkości  $E_{12}$  jest następujący:  $E_{12} \in \langle -3,2 \text{ kcal}, +3,2 \text{ kcal} \rangle$ . Przedział ten został podzielony na 16 równych co do wielkości podprzedziałów, co oznacza, że wartość górnego indeksu w sumowaniu (10) jest równa:  $N=17$ . W celu wykazania użyteczności równania (6) zostały wykonane opisane niżej operacje numeryczne:

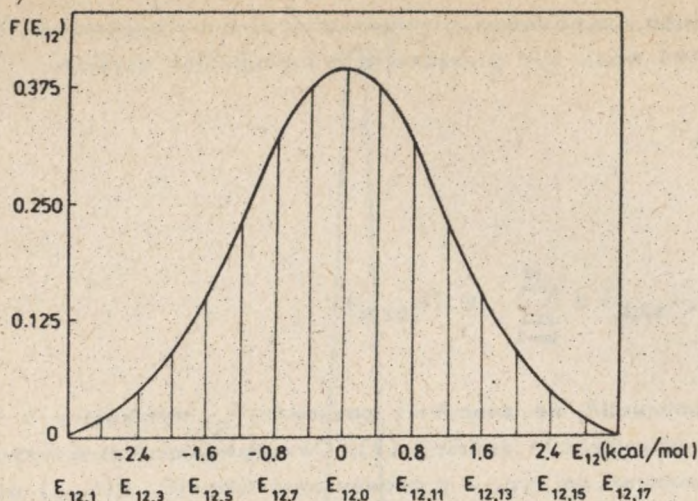
1. Przy użyciu wzoru (12) obliczono ułamki objętościowe  $\phi_1^I$  i  $\phi_2^I = 1 - \phi_1^I$ :

$$\phi_1^I = \frac{x_1^I}{x_1^I + r(1-x_1^I)} \quad (12)$$

dla danych wielkości  $r$  oraz  $x_1^I$ .

2. Stosując równanie (4) obliczono stałe równowagi  $K_k$  opisujące adsorpcję na homogenicznych płatach związanych z energiami  $E_{12,k}$  oszacowanymi dla danej funkcji  $F(E_{12})$  (patrz także ryc. 2).

3. Stosując równanie (2) obliczono ułamki objętościowe  $\phi_1^S$ . W tym celu na podstawie równania (11) znajdowano ułamek miejsc adsorpcyjnych umieszczonych na  $k$ -tym homogenicznym płacie, charakteryzowanym przez energię adsorpcji  $E_{12,k}$ . Ułamek objętościowy  $\psi_{1,k}^S$  odpowiadający adsorpcji na tym samym płacie obliczano rozwiązując numerycznie równanie (3), w którym występujące wielkości stałych  $K_k$  znajdowano na podstawie równania (4).



Ryc. 2. Schemat ilustrujący numeryczną procedurę stosowaną w celu weryfikacji równania (6)

4. Przeliczano ułamki objętościowe  $\phi_1^S$  na ułamki molowe  $X_1^S$ , stosując następującą formułę:

$$X_1^S = \frac{r\phi_1^S}{r\phi_1^S + (1-\phi_1^S)} \quad (13)$$

a następnie znajdowano izotermę nadmiarowej adsorpcji  $N_1^e = N_1^e(x_1^1)$ , opisującą omawiany proces na całej heterogenicznej powierzchni ciała stałego. Stosowano przy tym następujący wzór:

$$N_1^e = \frac{X_1^e - x_1^1}{r + X_1^S(1-r)} \quad (14)$$

Symulowane numerycznie izotermy  $\phi_1^S = \phi_1^S(\phi_1^1)$  oraz  $N_1^e = N_1^e(x_1^1)$  traktowano jako izotermy doświadczalne.

5. Stosując liniową postać wyrażenia (6) aproksymowano eksperymentalną funkcję  $\phi_1^S = \phi_1^S(\phi_1^1)$ :



$$\ln \frac{1-\phi_1^S}{(\phi_1^S)^r} = c \ln(\bar{K})^{-1} + c \ln \frac{1-\phi_1^I}{(\phi_1^I)^r} \quad (15)$$

6. Następnie, według równań (6), (12) - (15) obliczano teoretyczne izotermy nadmiarowej adsorpcji. Aby rozwiązać równanie (6) wprowadzono parametry  $c$  oraz  $\bar{K}$  znalezione na podstawie równania (15).

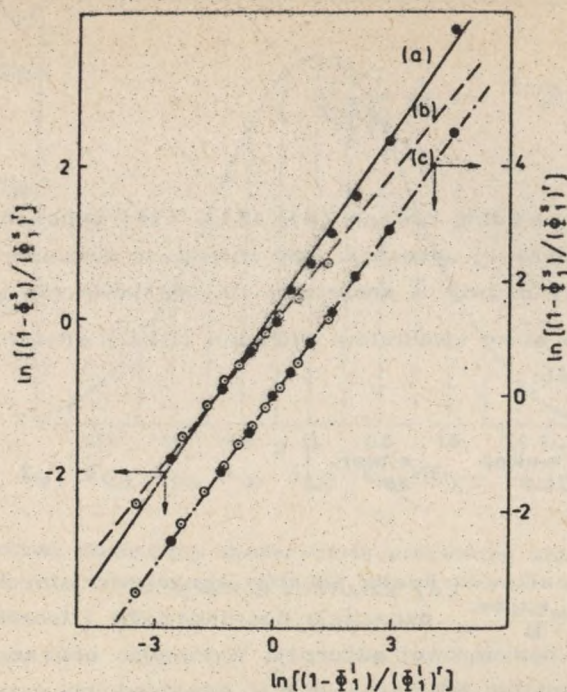
7. Obliczano sumę kwadratów odchyień (SKO) zdefiniowaną w następujący sposób:

$$SKO = \sum_{i=1}^I \left[ N_{1i}^{e, \text{eksp}} - N_{1i}^{e, \text{teor.}} \right]^2 \quad (16)$$

gdzie  $I$  oznacza całkowitą liczbę punktów eksperymentalnych. Symbole  $N_{1i}^{e, \text{eksp.}}$  oraz  $N_{1i}^{e, \text{teor.}}$  oznaczają doświadczalne i teoretyczne wielkości izoterm nadmiarowej adsorpcji. Wykonując obliczenia numeryczne według punktów 1-7 parametr  $r$  w odpowiednich wzorach zapisywano w postaci:  $r=1/r_1$ , gdzie  $r_1 = w_1^S/w_2^S$ . W trakcie obliczeń przyjęto, że  $r_1=0,6, 0,7, \dots, 1,4$ ,  $x_1^I=0,05, 0,15, \dots, 0,95$ ,  $I=10$ ,  $N=17$ ,  $RT=0,6 \text{ kcal/mol}$ .

## WYNIKI OBLICZEŃ NUMERYCZNYCH I ICH DYSKUSJA

Na ryc. 3 przedstawiono liniowe zależności  $\ln \left[ (1-\phi_1^S)/(\phi_1^S)^r \right]$  vs.  $\ln \left[ (1-\phi_1^I)/(\phi_1^I)^r \right]$  obliczone zgodnie z równaniem (15) dla  $E_{12}^0=0$  oraz  $\Delta = 0,25$  (prosta  $c$ ) i  $\Delta = 1$  (prosta  $a$  oraz  $b$ ). Dla obu wielkości  $\Delta$  punkty eksperymentalne znajdowano stosując równanie (2) dla  $r_1=0,6$  (białe kółka) oraz  $r_1=1,4$  (czarne kółka). Z ryc. 3 wynika, że równanie (15) będące liniową postacią równania (6) dobrze reprezentuje symulowane numerycznie dane adsorpcyjne zarówno dla  $\Delta = 0,25$  (mała powierzchniowa heterogeniczność) jak i dla  $\Delta = 1$  (znaczną powierzchniową heterogeniczność) (patrz także ryc. 1). W pierwszym przypadku parametr  $c$  określany bezpośrednio przez nachylenie linii prostych jest praktycznie niezależny od różnicy molekularnych rozmiarów obu skład-



Ryc. 3. Liniowa zależność obliczona według równania (15) dla symulowanych danych doświadczalnych,  $E_{12}^0=0$ . Pozostałe parametry adsorpcyjne:  $\Delta=1$ ;  $r_1=1.4$  (ciągła prosta a i czarne kółka),  $\Delta=1$ ;  $r_1=1.4$  (prosta c i czarne kółka),  $\Delta=0.25$ ;  $r_1=0.6$  (prosta c i białe kółka)

ników roztworu ( $c=0.997$  dla  $r_1=0.6$  oraz  $c=0.998$  dla  $r_1=1.4$ ), lecz w ostatnim przypadku omawiany parametr  $c$  jest nieznacznie zależny od  $r_1$  ( $c=0.643$  dla  $r_1=0.6$  oraz  $c=0.775$  dla  $r_1=1.4$ ). Innymi słowy, w przypadku adsorpcji na powierzchniach heterogenicznych z roztworów złożonych z cząsteczek o różnych rozmiarach parametr  $r_1$  zaburza prawdziwą wartość parametru heterogeniczności  $c$ . Na pierwszy rzut oka wniosek taki wydaje się zaskakujący, ponieważ bez względu na zmiany parametru  $r_1$  parametr  $c$  charakteryzujący za pośrednictwem parametru  $\Delta$  kształt funkcji rozkładu (8) powinien mieć wielkość stałą. Niemniej powyższy wynik pozostaje w pełnej zgodności z badaniami modelowymi wykonanymi na podstawie równania (6) i prezentowanymi

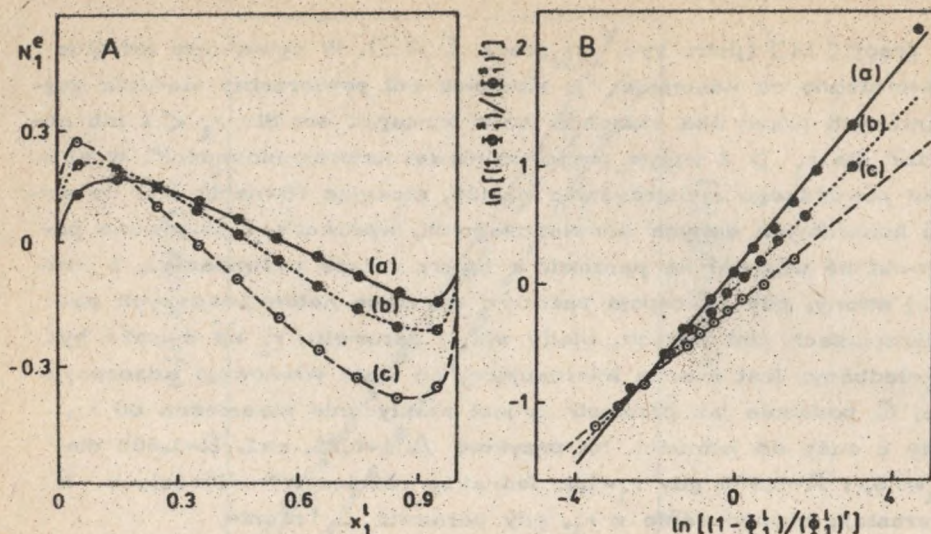
w pracy [14] (patrz ryc. 1 i praca [14]). W cytowanym artykule stwierdzono co następuje: „... stosunek pól powierzchni siadania zajmowanych przez oba składniki może wzmacniać się dla  $r_1 < 1$  lub obniżać dla  $r_1 > 1$  wpływ powierzchniowej heterogeniczności”. W obliczu powyższego spostrzeżenia należy, stosując równanie (6) do opisu konkretnych danych doświadczalnych, wprowadzać stosowane poprawki ze względu na parametr  $c$  (patrz dalsze rozważania). Z drugiej strony, gdy adsorpcja zachodzi na słabo heterogenicznych powierzchniach ciał stałych, wtedy wpływ parametru  $r_1$  na  $c$  może być zaniedbany. Jest rzeczą interesującą, że stała równowagi adsorpcyjnej  $\bar{K}$ , podobnie jak parametr  $c$ , jest praktycznie niezależna od  $r_1$ , gdy  $c$  dąży do jedności. Na przykład  $\Delta = 0,25$ ,  $c=1$ ,  $\bar{K}=1,008$  dla  $r_1=0,6$ , i  $\bar{K}=0,996$  gdy  $r_1=1,4$ . Jednakże różnice w wielkościach  $\bar{K}$  wzrastają równocześnie z  $r_1$ , gdy parametr  $\Delta$  rośnie.

Powyższe wnioski są w pełnej zgodności z wynikami przedstawionymi na ryc. 4. W części B tego rysunku przedstawiono liniową zależność (15), którą zastosowano do opisu symulowanych numerycznie, na podstawie równania (2) dla  $\Delta = 2$ , punktów eksperymentalnych. W części A ryc. 4 przedstawiono odpowiednie eksperymentalne i teoretyczne izotermy nadmiarowej adsorpcji. Oznaczenia na ryc. 4 są takie, jak na ryc. 3, z tym że linia przerywana z przekreślonymi kółkami (ryc. 4) odpowiada sytuacji, gdy  $r_1=1$ . Parametry  $c$ ,  $\bar{K}$  oraz SKO odpowiadające wynikom przedstawionym na ryc. 3, 4 są zamieszczone w tab. 1. Z tabeli tej wynika, że bez względu na zmiany parametru  $\Delta$  wielkości  $\bar{K}$  dla  $r_1=1$  odpowiadają energii  $E_{12}^0=0$ , przy czym w tym przypadku funkcja (8) osiąga wartość maksymalną, tj.  $\bar{K}=1$ . Przedstawioną wyżej uwagę można wytłumaczyć jak następuje: gdy  $r_1=1$ , to równanie (6) może być przekształcone do następującej postaci:

$$\ln \bar{K} = \left[ \frac{(E_1 - E_2)}{RT} \right] = \bar{E}_{12}^* / RT \quad (17)$$

Ponieważ funkcja (8) jest symetryczna ze względu na swój argument, wielkość  $\bar{E}_{12}^*$  jest wielkością średnią różnicy potencjałów adsorpcyjnych obu składników, dla których funkcja Gaussa osiąga wartość maksymalną, tj.  $\bar{E}_{12}^* = E_{12}^0 = 0$  i  $\bar{K} \approx 1$ . Ponadto wynik ten dowodzi dokładności procedury polegającej na zastąpieniu całki (1) sumą (2).

Zauważmy, że równanie (6) dla  $c=1$  oraz  $r_1=1$  przyjmuje postać najprostszego równania Everetta [22], które dla  $\bar{K}=K=1$  przewiduje



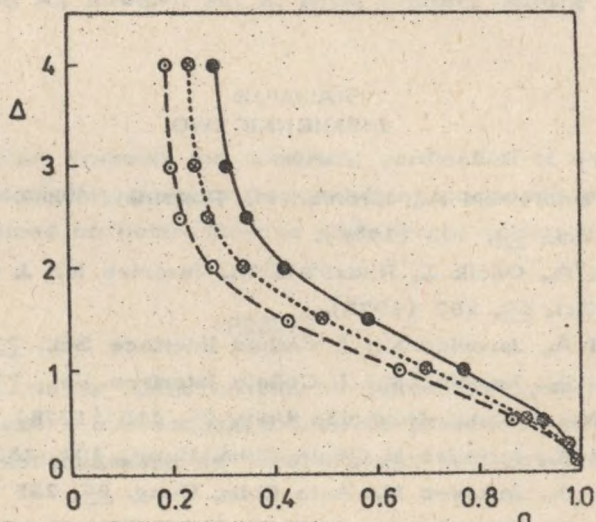
Ryc. 4 Symulowane izotermy nadmiarowej adsorpcji (A) oraz odpowiadające im funkcje (15) (B) obliczone dla  $E_{12}^0=0$  oraz  $\bar{K}=2$ . Kółkami oznaczono punkty eksperymentalne, natomiast linie oznaczają funkcje teoretyczne. Pozostałe parametry adsorpcyjne mają wartości:  $r_1=1.4$ ; (linia ciągła a i czarne kółka);  $r_1=1$  (linia przerywana b i przekreślone kółka);  $r_1=0.6$  (linia przerywana c i białe kółka)

zerową wielkość izotermy nadmiarowej adsorpcji w całym przedziale stężeń. Jak wynika z ryc. 4 oraz z prac [2-11] w trakcie adsorpcji z roztworów na heterogenicznych powierzchniach ciał stałych izoterma nadmiarowej adsorpcji jest różna od zera, nawet wtedy, gdy  $\bar{K}=1$  oraz  $r_1=1$ . Analogiczny wniosek jest prawdziwy w odniesieniu do adsorpcji na powierzchniach homogenicznych, gdy  $c=1$  oraz  $r_1 \neq 1$  [19].

Sumując uzyskane rezultaty możemy stwierdzić, że testowane równanie (6) zapewnia dobrą reprezentację danych doświadczalnych w szerokim zakresie zmian powierzchniowej heterogeniczności ciała stałego, przy czym parametr  $c$  uzyskany na podstawie tej formuły zależy od  $r_1$  gdy parametr  $\Delta$  rośnie. Prawdziwą wielkość parametru  $c$  można znaleźć za pomocą diagramu  $\Delta = \Delta(c)$  podobnego do tego,

Tab. 1. Parametry adsorpcyjne równania (6) obliczone dla  $E_{12}^0 = 0$   
oraz  $\Delta = 0,25, 1, 2$

$\Delta$	$r_1=(r)^{-1}$	c	$\bar{K}$	SKO	Nr ryc.
0,25	0,6	0,978	1,009	0,00009	3
	1,0	0,983	1,001	0,000006	
	1,4	0,988	0,998	0,00004	
1	0,6	0,643	1,141	0,0002	3
	1,0	0,679	1,001	0,00001	
	1,4	0,775	0,935	0,0004	
2	0,6	0,286	1,821	0,0004	4
	1,0	0,345	1,000	0,00003	
	1,4	0,422	0,715	0,0005	



Ryc. 5. Zależność  $\Delta = \Delta(c)$  obliczona przy użyciu równań (2) oraz (15) dla  $E_{12}^0 = 0$ . Pozostałe parametry adsorpcyjne mają następujące wartości:  $r_1 = 1,4$  (linia ciągła i czarne kółka);  $r_1 = 1$  (linia przerywana i przekreślone kółka);  $r_1 = 0,6$  (linia przerywana i białe kółka)

jaki zaprezentowano na ryc. 5. Rysunek ten potwierdza nasze uprzednie wnioski dotyczące wzoru (6), a mianowicie [14]:

- 1) równanie (6) koresponduje z gaussowską funkcją zmiennej  $E_{12}^0$
- 2) równanie (6) przewiduje, że parametr heterogeniczności  $c=c(\Delta)$  należy do przedziału:  $c \in (0,1)$ ,
- 3) gdy  $c=1$ , to parametr  $\Delta=0$  i funkcja (8) przyjmuje postać funkcji  $\delta$ -Diraca.

Jednocześnie, jak wynika z ryc. 5, równanie (6) daje niezadowalające wyniki, gdy  $\Delta > 2,5$  i  $c < 0,3$ , ponieważ wówczas wykres  $\Delta = \Delta(c)$  jest mało zależny od zmian  $\Delta$ . Jednakże parametry  $c$ , charakteryzujące większość układów eksperymentalnych są większe niż  $c=0,5$  [3, 23].

Aby obliczyć funkcje (8) charakteryzujące dowolny układ eksperymentalny wymagana jest znajomość parametru  $E_{12}^0$ . Procedura służąca temu celowi oraz zastosowanie równania (6) do analizy rzeczywistych układów adsorpcyjnych, a także inne zagadnienia dotyczące ciekłej adsorpcji z roztworów złożonych z cząsteczek o różnych powierzchniach siadania będą tematem następnej publikacji [19].

#### PIŚMIENNICTWO

1. Ościk J., Dąbrowski A., Jaroniec M., Rudziński W.: J. Colloid Interface Sci., 56, 403 (1976).
2. Dąbrowski A., Ościk J., Rudziński W., Jaroniec M.: J. Colloid Interface Sci., 69, 287 (1979).
3. Dąbrowski A., Jaroniec M.: J. Colloid Interface Sci., 73, 475 (1980).
4. Dąbrowski A., Jaroniec M.: J. Colloid Interface Sci., 77, 571 (1980).
5. Jaroniec M.: J. Catal. Hokkaido Univ., 26, 155 (1978).
6. Dąbrowski A., Jaroniec M.: Acta Chim. Hung., 104, 183 (1980).
7. Dąbrowski A., Jaroniec M.: Acta Chim. Hung., 99, 255 (1979).
8. Dąbrowski A., Jaroniec M., Garbacz J. K.: Rev. Roum. Chim., 28, 201 (1983).
9. Rudziński W., Partyka S.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 77, 2577 (1981).
10. Rudziński W., Narkiewicz J., Partyka S.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 78, 2361 (1982).

11. Jaroniec M., Marczewski A. W., Einicke W. D., Herden H., Schöner R.: *Monatsh. Chem.* 114, 857 (1983).
12. House W. A.: in: *Colloid Science* (Everett D. H., ed.), *Specialist Periodical Reports*, Vol. 4, London: Chem. Soc. 1982.
13. Dąbrowski A., Jaroniec M., Ościk J.: *Colloid and Surface Science* (Matijevic E., ed.), Vol. 14, New York: Wiley - Interscience 1986.
14. Dąbrowski A.: *Monatsh. Chem.* 114, 875 (1983).
15. Rudziński W., Łajtar L., Zajac J., Wolfram E., Paszli I.: *J. Colloid Interface Sci.* 96, 339 (1983).
16. Ościk J., Dąbrowski A., Jaroniec M.: in: *Physical Adsorption*, p. 91, Prague: Thomos (1975).
17. Ościk J., Dąbrowski A., Sokołowski S., Jaroniec M.: *J. Catal. Hokkaido Univ.* 23, 91 (1976).
18. Everett D. H.: *Trans. Faraday Soc.* 61, 2478 (1965).
19. Dąbrowski A., Jaroniec M.: - (w druku).
20. Czarniecki J., Jaroniec M.: *Surface Sci. Reports* 3, 301 (1984).
21. Jaroniec M., Dąbrowski A., Nowakowski G., Herden H., Einicke W. D., Schöner R.: *Z. für Phys. Chemie.* (w druku).
22. Everett D.H.: *Trans. Faraday Soc.* 60, 1803 (1964).
23. Dąbrowski A., Jaroniec M.: *Z. phys. Chemie, Leipzig* 261, 359 (1980).

## SUMMARY

This paper presents the numerical verification of equation describing an adsorption process from solutions composed of molecules of different sizes on heterogeneous surfaces of solids.

## РЕЗЮМЕ

В этой статье представлена численная проверка уравнения описывающего процесс адсорбции из растворов состоящих из молекул разного размера на гетерогенных поверхностях твердых тел.

