

Модельные предпосылки для вывода адсорбционного уравнения

Дубинина-Радушкевича

А.В. Твардовский

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

170026, Россия, Тверь, наб. Афанасия Никитина, 22

tvardovskiy@tstu.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.409

Аннотация: К настоящему времени предложено большое количество различных уравнений адсорбции и абсорбции, описывающие самые различные ситуации равновесий на однородных и неоднородных поверхностях адсорбентов, полимерах, микро-, мезо- и макропористых адсорбентах. Однако, наибольшую ценность представляют те работы, в которых предпринимаются попытки построить общую теорию адсорбции (и абсорбции). Из такого общего уравнения должны в качестве частных случаев следовать, по крайней мере, известные классические адсорбционные уравнения. Так, в работе [1] такое уравнение было предложено и показано, что из него в качестве частных случаев следуют классические уравнения Генри, Лэнгмюра, Брунауэра – Эмметта – Теллера с константами, имеющими ясный физический смысл. Так, константа в уравнении Генри определяется температурой, удельной поверхностью адсорбента, размером молекул адсорбата, молярной массой адсорбата и изостерической теплотой адсорбции (энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента). В выведенном частном уравнении Брунауэра – Эмметта – Теллера, в отличие от классического варианта, впервые указана ясная зависимость константы уравнения от конкретных физических характеристик адсорбционной системы. Она определяется концентрацией молекул адсорбата в жидкой фазе при рассматриваемой температуре, концентрацией молекул адсорбата при образовании плотного монослоя на поверхности адсорбента, энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента и теплотой конденсации. Представленный в этой работе подход может служить основой для моделирования самых различных адсорбционных и абсорбционных явлений, включая адсорбцию на микропористых адсорбентах. В адсорбционной науке получило широкое практическое применение адсорбционное уравнение Дубинина-Радушкевича, являющееся эмпирическим. В настоящей работе на основе [1] проведен термодинамический анализ уравнения Дубинина-Радушкевича и выявлены модельные предпосылки для теоретического вывода этого уравнения в широком диапазоне температур (до критической температуры T_{crit}).

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, абсорбция, термодинамика фазовых равновесий, уравнение Генри, уравнение Лэнгмюра, уравнение Брунауэра – Эмметта – Теллера, уравнение Дубинина-Радушкевича.

1. Введение

К настоящему времени самыми различными теоретическими методами проведено большое количество исследований адсорбционных равновесий. Более того, число подобных научных работ непрерывно растет (например, [2-11]), поскольку изучаемые системы очень различны и многообразны по своей природе. Представляется очень важным делать попытки построения общей теории адсорбционных явлений.

В работе [1] на основе феноменологического подхода выведено уравнение, которое является одним из выражений, характеризующих межфазное равновесие. Представленное уравнение описывает равновесные явления как адсорбции, так и абсорбции с единой точки зрения.

Было показано, что при определенных допущениях полученное уравнение переходит в известные классические уравнения Генри [12], Лэнгмюра [13], Брунауэра – Эмметта – Теллера (БЭТ) [14], константы которых имеют ясный физический смысл. Это уравнение имеет вид:

$$p = z[RT / (V_{\text{sorbed}} - F_{\text{sorbed}})] \exp(1 - q_{\text{st}} / (RT)), \quad (1)$$

где p – давление равновесной газовой фазы, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, z – фактор сжимаемости газовой фазы, q_{st} – изостерическая теплота адсорбции (абсорбции), V_{sorbed} – молярный объем адсорбированного (абсорбированного) вещества, соответствующий теплоте q_{st} при определенной температуре T и величине адсорбции (абсорбции) a , F_{sorbed} – недоступный объем для движения одного моля адсорбированного (абсорбированного) вещества. В работе [1] было отмечено, что могут быть получены новые уравнения адсорбции и абсорбции с использованием предложенного уравнения и соответствующих новых модельных предположениях.

Покажем, что при некоторых модельных предпосылках из уравнения (1) также следует известное уравнение Дубинина-Радушкевича (ДР), которое считается эмпирическим, с большим успехом применяющимся в адсорбционной науке.

2. Результаты и их обсуждение

Среди адсорбционных процессов имеет место физическая адсорбция, обусловленная дисперсионными взаимодействиями. К примеру, для углеродных адсорбентов определяющей составляющей адсорбционных взаимодействий являются дисперсионные силы. Увеличение энергии адсорбции в микропорах является одной из основных причин увеличения адсорбционной способности микропористых адсорбентов по сравнению с относительно макропористыми или непористыми адсорбентами той же химической природы [15]. Микропоры углеродных адсорбентов соизмеримы по размеру с адсорбированными молекулами.

Предполагается, что в результате адсорбции пара в микропорах и супермикропорах объем пор заполняется адсорбированными молекулами в соответствии с полями сил адсорбции в них и взаимодействиями между адсорбированными молекулами. Этот вид адсорбции известен как объемное заполнение микропор [15]. Одним из уравнений адсорбции в теории объемного заполнения микропор является уравнение ДР [16]:

$$W = W_0 \exp[-(A/E)^2], \quad (2)$$

$$A = RT \ln(p_s/p), \quad (3)$$

где W и W_0 – текущее и предельное значения адсорбции пара в единицах объема или массы, $A = -\Delta\bar{G}_{ads}$ – разность между химическим потенциалом насыщенного пара и текущим значением химического потенциала адсорбированного вещества при данной температуре (для идеального газа $A = RT \ln(p_s/p)$), p/p_s – относительное давление равновесной газовой фазы, E – характеристическая энергия адсорбции. Уравнение (2) для рассматриваемой здесь адсорбционной системы имеет два параметра: W_0 и E . Обычно уравнение ДР хорошо выполняется на практике в диапазоне относительных давлений пара $p/p_s =$ от 10^{-4} до 0,4-0,5.

Таким образом, чтобы перейти от (1), представляющего собой уравнение состояния межфазного равновесия, к какому-то конкретному уравнению адсорбции или абсорбции, необходимо знать две функциональные зависимости: энтропийного и энергетического факторов в зависимости от величины адсорбции. Эти зависимости жестко связаны с выбранной моделью адсорбции. И если в простейших моделях, таких как модели Генри, Лэнгмюра и БЭТ, требуемая информация может быть найдена в их исходных постулатах, то уравнение ДР, называемое эмпирическим уравнением, должно быть серьезно проанализировано, чтобы получить эту информацию.

Применение уравнения ДР для различных диапазонов температур (до температура кипения T_{boil} ; $T_{boil} \leq T \leq T_{crit}$; после критической температуры T_{crit}) имеет свои особенности. Так, например, при температурах до T_{boil} молярный объем адсорбированного вещества обычно принимают равным молярному объему жидкости при температуре эксперимента. Исходя из этого принципа в заданном диапазоне температур, построим так называемую характеристическую зависимость (или кривую) W от A .

Что означает условие равенства молярных объемов? С точки зрения феноменологической термодинамики это равносильно тому, что изменение энтропии $\Delta S = 0$ при $T = const$ и $V = const$. Таким образом, инвариантность характеристической кривой при равенстве молярных объемов адсорбированного вещества и жидкости при температуре эксперимента

$$(\partial A / \partial T)_W = 0, [15] \quad (4)$$

есть не что иное, как:

$$(\partial(-\Delta\bar{H}_{ads}) / \partial T)_W = (\partial Q / \partial T)_W = 0, \quad (5)$$

$\Delta\bar{H}_{ads}$ – изменение парциальной молярной энтальпии адсорбированного вещества относительно жидкого состояния. $Q = q_{st} - q_L$ – чистая теплота адсорбции, q_L – теплота испарения). При этом естественно

подразумевается, что в интервале температур до T_{boil} равновесная газовая фаза является идеальной.

Следовательно, при рассмотрении модельных предпосылок, лежащих в основе уравнения ДР, речь идет о жидкости или жидкоподобном адсорбированном веществе в поле адсорбента. Жидкоподобное состояние, очевидно, не является жидкостью, но по одному критерию - концентрации молекул - соответствует жидкости.

Существуют ли аналогии в теории адсорбции? Конечно, они существуют. Примером может служить модель полимолекулярной адсорбции Хилла [17, 18]. В ней рассматривается адсорбционная пленка в поле твердого неполярного адсорбента с плоской границей раздела. Модель предполагает, что адсорбированная пленка имеет плотность всюду равную плотности трехмерной жидкости.

Следует отметить, что температурная инвариантность характеристической кривой обсуждалась в ряде работ в рамках феноменологической теории адсорбции на неоднородных поверхностях [19-21]. С физической точки зрения наиболее разумными являются предположения, необходимые для вывода правила температурной инвариантности характеристической кривой, представлены в [19]. С современной точки зрения суть данной работы состоит в следующем: правило температурной инвариантности характеристической кривой означает, что парциальная молярная энтропия адсорбированного вещества равна молярной энтропии жидкости:

$$\Delta \bar{S}_{ads} = 0.$$

Бакаев [22] пришел, по существу, к аналогичному выводу, но в терминах молекулярной теории. Таким образом, из вышеизложенных соображений величина Q и адсорбция a связаны соотношением:

$$a = a_0 \exp[-(-\Delta \bar{H}_{ads} / E)^2], \quad (6)$$

или

$$a = a_0 \exp[-(Q / E)^2], \quad (7)$$

где a_0 – предельная величина адсорбции в единицах массы.

Теперь, располагая этой информацией, мы можем сформулировать модельные предпосылки уравнения ДР в интервале температур до T_{boil} , а именно:

- 1) Жидкоподобное состояние адсорбированного вещества в поле адсорбента при $\Delta \bar{S}_{ads} = 0$;
- 2) Адсорбированное вещество распределено в поле адсорбента по чистой теплоте адсорбции в соответствии с формулой (7).

Такую модель можно сравнить с уравнением (1), описывающим состояние межфазного равновесия, для получения соответствующего уравнения адсорбции. Для этого запишем (1) в виде:

$$p_s = [RT / (\tilde{V}_{liq} - F_{liq})] \exp(1 - q_L / (RT)), \quad (8)$$

($\tilde{V}_{liq}$ – молярный объем жидкости, F_{liq} – объем, недоступный для движения моля молекул в жидкости). Формула (8) представляет собой условие состояния равновесия чистой жидкости с ее насыщенным паром. Если разделить выражение (8) на (1), прологарифмировать левую и правую части частного и преобразовать полученное уравнение, то с учетом (8) и условия $V_{ads} = \tilde{V}_{liq}$ (и $F_{ads} = F_{liq}$) мы получим уравнение ДР:

$$a = a_0 \exp[-(A/E)^2],$$

или

$$a = a_0 \exp[-(Q/E)^2].$$

Очевидно ли выражение (5), т.е. $(\partial Q / \partial T)_w = 0$? С физической точки зрения это совершенно ясно. Для данных систем мы говорим о жидком или жидкоподобном состоянии адсорбированного вещества, т.е. модель не учитывает адсорбционную область Генри, присущую всем реальным системам. Адсорбированное вещество занимает адсорбционное пространство адсорбента строго по характерному для рассматриваемых систем закону. Этим законом может быть любой из широкой и разнообразной группы, например, линейный закон, как в модели Темкина [23]. В данном случае независимо от температуры закон заполнения не меняется, так как адсорбированное вещество взаимодействует с полем адсорбента за счет дисперсионных сил, не зависящих от T . При T – независимом законе распределения определенным величинам $Q_1, Q_2, \dots$ строго соответствуют определенные величины $W_1, W_2, \dots$ заполненных объемов адсорбированным веществом. Таким образом, если рассматривать равные объемы и при разных температурах, то им, очевидно, будут соответствовать равные чистые теплоты при разных значениях адсорбции. Строго говоря, такой подход справедлив лишь в том случае, когда плотность адсорбированного вещества предполагается одинаковой в любой точке адсорбционного пространства при данной величине адсорбции a (в данном случае $\rho_{ads} = \rho_{liq}$) и, дополнительно, температурный коэффициент расширения везде одинаков.

Теперь, естественно, возникает вопрос о сосуществовании фаз в порах размером до 6-7 Å и более. Четкий ответ на этот вопрос дает Ландау [24]: сосуществование фаз в линейной системе невозможно; т.е. фазы, имеющие только одну точку контакта, сосуществовать не могут. Рассматриваемые же нами системы имеют не менее двух-трех точек

соприкосновения; т.е. с физической точки зрения эти системы могут сосуществовать.

Проанализируем уравнение (7) с термодинамической точки зрения. Если мы используем выражение

$$q_{st} = -R(\partial \ln(p) / \partial T^{-1})_a, \quad (9)$$

тогда, полагая $Q = -\Delta \bar{G}_{ads}$, уравнение (7) дает

$$Q = E[\ln(a_0 / a)]^{1/2} \text{ (если } \Delta \bar{S}_{ads} \cong 0 \text{)}, \quad (10)$$

$$\Delta \bar{S}_{ads} = -(1/T^2)[\partial(-\Delta \bar{G}_{ads}) / \partial T^{-1}]_a = -(1/T^2)[\partial Q / \partial T^{-1}]_a = \\ -(1/T^2)[\partial[E(\ln(a_0 / a))^{1/2}] / \partial T^{-1}]_a. \quad (11)$$

Тот факт, что уравнение ДР не выполняется при малых величинах адсорбции, т.е. не распространяется на область Генри, очевиден. Рассматривается модель жидкоподобного адсорбированного вещества. Таким образом, в данной модели игнорируется область адсорбции с малыми величинами a , в которой энтропийный фактор ответственен за разброс отдельных молекул адсорбированного вещества по поровому пространству адсорбента на как можно более удаленное расстояние друг от друга. Отсчет начинают от определенной величины адсорбции, когда уже можно говорить о жидкоподобном состоянии адсорбированного вещества. Тогда, как видно из уравнения (10), величина Q является корректной для $a \rightarrow a_0$. Как следует из уравнения (11), для выполнения условия $\Delta \bar{S}_{ads} \cong 0$ необходимо выполнение условия

$$-(1/T^2)[\partial Q / \partial T^{-1}]_a = [\partial Q / \partial T]_a \cong 0,$$

что является вполне удовлетворительным приближением для исследуемых адсорбционных систем.

Полагаем, что плотность адсорбированного вещества $\rho_{ads} \geq \rho_{liq}$ (даже если эта разница невелика) в интервале температур $T_{boil} \leq T \leq T_{crit}$, где ρ_{liq} – плотность жидкости при рассматриваемой температуре T . Очевидно, что $\Delta \rho = \rho_{ads} - \rho_{liq}$ будет более существенной при повышенных температурах, из-за увеличения сжимаемости адсорбированного вещества. ρ_{ads} является функцией величины адсорбции a , а также температуры T . В [25], например, в области $T_{boil} \leq T \leq T_{crit}$ ρ_{ads} аппроксимируется линейной зависимостью от T . Тогда мы можем записать уравнение адсорбции (7) в виде:

$$a / \rho_{ads} = W_0 \exp[-(Q / E)^2] = W_0 \exp[-((- \Delta \bar{G}_{ads} - T \Delta \bar{S}_{ads}) / E)^2] \\ \text{или} \\ a = [(W_0 \rho_{ads,0}) / \rho_{ads,0}] \rho_{ads} \exp[-((- \Delta \bar{G}_{ads} - T \Delta \bar{S}_{ads}) / E)^2] = \\ a_0 \gamma \exp[-((- \Delta \bar{G}_{ads} - T \Delta \bar{S}_{ads}) / E)^2]. \quad (12)$$

В последнем выражении $\rho_{ads,0}$ – плотность адсорбированного вещества, соответствующая значению a_0 , для которого $Q = 0$; $\gamma = \rho_{ads} / \rho_{ads,0} > 1$. Тот факт, что уравнение ДР в виде

$$a = a_0 \exp[-(-\Delta\bar{G}_{ads} / E)^2]$$

находит успешное применение на практике, лишь подчеркивает взаимную компенсацию характеристик γ и $T\Delta\bar{S}_{ads}$ в уравнении (12). Тем не менее, использование этого уравнения в диапазоне $T_{boil} \leq T \leq T_{crit}$ дает приблизительные результаты и может быть физически оправдано только при $\gamma \approx 1$ по указанным выше причинам.

Что касается перехода от одного адсорбата к другому, то с физической точки зрения все остается абсолютно тем же. Только разные Q и, следовательно, разные E будут соответствовать одинаковым занимаемым объемам (поскольку изменяются константы дисперсионного взаимодействия).

3. Заключение

Таким образом, на основе феноменологической термодинамики получено уравнение (1) [1], которое представляет собой одно из возможных выражений условия межфазного равновесия и позволяет с единой точки зрения описать явления как адсорбции, так и абсорбции. Показано, что из него в качестве частных случаев непосредственно следуют известные уравнения адсорбции Генри, Лэнгмюра, и БЭТ, константы которых имеют ясный физический смысл [1]. Термодинамический анализ эмпирического уравнения ДР (Дубинина-Радushкевича) позволил выявить модельные предпосылки для вывода этого уравнения. Подтверждена корректность этого уравнения с термодинамической точки зрения. В уравнение ДР внесены необходимые поправки, которые дают удовлетворительные результаты в интервале заполнений и температур, для которых использовалось это уравнение. Показано, что уравнение ДР непосредственно следует из более общего уравнения - условия межфазного равновесия (1).

Библиографический список:

1. **Твардовский, А.В.** Общий феноменологический подход для описания адсорбционных и абсорбционных равновесий / А.В. Твардовский // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 321-330. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321.
2. **Sanchez-Varretti, F.O.** Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results / F.O. Sanchez-Varretti, F.M. Bulnes, A.J. Ramirez-Pasto // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.
3. **Pérez-Chávez, N.A.** Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers / N.A. Pérez-Chávez, A.G. Albesa, G.S. Longo // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.

4. **Abbasi, A.** Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS₂ nanosheets investigated by DFT calculations / A. Abbasi, A. Abdelrasoul, J.J. Sardroodi // *Adsorption*. – 2019. – V. 25. – I. 5. – P. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
5. **Sladekova, K.** The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO₂ and water in metal organic frameworks / K. Sladekova, C. Campbell, C. Grant et al. // *Adsorption*. – 2021. – V. 27. – I. 6. – P. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
6. **Sastre, G.J.** Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes / G.J. Sastre, J. Kärger, D.M. Ruthven // *Adsorption*. – 2021. – V. 27. – I. 5 (Topical Issue: Diffusion in Nanoporous Solids. – V. 2). – P. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
7. **Van Assche, T.R.C.** An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior / T.R.C. Van Assche, G.V. Baron, J.F.M. Denaye // *Adsorption*. – 2018. – V. 24. – I. 6. – P. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.
8. **Dastani, N.** Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier / N. Dastani, A. Arab, H. Raissi // *Adsorption*. – 2020. – V. 26. – I. 6. – P. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
9. **Avijegon, G.** Binary and ternary adsorption equilibria for CO₂/CH₄/N₂ mixtures on Zeolite 13X beads from 273 to 333 K and pressures to 900 kPa / G. Avijegon, G. Xiao, G. Li, E.F. May // *Adsorption*. – 2018. – V. 24. – I. 4. – P. 381-392. DOI: 10.1007/s10450-018-9952-3.
10. **Ghasemi, A.S.** A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C₆₀ fullerene / A.S. Ghasemi, F. Mashhadban, F. Ravari // *Adsorption*. – 2018. – V. 24. – I. 5. – P. 471-480. DOI: 10.1007/s10450-018-9960-3.
11. **Berezovsky, V.** Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model / V. Berezovsky, S. Öberg // *Adsorption*. – 2018. – V. 24. – I. 4. – P. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
12. **Henry, D.C.** A kinetic theory of adsorption / D.C. Henry // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6*. – 1922. – V. 44. – I. 262. – P. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
13. **Langmuir, I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // *Journal of the American Chemical Society*. – 1918. – V. 40. – I. 9. – P. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
14. **Brunauer, S.** Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – V. 60. – I. 2. – P. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
15. **Дубинин, М.М.** Современное состояние теории объемного заполнения микропор адсорбентов при адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами / М.М. Дубинин // *Журнал физической химии*. – 1965. – Т. 39. – Вып. 6. – С. 1305-1317.
16. **Дубинин, М.М.** Сорбция и структура активных углей. 1. Исследование адсорбции органических паров / М.М. Дубинин, Е.Д. Заверина, Л.В. Радужкевич // *Журнал физической химии*. – 1947. – Т. 21. – Вып. 11. – С. 1351-1362.
17. **Hill, T.L.** Physical adsorption and the free volume model for liquids / T.L. Hill // *Journal of Chemical Physics*. – 1949. – V. 17. – I. 6. – P. 590. DOI: 10.1063/1.1747341.
18. **Hill, T.L.** Extension of Fowler's treatment of surface tension to physical adsorption / T.L. Hill // *Journal of Chemical Physics*. – 1949. – V. 17. – I. 7. – P. 668-669. DOI: 10.1063/1.1747364.
19. **Tompkins, F.C.** Adsorption isotherms for nonuniform surfaces / F.C. Tompkins // *Transactions of the Faraday Society*. – 1950. – V. 46. – P. 580-586. DOI: 10.1039/TF9504600580.
20. **Hobson, J.P.** A new method for finding heterogeneous energy distributions from physical adsorption isotherms / J.P. Hobson // *Canadian Journal of Physics*. – 1965. – V. 43. – I. 11. – P. 1934-1940. DOI: 10.1139/p65-187.
21. **Harris, L.B.** Adsorption on a patchwise heterogeneous surface: II. Heats of adsorption from the condensation approximation / L.B. Harris // *Surface Science*. – 1969. – V. 13. – I. 2. – P. 377-392. DOI: 10.1016/0039-6028(69)90198-8.
22. **Бакаев, В.А.** Молекулярная теория физической адсорбции на неоднородных поверхностях и в микропористых адсорбентах: автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04 / Бакаев Виктор Александрович. – М.: МГУ, 1989. – 39 с.
23. **Темкин, М.И.** Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях при взаимодействии адсорбированных молекул / М.И. Темкин // *Журнал физической химии*. – 1941. – Т. 15. – Вып. 3. – С. 296-332.
24. **Ландау, Л.Д.** Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – Том 5. – Часть 1. – 564 с.
25. **Николаев, К.М.** Об адсорбционных свойствах углеродных адсорбентов. Сообщение 3. Исследование

изотерм адсорбции газов и паров на активных углях в широком интервале температур, включая критическую область / К.М. Николаев, М.М. Дубинин // Известия АН СССР. Отделение химических наук. – 1958. – Т. 7. – Вып. 10. – С. 1165-1174.

References:

1. Tvardovskiy A.V. Obshchij fenomenologicheskij podkhod dlya opisaniya adsorbtsionnykh i absorbtionnykh ravновесij [General phenomenological approach for the description of adsorption and absorption equilibria], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 321-330. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321. (In Russian).
2. Sanchez-Varretti F.O., Bulnes F.M., Ramirez-Pasto A.J. Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.
3. Pérez-Chávez N.A., Albesa A.G., Longo G.S. Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.
4. Abbasi A., Abdelrasoul A., Sardroodi J.J. Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS₂ nanosheets investigated by DFT calculations, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 5, pp. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
5. Sladekova K., Campbell C., Grant C. et al. The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO₂ and water in metal organic frameworks, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 6, pp. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
6. Sastre G.J., Kärger J., Ruthven D.M. Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 5 (Topical Issue: Diffusion in Nanoporous Solids, vol. 2), pp. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
7. Van Assche T.R.C., Baron G.V., Denaye J.F.M. An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 6, pp. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.
8. Dastani N., Arab A., Raiss H. Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier, *Adsorption*, 2020, vol. 26, issue 6, pp. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
9. Avijegon G., Xiao G., Li G., May E.F. Binary and ternary adsorption equilibria for CO₂/CH₄/N₂ mixtures on Zeolite 13X beads from 273 to 333 K and pressures to 900 kPa, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 381-392. DOI: 10.1007/s10450-018-9952-3.
10. Ghasemi A.S., Mashhadban F., Ravari F. A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C₆₀ fullerene, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 5, pp. 471-480. DOI: 10.1007/s10450-018-9960-3.
11. Berezovsky V., Öberg S. Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
12. Henry D.C. A kinetic theory of adsorption, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6*, 1922, vol. 44, issue 262, pp. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
13. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, vol. 40, issue 9, pp. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, issue 2, pp. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
15. Dubinin M.M. Sovremennoe sostoyanie teorii ob"emnogo zapolneniya mikropor adsorbentov pri adsorbtsii gazov i parov uglerodnymi adsorbentami [Modern state of the theory of volume filling of micropore adsorbents during adsorption of gases and steams on carbon adsorbents], *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1965, vol. 39, issue 6, pp. 1305-1317. (In Russian).
16. Dubinin M.M., Zaverina E.D., Radushkevich L.V. Sorbtziya i struktura aktivnykh uglej. 1. Issledovanie adsorbtsii organicheskikh parov [Sorption and structure of active carbons. 1. Investigation of organic vapor adsorption], *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1947, vol. 21, issue 11, pp. 1351-1362. (In Russian).
17. Hill T.L. Physical adsorption and the free volume model for liquids, *Journal of Chemical Physics*, 1949, vol. 17, issue 6, p. 590. DOI: 10.1063/1.1747341.
18. Hill T.L. Extension of Fowler's treatment of surface tension to physical adsorption, *Journal of Chemical Physics*, 1949, vol. 17, issue 7, pp. 668-669. DOI: 10.1063/1.1747364.
19. Tompkins F.C. Adsorption isotherms for nonuniform surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, 1950, vol. 46, pp. 580-586. DOI: 10.1039/TF9504600580.

20. Hobson J.P. A new method for finding heterogeneous energy distributions from physical adsorption isotherms, *Canadian Journal of Physics*, 1965, vol. 43, issue 11, pp. 1934-1940. DOI: 10.1139/p65-187.
21. Harris L.B. Adsorption on a patchwise heterogeneous surface: II. Heats of adsorption from the condensation approximation, *Surface Science*, 1969, vol. 13, issue 2, pp. 377-392. DOI: 10.1016/0039-6028(69)90198-8.
22. Bakaev V.A. *Molekulyarnaya teoriya fizicheskoy adsorbtsii na neodnorodnykh poverkhnostyakh i v mikroporistykh adsorbentakh* [The molecular theory of physical adsorption on inhomogeneous surfaces and in microporous adsorbents: dissertation], Doctor phys.-math. sci. diss. abstr.: 02.00.04., Moscow, Moscow State University, 1989, 39 p. (In Russian).
23. Temkin M.I. Adsorbtsionnoe ravновесие i kinetika protsessov na neodnorodnykh poverkhnostyakh pri vzaimodejstvii adsorbirovannykh molekul [Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules], *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1941, vol. 15, issue 3, pp. 296-332. (In Russian).
24. Landau L.D., Lifshits E.M. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics], Moscow, Nauka Publ., 1976, vol. 5, part 1, 564 p. (In Russian).
25. Nikolaev K.M., Dubinin M.M. Concerning adsorptional properties of carbon adsorbents 3. A study of adsorption isotherms of gases and vapors on active carbons over a wide interval of temperatures, including the critical region, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 1958, vol. 7, issue 10, pp. 1124-1133. DOI: 10.1007/BF00914939.

Original article

Model prerequisites for derivation of the Dubinin-Radzhkevich adsorption equation

A.V. Tvardovsky

Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.409

Abstract: To date, a large number of different adsorption and absorption equations have been proposed, describing a variety of equilibrium situations on homogeneous and inhomogeneous surfaces of adsorbents, polymers, micro-, meso- and macroporous adsorbents. However, the most valuable works are those in which attempts are made to build a general theory of adsorption (and absorption). At least the well-known classical adsorption equations should follow from such a general equation as special cases. Thus, in [1] such an equation was proposed and it was shown that the classical Henry, Langmuir, and Brunauer – Emmett – Teller equations with constants having a clear physical meaning follow from it as special cases. Thus, the constant in the Henry equation is determined by the temperature as well as by the specific surface of the adsorbent, the size of the adsorbate molecules, the molar mass of the adsorbate, and the isosteric heat of adsorption (the energy of interaction of the adsorbate molecules with the surface of the adsorbent). In the derived Brunauer – Emmett – Teller partial equation, in contrast to its classical version, a clear dependence of the equation constant on the specific physical characteristics of the adsorption system is provided for the first time. The dependence in question is determined by the concentration of adsorbate molecules in the liquid phase at the temperature under consideration, the concentration of adsorbate molecules during the formation of a dense monolayer on the surface of the adsorbent, and by the energy of interaction of adsorbate molecules with the surface of the adsorbent and the heat of condensation. The presented approach can serve as a basis for modeling a variety of adsorption and absorption phenomena, including adsorption on microporous adsorbents. The Dubinin-Radzhkevich adsorption equation, which is an empirical one, has been widely applied in adsorption science. In this paper, based on [1], a thermodynamic analysis of the Dubinin-Radushkevich equation is carried out and model prerequisites for the theoretical derivation of this equation in a wide temperature range (up to the critical temperature T_{crit}) are identified.

Keywords: *adsorption, adsorbent, absorption, thermodynamics of phase equilibria, Henry equation, Langmuir equation, Brunauer – Emmett – Teller equation, Dubinin-Radushkevich equation.*

Твардовский Андрей Викторович – д.ф.-м.н., профессор, и.о. ректора ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Andrey V. Tvardovskiy – Dr. Sc., Professor, Acting Rector, Tver State Technical University

Поступила в редакцию/received: 01.07.2024; после рецензирования/revised: 27.07.2024; принята/accepted: 30.07.2024.