

Уравнение межфазного адсорбционного равновесия

А.В. Твардовский

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

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

tvardovskiy@tstu.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.419

Аннотация: Несмотря на интенсивное развитие адсорбционной науки, в ней, все-таки, остается достаточно много нерешенных вопросов. В этой связи можно выделить, по крайней мере, один из них. Еще в 1927 году [1] было установлено, что при адсорбции газов и паров твердые тела изменяют свои размеры. Однако, развитию исследований в этом направлении долгое время мешали отсутствие теоретических представлений и большие экспериментально-методические трудности. Между тем изучение деформации твердых тел при адсорбции имеет большое значение как для развития термодинамики адсорбции, так и для практических целей. В учении об адсорбции широко распространен метод описания адсорбционного равновесия, при котором роль твердого тела сводится только к созданию адсорбционного силового поля, в котором находится адсорбат. Сам адсорбент при этом считается термодинамически инертным. Очевидно, что анализ двухкомпонентной системы заменяют рассмотрением только одного компонента – адсорбата. Однако, сам факт существования деформации твердого тела при адсорбции непосредственно указывает на недостаточную строгость описания адсорбционного равновесия на языке представлений об однокомпонентной системе как это принималось при выводе, например, классических уравнений Генри, Лэнгмюра или БЭТ (Брунауэра – Эмметта – Теллера). Поэтому наибольшую ценность представляют те работы, в которых предпринимаются попытки построить общую теорию адсорбции (и абсорбции), включая явления на деформирующихся адсорбентах (абсорбентах). Из такого общего уравнения должны в качестве частных случаев следовать, по крайней мере, известные классические адсорбционные уравнения. В работе [2] такое уравнение было предложено и показано, что из него в качестве частных случаев следуют классические уравнения Генри, Лэнгмюра, БЭТ 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 БЭТ, 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 и деформирующихся телах. Настоящая работа продолжает проведенные исследования. В ней показано, что частными случаями уравнения, представленного в [2], являются известные классические уравнения Фаулера-Гуггенгейма и Темкина.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, абсорбция, термодинамика фазовых равновесий, уравнение Генри, уравнение Лэнгмюра, уравнение Брунауэра – Эмметта – Теллера, уравнение Фаулера-Гуггенгейма, уравнение Темкина.

1. Введение

Хорошо известно, что адсорбционная наука развивается бурными темпами. И это, прежде всего, связано с большим потенциалом практического использования результатов исследований. Важное значение имеет построение общей теории адсорбции (и абсорбции) с уравнениями, в которых константы имели бы ясный физический смысл и которые при определенных модельных предпосылках переходили бы в частные уравнения адсорбции (абсорбции). В этом смысле следует отметить работы [3-12].

В работе [2] 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 [13], Лэнгмюра [14], Брунауэра – Эмметта – Теллера [15], константы которых имеют ясный физический смысл. Это уравнение имеет вид:

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

где p – давление равновесной газовой фазы, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, z – фактор сжимаемости газовой фазы, q_{st} – изостерическая теплота адсорбции (абсорбции), V_{ads} – молярный объем адсорбированного (абсорбированного) вещества, соответствующий теплоте q_{st} при определенной температуре T и величине адсорбции (абсорбции) a , F_{ads} – недоступный объем для движения одного моля адсорбированного (абсорбированного) вещества. В работе [2] 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 известные уравнения Фаулера-Гуттенгейма [16], Темкина [17].

2. Результаты и их обсуждение

Во-первых, следует отметить, что из (1) следует известное так называемое изостерическое уравнение адсорбции:

$$\ln(p) = \ln(zRT / (V_{ad\kappa} - F_{ad\kappa})) + 1 - q_{st} / (RT) \quad (2)$$

или

$$\ln(p) = A(T) - q_{st}(T) / (RT).$$

Формула (2) показывает, что $A(T)$ является слабо изменяющейся функцией температуры.

Используя термодинамическое тождество, связывающее изменения (относительно жидкого состояния) парциальной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии адсорбированного вещества, можно показать, что предэкспоненциальный множитель в (1) является энтропийным фактором. Если для простоты положить $z = 1$, то получим:

$$\Delta \bar{S}_{ads} = R \ln[(V_{ads} - F_{ads}) / (V_{liq} - F_{liq})], \quad (3)$$

где V_{liq} – молярный объем жидкой фазы, F_{liq} – недоступный объем для движения одного моля жидкости.

Предложенное уравнение (1) справедливо как для случаев адсорбции, так и абсорбции для самых различных адсорбентов (абсорбентов), включая и деформирующиеся.

а) Уравнение Фаулера-Гуггенгейма [16]

В этой модели предполагаем, что $z = 1$. Поверхность адсорбента принимается однородной. В отличие от модели Генри здесь учитываются размеры адсорбированных молекул.

В связи с этим из уравнения (1) следует:

$$p = [RT / (cV_{ads})] \exp(1 - q_{st} / (RT)) = [N_A kT / (cV_{ads})] \exp(1 - q_{st} / (RT)), \quad (4)$$

где $c = (V_{ads} - F_{ads}) / V_{ads}$, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана.

Если латеральное взаимодействие адсорбированных молекул игнорируется и подразумевается, что $q_{st} = const$, то уравнение (4) с помощью выражения для концентрации адсорбированных молекул:

$$n_{ads} = (an_{ads}^{mono}) / a_{mono},$$

где a – текущая величина адсорбции, n_{ads}^{mono} и a_{mono} – предельные значения концентрации и величины адсорбции соответственно при заполнении монослоя, дает

$$p = a(n_{ads}^{mono} / a_{mono}) kT [\exp(1 - q_{st} / (RT))] / c = (Ka) / c = Ka_{mono} \theta / (1 - \theta) = K_a \theta / (1 - \theta), \quad (5)$$

где θ – степень заполнения поверхности адсорбента адсорбированными молекулами. Очевидно, что в (5) $K_a = Ka_{mono} = const$ и $(1 - \theta)$ есть ничто иное как $c = (V_{ads} - F_{ads}) / V_{ads}$. Уравнение (5) известно как уравнение Лэнгмюра.

Таким образом, уравнение Ленгмюра предполагает, что адсорбированные молекулы взаимодействуют только с адсорбционными центрами с определенной энергией и в то же время не взаимодействуют друг с другом. Такое латеральное взаимодействие обеспечивается в модели Фаулера-Гуггенгейма. Итак, вероятность адсорбции молекулы на данном адсорбционном центре равна θ . Если каждый адсорбционный центр имеет z' соседних центров, то вероятность присутствия молекулы на одном из соседних центров равна $z'\theta$. Таким образом, доля адсорбированных молекул, которые взаимодействуют друг с другом, равна $(z'\theta) / 2$

(множитель $\frac{1}{2}$ введен для того, чтобы ни одна молекула не учитывалась дважды). Если энергия латерального взаимодействия двух молекул равна ω , то средняя и дифференциальная энергии адсорбции дополнительно увеличиваются на $(z'\omega\theta)/2$ и $z'\omega\theta$ соответственно [16]. Фактически, учитывая связь средних и дифференциальных величин, $\partial(\tilde{U})/\partial N = \bar{U}$, получаем

$$\begin{aligned} \partial[(z'\omega\theta)/2]N/\partial N &= \partial[(z'\omega N/N^*)/2]N/\partial N = \\ (z'\omega N/N^*)/2 + (z'\omega N/N^*)/2 &= z'\omega N/N^* = z'\omega\theta. \end{aligned}$$

В приведенном выше выражении N и N^* являются числами адсорбированных молекул и адсорбционных центров, соответственно. Таким образом, если имеются модельные предположения, что и в модели Ленгмюра, и вводится в (5) дополнительный член, ответственный за латеральные взаимодействия адсорбированных молекул, то мы сразу приходим к уравнению Фаулера-Гуггенгейма:

$$p = [K_a\theta/(1-\theta)]\exp[-(z'\omega\theta)/(RT)],$$

где ω – энергия латерального взаимодействия двух адсорбированных молекул в расчете на моль.

б) Уравнение Темкина [17]

В этой модели рассматривается мономолекулярная адсорбция на неоднородной поверхности адсорбента, когда изостерическая теплота адсорбции q_{st} линейно изменяется с θ ,

$$q_{st} = q_0(1 - \alpha\theta),$$

где q_0 и α являются некоторыми константами. Если мы подставим это выражение в уравнение (1), полагая $z = 1$, мы получим известное уравнение Темкина.

$$p = [K_a\theta/(1-\theta)]\exp[(\alpha q_0\theta)/(RT)].$$

Также можно показать, что из уравнения (1) достаточно просто выводится известное уравнение состояния Ван-дер-Ваальса. Для этого рассмотрим равновесие жидкость-пар и представим уравнение (1) в виде, подразумевая, что паровая фаза близка по своим свойствам к идеальному газу ($z = 1$):

$$n_{gas}kT = [N_AkT/(V_{liq} - F_{liq})]\exp(1 - q_L/(RT)),$$

где n_{gas} – концентрация молекул в равновесной газовой фазе, q_L – молярная теплота испарения жидкости. Последнее уравнение после несложных преобразований приводится к виду:

$$\ln(V_{gas}/(V_{liq} - F_{liq})) = \Delta S/R - 1,$$

где V_{gas} – молярный объем молекул в равновесной газовой фазе. При этом учитывалось, что изменение энтропии при равновесном переходе одного

моля молекул из жидкости в газовую фазу $\Delta S = q_L / T$.

Далее, из последнего выражения следует

$$\begin{aligned} S_{gas} &= R \ln V_{gas} + R + C, \\ S_{liq} &= R \ln(V_{liq} - F_{liq}) + C, \end{aligned} \quad (6)$$

где S_{gas} и S_{liq} – соответственно молярные энтропии равновесных газовой и жидкой фаз, C – некоторая постоянная.

Теперь же, после небольшого термодинамического анализа, приведем уравнение (6) к частному случаю – уравнению Ван-дер-Ваальса.

При изменении равновесного состояния, например, одного моля внутренней энергии жидкости, мы можем записать:

$$dU_{liq} = -pdV_{liq} + TdS_{liq}. \quad (7)$$

Так как выражение (7) является полным дифференциалом, то

$$(\partial T / \partial V_{liq})_{S_{liq}} = -(\partial p / \partial S_{liq})_{V_{liq}},$$

что может быть представлено в виде:

$$\partial(T, S_{liq}) / \partial(V_{liq}, S_{liq}) = \partial(p, V_{liq}) / \partial(V_{liq}, S_{liq}).$$

Из последнего равенства вытекает

$$\partial(T, S_{liq}) / \partial(p, V_{liq}) = 1. \quad (8)$$

Далее, учитывая (8), имеем:

$$(\partial S_{liq} / \partial V_{liq})_T = [\partial(S_{liq}, T) / \partial(V_{liq}, p)] [\partial(V_{liq}, p) / \partial(V_{liq}, T)] = (\partial p / \partial T)_{V_{liq}}. \quad (9)$$

Теперь, обратившись к выражению (6), получим:

$$(\partial S_{liq} / \partial V_{liq})_T = R / (V_{liq} - F_{liq}). \quad (10)$$

При дифференцировании было сделано допущение, что $F_{liq} = const$.

Учитывая (9), представляем формулу (10) следующим образом:

$$(\partial p / \partial T)_{V_{liq}} = R / (V_{liq} - F_{liq}). \quad (11)$$

Интегрирование выражения (11) дает:

$$p + C_1 = RT / (V_{liq} - F_{liq}).$$

Так как при интегрировании мы подразумевали, что $V_{liq} = const$, то постоянную C_1 можно положить равной a / V_{liq}^2 , где $a = const$. Тем самым, заменяя F_{liq} на b (b – так называемая поправка на собственный объем моля молекул в теории Ван-дер-Ваальса), мы приходим к уравнению Ван-дер-Ваальса:

$$(p + a / V_{liq}^2)(V_{liq} - b) = RT.$$

3. Заключение

На основе ранее предложенного уравнения (1) [2], являющегося общим условием равновесия фаз и позволяющего на основе определенных модельных предпосылок переходить к частным адсорбционным

уравнениям, показано его преобразование в известные мономолекулярные уравнения адсорбции Фаулера-Гуттенгейма и Темкина. Из данного уравнения достаточно просто, и это продемонстрировано, выводятся изостерическое уравнение адсорбции, а также уравнение Ван-дер-Ваальса.

Библиографический список:

1. **Meehan, F.T.** The expansion of charcoal on sorption of carbon dioxide / F.T. Meehan // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character.* – 1927. – V. 115. – I. 770. – P. 199-207. DOI: 10.1098/rspa.1927.0085.
2. **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.
3. **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.
4. **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.
5. **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.
6. **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.
7. **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.
8. **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.
9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
13. **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.
14. **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.
15. **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.
16. **Fowler, R.H.** *Statistical thermodynamics* / R.H. Fowler, E.A. Guggenheim. – Cambridge: The University Press, 1939. – X, 693 p.
17. **Темкин, М.И.** Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях при взаимодействии адсорбированных молекул / М.И. Темкин // *Журнал физической химии.* – 1941. – Т. 15. – № 3. – С. 296-332.

References:

1. Meehan F.T. The expansion of charcoal on sorption of carbon dioxide, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 1927, vol. 115, issue 770, pp. 199-207. DOI: 10.1098/rspa.1927.0085.2.
2. Tvardovskiy A.V. Obshchij fenomenologicheskij podkhod dlya opisaniya adsorbtsionnykh i absorbtionnykh ravovesij [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).
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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 33 K and pressures to 900 kPa, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 381-392. DOI: 10.1007/s10450-018-9952-3.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Fowler R.H., Guggenheim E.A. *Statistical thermodynamics*, Cambridge: The University Press, 1939, X, 693 p.
17. Temkin M.I. Adsorbtsionnoe ravnesie 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, no. 3, pp. 296-332. (In Russian).

Original article

Equation of interphase adsorption equilibrium

A.V. Tvardovsky

Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.419

Abstract: Despite intensive development of adsorption science, there are still many unresolved issues. In this regard, at least one of them can be highlighted in the present paper. As early as 1927 [1], it was established that solids change their dimensions during adsorption of gases and vapors. However, the

development of research in this area was hampered for a long time by the lack of theoretical concepts and great experimental and methodological difficulties. Meanwhile, the study of the deformation of solids during adsorption is of great importance both for the development of adsorption thermodynamics and for practical purposes. In the theory of adsorption, a method for describing adsorption equilibrium is widely used, in which the role of a solid is reduced only to the creation of an adsorption force field in which the adsorbate is located. The adsorbent itself is considered thermodynamically inert. It is obvious that the analysis of a two-component system is replaced by consideration of only one component – the adsorbate. However, the very fact of the existence of deformation of a solid during adsorption directly indicates the insufficient rigor of the description of adsorption equilibrium in the language of concepts of the one-component system, as was accepted in deriving, for example, the classical Henry, Langmuir or BET (Brunauer-Emmett-Teller) equations. Therefore, the greatest value is represented by those works in which attempts are made to construct a general theory of adsorption (and absorption), including phenomena on deformable adsorbents (absorbents). From such a general equation, as special cases, at least the known classical adsorption equations should follow. In work [2], such an equation was proposed and it was shown that from it, as special cases, follow the classical Henry, Langmuir and BET equations with constants that have a clear physical meaning. Thus, the constant in the Henry equation is determined by temperature, the specific surface area adsorbent, size of adsorbate molecules, molar mass of adsorbate, and the isosteric heat of adsorption (the energy of interaction of the adsorbate molecules with the adsorbent surface). In the derived particular BET equation, in contrast to the classical version, a clear dependence of the equation constant on specific physical characteristics of the adsorption system is indicated for the first time. It is determined by the concentration of adsorbate molecules in the liquid phase at temperature under consideration, concentration of adsorbate molecules during the formation of a dense monolayer on the adsorbent surface, the energy of interaction of adsorbate molecules with the adsorbent surface, and the heat of condensation. The approach presented in this work can serve as a basis for modeling a wide variety of adsorption and absorption phenomena, including adsorption on microporous adsorbents and deformable bodies. The present work continues the studies conducted. It is shown that particular cases of the equation presented in [2] are the well-known classical Fowler-Guggenheim, Temkin equations.

Keywords: adsorption, adsorbent, absorption, thermodynamics of phase equilibria, Henry equation, Langmuir equation, Brunauer-Emmett-Teller equation, Fowler-Guggenheim equation, Temkin equation.

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

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

Поступила в редакцию/received: 16.08.2024; после рецензирования/revised: 25.09.2024; принята/accepted: 30.09.2024.