B 3593

PhD értekezés

MULTIMOLEKULÁS ADSZORPCIÓS RÉTEGEK SZERKEZETE, TERMODINAMIKÁJA ÉS SZEREPE A KOLLOID STABILITÁSBAN

Írta:

Dr. Berger Ferenc

József Attila Tudományegyetem

Kolloidkémiai Tanszék

Szeged, 1999.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Dékány Imre egyetemi tanárnak, hogy az általa vezetett tanszéken lehetővé tette disszertációm elkészítését, azt iniciálta, hasznos tanácsaival, kritikai észrevételeivel sokoldalúan támogatta.

Köszönettel tartozom Dr. Király Zoltán egyetemi docensnek a vele folytatott hasznos szakmai konzultációkért.

Hálás köszönetemet fejezem ki Haraszti Tamás egyetemi tanársegédnek a spline illesztésekben és sok más számítástechnikai probléma megoldásában nyújtott önzetlen segítségéért.

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS 1
2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ 6
3. ELEGYADSZORPCIÓS TÖBBLETIZOTERMÁK MEGHATÁROZÁSÁNAK PONTOSSÁGA 17
3.1. Interferometria 19
3.2. Sűrűségmérés 22
3.3. Refraktometria 24
4. A TÖBBLETIZOTERMÁK ILLESZTÉSE ÉS INTEGRÁLÁSA 26
5. RÉTEGVASTAGSÁG-SZÁMÍTÁS ATERMÁLIS PÁRHUZAMOS RÉTEG MODELLEL 38
5.1. Modellizotermák számítása 39
5.2. Modell az adszorpciós rétegvastagság függvény kiszámítására 42
5.3. A javasolt módszer tesztelése a térkitöltő modell révén generált modellizotermákkal 47
5.4. A javasolt módszer kísérleti tesztelése 52
5.5. Záró megjegyzések 55
6. A RÁCSMODELL 56
6.1. A Bragg-Williams & "legközelebbi szomszéd" közelítés alkalmazása a tömbfázis termodinamikai leírására 59
6.2. A multimolekulás adszorpciós réteg leírása 61
6.2.1. Köztes helyzetű szubrétegek termodinamikai leírása 61
6.2.2. Csereadszorpciós egyensúly a köztes szubrétegekben 66
6.2.3. A kontakt szubréteg termodinamikai jellemzése 67
6.2.4. Adszorpciós cserélődési egyensúly a kontakt szubrétegben 69
6.2.5. A kettős kontakt szubréteg termodinamikai jellemzése 70
6.3. A szubrétegek jellemzése a perturbációs szabadenergiával 72
6.4. Számítási algoritmus 73

7. A RÁCSMODELL ALKALMAZÁSA EGYEDÜLÁLLÓ SÍK FELÜLET ESETÉRE 75
7.1. Adszorpció tökéletes elegyben 75
7.2. Adszorpció reális elegyben, szételegyedéstől távol 77
7.3. Adszorpció reális elegyben, szételegyedéshez közel 80
8. A RÁCSMODELL ALKALMAZÁSA KÉT SZEMBENÁLLÓ SÍK FELÜLET ESETÉRE 83
8.1. Kölcsönhatás tökéletes elegyben 84
8.2. Kölcsönhatás reális elegyben, szételegyedéstől távol 85
8.3. Kölcsönhatás reális elegyben, szételegyedéshez közel 87
8.4. Kölcsönhatás heterogén felületek között 89
9. AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEI 95
10. ÖSSZEFOGLALÁS 101
11. IRODALOMJEGYZÉK 103
Az értekezés magyar nyelvű kivonata 109
Abstract of the Dissertation 110

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

A többréteges adszorpció elméleti és gyakorlati tanulmányozása hosszú múltra tekint vissza, elég csak a század első évtizedeire gondolnunk, amikor pl. Harkins és Jura, vagy Brunauer, Emmett és Teller munkássága már kifejezetten igényes, intenzív tevékenység jele ezen a téren. Mindenekelőtt a S/G határfelületen lejátszódó multimolekulás gőzadszorpciót kísérte nagy érdeklődés, részben az adszorpciós izotermák meghatározásához szükséges aránylag egyszerű kísérleti technika, részben a szilárd anyagok fajlagos felületének lehetőleg pontos meghatározása iránti nagy gyakorlati igény miatt. Ezek a korai eredmények meglepően időtállónak bizonyultak, hiszen pl. a számtalan újítás, korrekció, revízió, bírálat dacára ma is a klasszikus, alacsony hőmérsékletű (általában N_2) gőzadszorpció B.E.T. egyenlet szerinti kiértékelése számít szabványos, "standard" fajlagos felület meghatározási módszernek. Vagy említhetnénk az ötvenes évek elején a mezopórus-méreteloszlás meghatározására kifejlesztett – a többréteges adszorpciót figyelembe vévő - Barrett-Joyner-Halenda módszert, mely szintén időtállónak bizonyult. Azóta természetesen nagyon sok további elméleti és kísérleti munka foglalkozott a kérdéssel, mindenekelőtt a mikropórusokban lejátszódó adszorpciós-kondenzációs folyamatok pontosabb leírása, ill. a Kelvin-egyenlet korrigált, szűkebb pórusokra is érvényes formáinak előállítása céljából. A hatvanas évektől kezdődően egyre inkább előtérbe kerültek a különféle matematikai modellezési eljárások, kezdve az egyszerűbb majd bonyolultabb Monte-Carlo módszereken, később pedig – főleg a Cray és hozzá hasonló szuperszámítógépek megjelenésével – a nagy számításigényű molekuláris dinamikai módszerekig. A felület-adszorptívum, ill. adszorptívum-adszorptívum kölcsönhatások modellezése azonban sokszor nem oldható meg egyszerű Lennard-Jones típusú potenciálfüggvényekkel, hanem félempirikus vagy ab initio kvantumkémiai módszerek alkalmazását igényli. Sajnos ezek számításigénye gyakran már az S/G

határfelületen lejátszódó multimolekulás adszorpció modellezésénél is olyan magas, hogy a belátható jövőben aligha teljesíthető. Továbbra is szükség van tehát a kérdés kísérleti tanulmányozására, különösen a gyakorlati szempontból fontos adszorbens / adszorptívum párok esetén, továbbá új kísérleti technikák kidolgozására ill. a már ismert viszonylag új technikák alkalmazására.

Sokkal problematikusabb a helyzet az S/L határfelületi multimolekulás adszorpció esetén. A bonyodalom már a fogalmak tisztázása szintjén megkezdődik, mert míg az S/G határfelületen (legalábbis relatíve kis gázsűrűségeknél) nemigen szorul hosszabb magyarázatra, hogy mit értünk többréteges adszorpció alatt, az S/L határfelületen távolról sem magától értetődő a dolog. Mint látni fogjuk, egyfelől szükség van új fogalmak bevezetésére (ld. ekvivalens rétegszám ill. ekvivalens rétegvastagság), másfelől szembe kell néznünk azzal a ténnyel, hogy még egykomponensű folyadékokban is keletkezhet multimolekulás, tulajdonságaiban a bulk fázis tulajdonságaitól eltérő, tágabban értelmezett "adszorpciós" réteg, vagy más kifejezéssel élve "határréteg", különösen, ha a folyadék már maga is többé-kevésbé strukturált. Annál inkább szükséges ezzel foglalkozni, mert épp a víz az egyik legerősebben struktúraképző folyadék.

Sokan foglalkoztak az S/L határfelületi réteg elméleti és kísérleti vizsgálatával. A folyadékok és a biner elegyek szerkezetének valamint a G/L, L/L és S/L határrétegek struktúrájának valamint ezzel összefüggően termodinamikai sajátságainak matematikai modellezése már a negyvenes évek közepén megkezdődött, először a statisztikus mechanika eszközeivel, később pedig - az S/G adszorpciós réteg modellezésének sikerein felbuzdulva – itt is alkalmazni kezdték a Monte Carlo-, majd a molekuláris dinamikai- valamint kvantumkémiai számításokat. Noha ezek a vizsgálatok szoros rokonságot mutatnak a megfelelő S/G multimolekulás határréteg-vizsgálatokkal, alapvető különbségeket lehet felfedezni. Először is, míg az S/G határréteg csak kivételes esetekben (nagy nyomáson ill. szuperkritikus körülmények között) diffúz, addig az S/L határrétegeknél ez

meglehetősen általános jelenség, vagyis az S/L határréteg *struktúrája* alapvető fontosságú, ezért jóval vastagabb határréteget kell vizsgálat tárgyává tenni. Másodszor, míg az S/G határréteg tárgyalásánál még gyakran lehet élni azzal a kényelmes közelítéssel, hogy a sokkal kisebb sűrűségű gőz- ill. gázfázis alig befolyásolja a réteg termodinamikai tulajdonságait, addig az S/L határréteg egy hasonló sűrűségű és ugyancsak strukturált bulk fázissal érintkezik, ami alaposan megnehezíti a kérdés matematikai kezelését. Véleményem szerint – különösen az erősen strukturált folyadékoknál – a számtalan elméleti és kísérleti próbálkozás dacára távol állunk még attól, hogy elmondhassuk: jó közelítéssel ismerjük az S/L határrétegek szerkezetét.

Az eddigiek alapján úgy tűnhet, hogy alapvető különbség van az S/G és S/L határfelületi multimolekulás adszorpció között, és a kettő külön tárgyalandó. Nem feltétlenül, sőt igen szoros kapcsolatban állnak egymással. A kettő közötti rokonságot legkönnyebben talán a folyadékok jól ismert lyukmodelljének (rácsmodelljének, ld. később) általánosítása révén ismerhetjük fel. Ismert tény, hogy sok folyadék kisebb-nagyobb körzetekben röntgendiffrakcióval is kimutathatóan őrzi a szilárd fázis szerkezetét, de egyes pozíciók betöltetlenek. Ezeket a lyukakat felfoghatjuk egy sajátos, virtuális *(2)* komponens molekulái gyanánt, míg a tényleges molekulák képezik az *(1)* komponenst. Ekkor a folyadék és a gőzfázis egy olyan korlátozottan elegyedő biner folyadékelegy analógiájára tárgyalható, ahol az egyik fázisban az *(1)*, a másik fázisban a *(2)* komponens molekulái vannak többségben. Ez az oka annak, hogy a tiszta komponensek S/G határfelületi adszorpciója oly szoros rokonságot mutat az S/L határfelületen, *híg oldatokból* történő adszorpcióval, ill. ami lényegében ugyanaz, a *korlátozottan elegyedő* folyadékok adszorpciójával. Disszertációm tárgyát a (nemelektrolit jellegű) *biner folyadékelegyekből történő multimolekulás adszorpció* vizsgálata képezi. Ez annál inkább indokolt, mert ezen a szakterületen a mai napig sok a fehér folt.

A szakirodalom nemcsak az elméleti modellek szintjén nem kényezteti el

túlzottan a biner elegyekből történő multimolekulás adszorpció iránt érdeklődőket. Nem túlzás azt állítani, hogy *nagyságrendekkel* kevesebb elegyadszorpciós többletizotermát publikáltak, mint gőzadszorpciós izotermát. A jelenség egyik fő oka az, hogy sokkal problematikusabb és munkaigényesebb egy elegyadszorpciós többletizoterma meghatározása, mint a volumetrikus-, barometrikus- vagy gravimetrikus (sőt újabban kvarckristály rezonanciafrekvenciájának eltolódása alapján adszorbeált tömeget mérő) gőzadszorpciós módszereké, melyek automatizálása is megoldott. Tovább rontja a helyzetet, hogy a publikált elegyadszorpciós többletizotermák *relatív pontossága* is legalább egy nagyságrenddel rosszabb, mint a gőz- ill. gázadszorpciós izotermáké. Nem vitás, hogy jelentős hibával terhelt izotermákból is levonhatók fontos következtetések, azonban a kérdés *termodinamikájával* foglalkozó kutató számára a pontosság alapvető kritérium. Ennek megfelelően első fő célomul a mérési pontosság növelését tűztem ki. Csaknem ugyanilyen fontos, hogy az általában igen korlátozott számú izotermapontot a valóságot a lehető legnagyobb valószínűséggel közelítő, *igényes matematikai módszerrel* kössük össze, ne terheljük matematikai eredetű hibával a már amúgyis jelentős mérési hibát. Ezt tekintettem munkám második fő céljának, különös tekintettel az izoterma Gibbs-egyenlet szerinti integrálására.

A biner elegyekből történő adszorpciós hőeffektust illetően még kevesebb adat áll rendelkezésre. Ugyanis, míg a gáz- ill. gőzfázisból történő adszorpció esetében különböző hőmérsékleteken meghatározott izotermákból a Clausius-Clapeyron egyenlet alkalmazásával kényelmesen számítható az izosztér adszorpciós hő (azaz a differenciális adszorpciós entalpia), addig a folyadékfázisból történő adszorpciónál az adszorpció hőmérsékletének limitált megválasztási lehetőségei miatt csak a közvetlen kalorimetriás mérés jön számításba, ráadásul még ennek kivitelezése is jóval munkaigényesebb a gázkalorimetriánál. Kalorimetrikus adatok hiányában pedig entrópiaszámításra sincs lehetőség. Mindezt egybevetve nem csoda, hogy a biner elegyekből történő mono- ill. többréteges adszorpció termodinamikája

terén több évtized elteltével is nagy a bizonytalanság és adathiány.

Munkám harmadik fő célja az, hogy a rendelkezésre álló termodinamikai függvények felhasználásával kísérletet tegyek az S/L multimolekulás *adszorpciós réteg ún. ekvivalens vastagságának* kiszámítására. Ezen túlmenően, egy megfelelően választott, lehetőleg igényes adszorpciós modellel (a rácsmodellel) végzett modellszámítások révén nyert termodinamikai adatok és koncentrációprofilok analízisével szeretném felderíteni és megfogalmazni a határréteg struktúráját és termodinamikai paramétereit meghatározó alapvető törvényszerűségeket, ami segíthet a konkrét mérési (pl. kalorimetriás) adatok értelmezésében. Ez munkám negyedik fő célja.

A fentiek után aligha meglepő, hogy nagyfokú bizonytalanság jellemzi az S/L határréteg szerkezetével és termodinamikájával összefüggő tudományterületeket is, közöttük a bennünket kolloidikai szempontból különösen érdeklő kolloid stabilitást, vagyis a biner elegyekben diszpergált részecskék közötti vonzási-taszítási potenciálfüggvényeket. Bármennyire is meglepő egy kívülálló számára, de olyan alapvető kérdések tisztázatlanok, mint az egymással átlapolódó határrétegű részecskék közötti *potenciálváltozás* előjele (!), nagyságrendje (!), koncentráció- és távolságfüggése, az adszorpciós réteg vastagságának jelentősége, valamint a felületi heterogenitás szerepe. Semmiféle eddigi elmélet nem ad pl. választ arra a furcsa kísérleti tapasztalatra, hogy az olyan részecskék diszperziói, amelyek többletizotermája IV-es típusú, azaz adszorpciós azeotrópos ponttal rendelkezik, az azeotrópos pont környezetében stabilitási maximumot mutatnak. Eme problémakör elméleti vizsgálata képezi disszertációm ötödik fő célját.

2. SZAKIRODALMI ÖSSZEFOGLALÓ

Ez a fejezet rendhagyó. Nagy vonalakban áttekintjük a többréteges adszorpció szakirodalmát, de a dolgozat érthetősége szempontjából jobbnak tűnik több téma (többletizotermák integrálása, párhuzamos réteg modell, rácsmodell stb.) elméletét a konkrét eredményekkel egy fejezetben részletezni.

Említettük, hogy a multimolekulás adszorpció elméleti és kísérleti tanulmányozása a 30-as években kezdődött meg, melynek fő célja az alacsony hőmérsékletű nitrogénadszorpciós izotermák igényes kiértékelése volt. A Brunauer, Emmett és Teller [1] által konstruált BET-egyenlet időtállónak bizonyult:

$$n^s = n_m^s \frac{C\, p_r}{[1+(C-1)p_r](1-p_r)} \qquad (2.1)$$

ahol n^s a fajlagos adszorbeált mennyiség, n_m^s a monomolekulás borítottságnak megfelelő fajlagos adszorbeált mennyiség, C az adszorbens felületére jellemző konstans, p_r pedig a relatív gőznyomás. Az egyenlet a gőzadszorpción kívül híg oldatokból történő adszorpció leírására is alkalmas, ha a relatív nyomás helyébe koncentrációt írunk. Köztudott, hogy a BET egyenlet csak egy viszonylag szűk relatív nyomás intervallumban jelent jó közelítést. Számos módosítás született, hogy kiszélesítsék az egyenlet érvényességi intervallumát, de általában egy harmadik paraméter bevezetése árán, ami jelentős hátrányt jelent. Ezek egyike pl. az Everett által módosított BET egyenlet [2], amelyben egyszerűen paraméternek tekintjük a p_0 telítési gőznyomást is.

A BET egyenlet módosított alakjai között a legígéretesebbnek Aranovich [3] egyenlete tűnik. Kimutatta, hogy a BET egyenlet szűk érvényességi intervallumának és vele szoros kapcsolatban az egyenlet Gibbs-integrálja divergenciájának fő oka a közhiedelemmel ellentétben nem a laterális kölcsönhatások elhanyagolásában rejlik, hanem abban, hogy nagy relatív nyomásoknál az eredeti modell nem veszi

figyelembe a vakanciák, azaz lyukak jelenlétét a folyadékfázisban ill. a felületi rétegben. Aranovich a rácsmodell segítségével a következő módosított BET egyenletet vezette le:

$$n^s = n_m^s \frac{C\, p_r}{[1 + Cp_r](1 - p_r)^{1/2}} \qquad (2.2)$$

A fenti egyenlet éppúgy linearizálható, mint az eredeti egyenlet, de a kísérleti tapasztalatok szerint mintegy kétszer olyan széles intervallumban érvényes.

A közelmúltban Tóth [4, 5, 6] bebizonyította, hogy több klasszikus izoterma-egyenlet - közöttük a BET egyenlet is - termodinamikailag inkonzisztens, de megfelelő átalakítással konzisztenssé tehető. Legújabban ő és mtsai [7, 8] azt is kimutatták, hogy megfelelő interpretációval a legváltozatosabb adszoptívumokkal különféle hőmérsékleteken mért adszorpciós izotermákból alkalmas módon származtatott mennyiségek igen jó korrelációt mutatnak a nitrogénadszorpciós izoterma standard BET procedúra szerinti kiértékelése révén kapott fajlagos felülettel. Az empirikus korrelációs függvény módot ad arra, hogy a legkülönfélébb adszorptívumok izotermáiból fajlagos felületet számítsunk, vagy ha a standard BET módszer szerinti fajlagos felületet ismerjük, kiszámítsuk az adott adszorptívum felületigényét.

A mikropórusos és mezopórusos adszorbensek jellemzése iránti nagy gyakorlati igény hozta létre a multimolekulás adszorpciós réteg (elsősorban nitrogén) vastagságát leíró olyan empirikus egyenleteket, mint a kis- és közepes rétegvastagság tartományban a Harkins-Jura egyenlet [9], vagy a nagyobb rétegvastagságok tartományában a Halsey-egyenlet [10]. Különösen nagy szükség van ezekre a pórusméret-eloszlás meghatározásánál, ugyanis a kapilláris kondenzáció és a multimolekulás adszorpció egymással szorosan összefüggenek. A mikro- és mezopórus mérettartomány határán nem is lehet eldönteni, hogy

melyikről van szó, ekkor sem a Kelvin-egyenlet, sem a multimolekulás adszorpciós rétegvastagságot leíró egyenlet nem érvényes szigorúan. A két effektus kölcsönhatását Derjaguin egy módosított Kelvin-egyenlet formájában vette figyelembe [11].

Vastag multimolekulás adszorpciós rétegek leírására szolgál a félempirikus Frenkel-Halsey-Hill (FHH) egyenlet is [12, 10, 13]:

$$\ln p_r = \frac{-A}{\Gamma^B} \qquad (2.3)$$

ahol Γ a felületi koncentráció, A és B paraméterek. Az egyenlet azon a felismerésen alapul, hogy 3-4 monomolekulás rétegnek megfelelő adszorpciós rétegvastagság fölött a felületi heterogenitások szerepe már minimális, az adszorbens homogén felület gyanánt viselkedik. Olyan vastag réteg alakul, amelynek felszínén az adszorbens-felület csekély, de mégsem elhanyagolható diszperziós vonzása által okozott kémiai potenciál-csökkenés ugyanakkora, mint amennyivel kisebb a gőzfázisbeli kémiai potenciál a telített gőzénél. Ismert tény, hogy a felület diszperziós vonzási potenciálja egy molekulára a felülettől mért távolság *3*. hatványával fordítottan arányos. Ennek megfelelően az egyenlet B konstansa elvileg *3*, a gyakorlatban azonban más értékek is előfordulnak. Az A konstans szintén számítható a felület és az adszorptívum fizikai jellemzőiből, a gyakorlatban azonban empirikus paraméterként szokás kezelni. A BET egyenlethez hasonlóan ez az egyenlet is alkalmazható közel telített híg oldatokból történő multimolekulás adszorpció leírására.

Nagyobb adszorpciós rétegvastagságok leírására szolgál a kevésbé széles körben ismert McMillan-Teller (MT) izoterma-egyenlet [14], mely szoros kapcsolatban áll az FHH egyenlet $B=3$ esetével. A közelmúltban Redhead [15] kísérletet tett olyan empirikus egyenlet konstruálására, mely kisebb relatív nyomásoknál a BET egyenletbe, nagyobb relatív nyomásoknál az MT egyenletbe

megy át.

A gőzfázisból történő multimolekulás adszorpció elméleti és kísérleti tanulmányozása mikropórusokban ugyancsak nagy gyakorlati jelentőséggel bír. Ennek részleteit és a gőzfázisból lejátszódó multimolekulás adszorpció egyéb részleteit illetően ld. Gregg és Sing monográfiáját [16]. A téma a mai napig foglalkoztatja a kutatókat, ld. pl. Cerofolini és Meda munkáját [17]. Az S/G határfelületi multimolekulás adszorpció tanulmányozása nagy hatással van az S/L határfelületen lejátszódó többréteges adszorpció értelmezésére is.

Az S/L határfelületi adszorpciós réteg összetételének és vastagságának ismerete alapvető kérdés nemcsak az adszorpció, hanem az ezzel összefüggő olyan jelenségek leírása szempontjából is, mint a diszperz rendszerek stabilitása, részecskék ill. felületek között fellépő erőhatások nagysága, a szuszpenziók szerkezete és reológiai viselkedése [18, 19, 20]. Az említett jelenségeket befolyásoló tényezők közül leginkább az elektrolitok adszorpcióját tanulmányozták, míg a nemelektrolitok adszorpciójának ebből a szempontból kisebb figyelmet szenteltek. S/L határfelületen le kell szögeznünk, hogy milyen szempont alapján különböztetjük meg a felületi réteget a tömbfázistól. Ha csak a komponensek koncentrációit tekintjük, akkor tiszta komponensben nem beszélhetünk adszorpciós rétegről, míg ha a folyadék strukturáltságát is figyelembe vesszük, akkor tiszta komponensben is létezik határfelületi réteg. A két felfogás nem zárja ki teljesen egymást, és a szakirodalomban nem is szokás éles különbséget tenni közöttük. Ebben a disszertációban a klasszikus, azaz a felületi felhalmozódást tekintő esetet, vagyis a "surface enrichment type" adszorpciót vizsgáljuk. Eme típusnál értelemszerűen a felületi felhalmozódás mértéke, azaz a felületi többlet ill. annak koncentrációfüggése, a többletizoterma kerül az érdeklődés homlokterébe.

A folyadékszorpciós izotermák interpretálásánál alapvető kérdés, hogy vajon az adszorpciós réteg monomolekulás vagy multimolekulás-e, és hogy vajon az adszorpciós réteg vastagsága függ-e a tömbfázis összetételétől. A folyadékfázisú

adszorpciót leíró klasszikus modellek, melyek Vold [21], Kipling [22], Everett [23], Schay és Nagy [24, 25], Vincent [26], valamint Rudziński és mtsainak [27] nevéhez fűződnek, monomolekulás adszorpciót tételeznek fel.

Ahhoz, hogy jellemezni tudjuk az adszorpciós réteg vastagságát, alkalmas modellre van szükségünk. Az adszorpciós réteg és a tömbfázis közötti egyensúly leírására az egyik leggyakrabban alkalmazott modell az ún. "térkitöltő" modell [22, 24, 25, 28-33]. A modell az adszorpciós réteget önmagában homogén fázisnak tekinti, melynek éles határfelülete van a tömbfázis felé. Ebben a modellben az adszorpciós réteg térfogata:

$$V^s = t^s\, a^s = n_1^s\, V_{m,1} + n_2^s\, V_{m,2} = n_{1,0}^s\, V_{m,1} \qquad (2.4)$$

ahol t^s az adszorpciós réteg vastagsága, a^s az adszorbens fajlagos felülete, n^s_i az i-edik komponens (fajlagos) mennyisége a felületi rétegben, $V_{m,i}$ az i-edik komponens parciális moláris térfogata a felületi rétegben (általában a tiszta i-edik komponens moláris térfogatával számolnak) és $n^s_{1,0}$ az *(1)* komponensre vonatkoztatott adszorpciós kapacitás.

Ha egy felületen adszorbeált $(2)^s$ molekulát egy tömbfázisbeli *(1)* molekulával cserélünk ki, egy K^* egyensúlyi koefficiens definiálható [29, 34-37]:

$$r\ (1) + (2)^s \rightleftarrows r\ (1)^s + (2) \qquad (2.5)$$

$$K^* = \frac{(x_1^s \gamma_1^s)^r\, x_2 \gamma_2}{(x_1 \gamma_1)^r\, x_2^s \gamma_2^s} \qquad (2.6)$$

x_i, x^s_i, γ_i, γ^s_i az i-edik komponens moltörtjei és aktivitási koefficiensei a tömbfázisban és a felületi rétegben (s index). Feltételezzük, hogy a kicserélődés sztöchiometriáját a moláris térfogatok hányadosa szabályozza, $r = V_{m,2} / V_{m,1}$.

A K^* egyensúlyi állandó használatát erősen megnehezítik a γ^s_i felületi

SZTE Egyetemi Könyvtár SZEGED

aktivitási koefficiensek, ezekről ugyanis - ellentétben a tömbfázisbeli aktivitási koefficiensekkel - igen keveset tudunk. Ismeretesek próbálkozások a felületi aktivitási koefficiensek kísérleti meghatározására [38, 39], továbbá a tömbfázisbeli aktivitási függvények alapján történő becslésükre [40, 41], de a problémát a mai napig nem sikerült általános érvénnyel megoldani. Ezért elterjedt a szakirodalomban a következő közelítés:

$$\frac{(\gamma_1^s)^r}{\gamma_2^s} \approx 1 \qquad (2.7)$$

A fenti közelítést Everett nevéhez szokás kapcsolni, de eredetileg Zhukovitsky, Kiselev és Pavlova javasolták [42- 44], mondván, hogy a felületi fázis közelebb áll az ideális viselkedéshez, mint a tömbfázis. Maga Everett egy jóval későbbi munkájában [42] már megkérdőjelezi az érvényességét. Másutt [45] rámutat arra, hogy elvileg is problematikus a felületi aktivitási koefficiensek meghatározása, ugyanis értékük *függ az alkalmazott modelltől*. Személyes tapasztalataim alátámasztják ezt az aggályt, különösen 1-től lényegesen különböző r értékek esetén. Úgy találtam, hogy legalább annyira jó, egyes esetekben pedig lényegesen jobb az alábbi közelítés:

$$\frac{(\gamma_1^s)^r\ \gamma_2}{(\gamma_1)^r\ \gamma_2^s} \approx 1 \qquad (2.8)$$

Az aktivitási koefficiensek elhanyagolásával egy egyszerűsített egyensúlyi állandó definiálható:

$$K = \frac{(x_1^s)^r\ x_2}{(x_1)^r\ x_2^s} \qquad (2.9)$$

A szilárd/folyadék határfelületi adszorpciót a redukált adszorpciós többlet írja le az Ostwald-Izaguirre egyenlet szerint [25, 28, 22]:

$$n_1^{\sigma(n)} = n_1^s - n^s x_1 = n^s (x_1^s - x_1) \qquad (2.10)$$

ahol n^s a felületi fázis anyagtartalma és $n^s = n^s_1 + n^s_2$. Ha kísérletileg meghatározzuk az $n_1^{\sigma(n)}$ fajlagos redukált felületi többletet és a V^s adszorpciós térfogat ($n^s_{1,0}$ értékéből valamint az $n^s = n_1^s + n_2^s$ összefüggésből) ismert, az x_1^s felületi rétegösszetétel a következőképpen számítható:

$$x_1^s = \frac{r\, n_1^{\sigma(n)} + x_1 V^s / V_{m,1}}{V^s / V_{m,1} + n_1^{\sigma(n)}(r-1)} \qquad (2.11)$$

Ugyancsak gyakran használatos az ún. szeparációs faktor is [25]:

$$S = \frac{x_1^s\, x_2}{x_2^s\, x_1} \qquad (2.12)$$

Mivel $V^s = n^s_{1,0} V_{m,1}$, az (1) egyenletből következik:

$$n^s_{1,0} = n_1^s + r\, n_2^s = n^s x_1^s + r\, n^s x_2^s \qquad (2.13)$$

Az (2.10), (2.12) és (2.13) egyenletekből kiindulva levezethetjük az Everett - Schay egyenletet [25, 28, 29, 31, 32]:

$$\frac{x_1 x_2}{n_1^{\sigma(n)}} = \frac{1}{n^s_{1,0}} \left| \frac{r}{S-1} + \frac{S-r}{S-1} x_1 \right| \qquad (2.14)$$

Ha az S érték független az x_1 tömbfázis-összetételtől, akkor az $x_1 x_2 / n_1^{\sigma(n)}$ vs. x_1 függvény lineáris [25, 28]. Az $n^s_{1,0}$ és S értékek a meredekségből és a tengelymetszetből kiszámíthatók. Könnyű megmutatni a (2.9) és (2.12) egyenletekre támaszkodva, hogy $r=1$ esetén $S=K$.

A térkitöltő modell csak akkor alkalmas az adszorpciós rétegvastagság ill. az adszorpciós rétegvastagság vs. tömbfázis-összetétel függvény meghatározására, ha bizonyos közelítő feltevésekkel élünk a rétegbeli aktivitási koefficiensek és az

egyensúlyi állandó vonatkozásában. Rusanov nevéhez fűződik az a felismerés, hogy minden közelítés nélkül, egzakt úton kiszámítható egy *minimális rétegvastagság*, amely szükséges ahhoz, hogy a termodinamikai alapelvek ne sérüljenek. A Rusanov-féle egyenlőtlenség igen egyszerű [46-48]:

$$\left(\frac{\partial x_i^s}{\partial x_i} \right)_{p,T} > 0 \qquad (2.14)$$

A fenti kritérium és következményeinek felhasználásával Tóth [49-51], Brown és mtsai [52], valamint Ościk és mtsai [53] kimutatták, hogy az általuk vizsgált esetekben az adszorpciós réteg biztosan vastagabb a monomolekulás rétegnél. A multimolekulás folyadékadszorpciót heterogén felületeken elméleti és gyakorlati síkon Jarionec és mtsai [54] valamint Dąbrowski és mtsai [55] vizsgálták. Ash és Findenegg a gőz- és folyadékadszorpciós adatok kombinálásával közelítették meg a rétegvastagság meghatározásának kérdését [56, 57]. Az elméleti és kísérleti kutatásokról Dąbrowski és mtsai készítettek részletes összefoglalót [58].

A térkitöltő modell különös jelentőséggel bír duzzadó réteges szerkezetű adszorbensek, pl. módosított felületű agyagásványok interlamelláris adszorpciójának vizsgálata során, mivel a bázislap-távolságok röntgendiffrakciós úton meghatározhatók [59-61]. Dékány és mtsai szerint az ilyen típusú adszorpció tanulmányozása azért különösen érdekes, mert az interlamelláris térben uralkodó viszonyok közelítik legjobban a térkitöltő modell feltevéseit. Úgy tekinthetjük, hogy az interlamelláris tér teljes egésze a felületi fázishoz tartozik, így a bázislap-távolságokból kiszámítható az adszorpciós térfogat.

Mint láttuk, a térkitöltő modell homogénnek feltételezi a felületi fázist, melyet éles határfelület választ el a tömbfázistól. Szabadon álló felület esetén azonban az adszorpciós réteg biztosan nem rendelkezik éles felülettel, hanem diffúz módon, lecsengő koncentráció-profil szerint megy át a tömbfázisba. A diffúz határréteg leírásának leggyakoribb módja az, hogy monomolekulás szubrétegekre bontjuk fel

a határfelületi réteget. Ez a lépés különösen akkor problematikus, ha a molekulák nem gömbalakúak ill. ha az egyes komponensek molekulamérete erősen eltérő. Azonban a határfelületi rétegek szerkezetének és tulajdonságainak megértéséhez mindenképpen gömb alakú, strukturálatlan, azonos méretű molekulákból kell kiindulnunk. Ezt a közelítést használja a multimolekulás rétegek leírására használt legfontosabb modell, az ún. *rácsmodell.*

A "rácsmodell" vagy más néven "sejtmodell" statisztikus mechanikai eredetű, és hosszú múltra tekint vissza [62]. Először biner elegyek termodinamikai ill. statisztikus mechanikai leírására, a bulk fázisbeli aktivitási függvények meghatározására alkalmazták [63]. Később biner elegyek felületi feszültségének leírására használták [64]. Ismeretes a rácsmodell különböző méretű molekulákat megengedő változata, az ún. párhuzamos réteg (parallel layer) modell is [65, 66]. A rácsmodell onnan kapta a nevét, hogy azt feltételezi, hogy a molekulák hibahelyek nélküli, kvázi-kristályos rácsszerkezetben helyezkednek el. A szakirodalomban szinte kizárólag a z=12-es koordinációs számú lapcentrált köbös (FCC) rácsszerkezetet használják. Az adszorpciós szempontból homogén, sík felülettel való érintkezés az (111) kristálylapon valósul meg, ennek megfelelően a molekulák a felülettel párhuzamos szubrétegekbe rendeződnek. A molekula-molekula valamint felület-molekula kölcsönhatásokat kizárólag diszperziós jellegűeknek szokás feltételezni, hiszen ezek a kölcsönhatások *izotróp* jellegűek. Ezen belül is rendszerint csupán csak a *közvetlen érintkezésben* megvalósuló molekula-molekula és felület-molekula kölcsönhatásokat vesszük figyelembe (nearest neighbour interactions), az ennél nagyobb távolságú (long-range) kölcsönhatásokat elhanyagoljuk. Ennek az egyszerűsítésnek az az alapja, hogy a diszperziós kölcsönhatás vonzási potenciálja gömb alakú molekulák esetén a távolság 6. hatványa, míg gömb alakú molekula és sík felület között a távolság 3. hatványa szerint csökken. Az elhanyagolás hatása csak akkor számottevő, ha a rendszer olyan állapotban van, hogy kis hatásra is nagy válasszal reagál. Végezetül - amit a

szakirodalom ritkán említ - általában csak a kéttest (two-body terms) diszperziós kölcsönhatással számolunk, a háromtest- (three-body terms) és magasabb tagok elhanyagolásra kerülnek.

A rácsmodell egyes változatai abban térnek el egymástól, ahogyan az egyes komponensek molekuláinak térbeli eloszlását figyelembe veszik. A legegyszerűbb megoldás a *Bragg-Williams* (B-W) közelítés (nevezik átlagtér "mean field" közelítésnek is), melynek során a tömbfázison belül véletlenszerű molekulaeloszlást feltételezünk. Termodinamikailag ez azt jelenti, hogy az elegy *reguláris*. Az adszorpciós rétegben azonban már csak két dimenzióban, az egyes szubrétegeken belül feltételezünk statisztikus molekula-eloszlást. Az erre vonatkozó úttörő munka Ono [67-69] valamint Ono és Kondo [70, 71] nevéhez fűződik. A módszert később Lane és Johnson [72] L/G határfelület leírására alkalmazták, majd Altenberger és Stecki [73] foglalkoztak vele. Analitikus izoterma-egyenleteket is levezettek a fenti modellből, előbb Dąbrowsky és mtsai [74] mono- és bimolekulás adszorpciós rétegre, legutóbb pedig Aranovich és Donohue [75] monomolekulás adszorpciós rétegre. Utóbbi szerzők lamelláris (slit-like) "pórus"-okban lejátszódó adszorpció leírására is használták [76], majd az adszorpciós hiszterézis értelmezésére [77].

Fejlettebb módszer a kvázi-kémiai (Q-C) közelítés, melynek során az *(1)-(1)*, *(2)-(2)* és *(1)-(2)* molekula-kapcsolatok létrejöttének valószínűségét az egyes pár-kölcsönhatási energiák alapján súlyozzuk [78]. Lane összehasonlító számításaiból [79] kiderül, hogy a két módszer eredményei között viszonylag csekély a különbség, kissé eltérő kölcsönhatási paraméter értéknél kapjuk ugyanazt az eredményt. A kvázi-kémiai módszer matematikailag bonyolultabb, ezért nem terjedt el széles körben.

A B-W és Q-C módszerek legnagyobb hibája az, hogy egyrészt nem képesek figyelembevenni a nagyobb molekula-asszociátumok, klaszterek létrejöttét, másrészt egyenleteik bizonyos esetekben több megoldással is rendelkeznek. Mentesek ezektől a hibáktól a Monte Carlo (MC) módszerek, közöttük a rácsszerkezetet még

megtartó "canonical ensemble Monte Carlo" (CEMC) módszerek és a molekulákat a térben véletlenszerűen elhelyező "grand canonical ensemble" Monte Carlo (GCEMC) módszerek. Mindkét típus eleve involválja a statisztikus fluktuációkat. Az MC módszereket elsősorban S/G határfelületi adszorpció leírására alkalmazták, ugyanis S/L határfelületen, különösen vastag rétegeknél, túl sok molekulát tartalmazó "dobozt" igényel a módszer. A fluktuációk miatti relatív hiba a számítási idő négyzetgyökével fordítottan arányos, emiatt az MC módszerek nehezen alkalmazhatók olyan finom effektusok számítására, mint az egymástól nagyobb távolságra elhelyezkedő felületek közötti vonzási-taszítási potenciál. Fokozottan érvényes mindez a molekuláris dinamika (MD) számításokra, melyek során rugalmas molekulákat feltételeznek, többnyire Lennard-Jones potenciál-függvények alkalmazásával. A folyadékokban lassú a diffúzió, ami lelassítja az egyensúly beállásának idejét. Az MC és MD számítások részletes ismertetése meghaladná disszertációm kereteit, ehelyett ld. az összefoglaló munkákat [80, 81].

3. ELEGYADSZORPCIÓS TÖBBLETIZOTERMÁK MEGHATÁROZÁSÁNAK PONTOSSÁGA

Biner elegy és szilárd adszorbens érintkezésekor kialakuló adszorpciós többlet és az egyensúlyi koncentráció meghatározására az oldatadszorpció általános szabályaiból kell kiindulni [82, 22]. Az adszorbensnek sem oldódnia, sem duzzadnia vagy más módon megváltoznia nem szabad a kérdéses oldatban. Az esetleges szennyeződéseket előzetesen extrakcióval vagy más módon el kell távolítani. Az adszorbens felületéről a kismolekulájú adszorbeált anyagokat, különösen a vízgőzt, vákuumban történő hevítéssel, "aktiválással" távolíthatjuk el.

Biner elegyekben jóval nagyobbak a koncentrációk, mint híg oldatokban, ami azt jelenti, hogy ugyanaz a koncentrációváltozás relatíve kisebb. Emiatt az oldatadszorpció követésére, vagyis a koncentrációk mérésére alkalmazott módszerek köre jelentősen beszűkül. Egy mérési eljárás csak akkor alkalmazható a biner elegyekből történő adszorpció követésére, ha *relatív hibája* $10^{-4}...10^{-5}$ *nagyságrendű.* Ennek a szigorú követelménynek alig néhány módszer felel meg. Messze legfontosabbak közülük a törésmutató-mérés és a sűrűség-mérés.

A mérés kivitelezésének módja alapján három fő eljárást különböztetünk meg:

1) Immerziós módszer. Ismert tömegű adszorbensre ismert tömegű és összetételű biner elegyet öntünk. A rendszert addig kevertetjük, amíg az egyensúly be nem áll. Ez az idő széles határok között változhat, néhány perctől több napig terjedhet (szűk pórusú adszorbensek esetén). A párolgási hiba ellen védekezni kell. Az egyensúly beállása után az adszorbenst el kell választani a felülúszótól, általában centrifugálással (a centrifuga lehetőleg termosztálható legyen!), esetleg szűréssel. A felülúszó összetételének meghatározása után az adszorbeált többlet a jól ismert Ostwald-Izaguirre egyenlet alapján kiszámítható.

2) Cirkulációs módszer. A folyadékot szivattyúval keringtetjük az

adszorbenst tartalmazó oszlopon és a detektoron keresztül, míg az egyensúly be nem áll. Az oszlop hőmérséklete széles határok között változtatható, ehhez még újra sem kell tölteni a rendszert.

3) Kromatográfiás módszer. A cirkulációs módszerhez hasonló apparátust igényel, de csak egyszerű átáramoltatást alkalmazunk. A betáplált folyadék összetételét hirtelen megváltoztatjuk, és regisztráljuk a kilépő folyadék összetételét. Integrálással kiszámíthatjuk a megkötött komponens mennyiségét. Csak akkor használható a módszer, ha az egyensúly gyorsan beáll. Egyetlen tölteten fölvehetjük a teljes adszorpciós izotermát. Gyors módszer, de a detektálással és kiértékeléssel szemben igen magas követelményeket támaszt, megfejelve a kromatográfiás módszernél a holttérfogat pontos ismeretének szükségességével.

Mielőtt belemerülnénk a mérési és kalibrációs problémák tárgyalásába, röviden megemlítendő az ún. null-módszer. Ennek lényege az, hogy a detektálási eljárást csak nullpont-detektálásra használjuk, oly módon, hogy a preferenciálisan adszorbeálódó komponensből annyit adagolunk a rendszerhez, hogy az eredeti összetétel - ill. a neki megfelelő jel - helyreálljon. Időben igen stabil detektor szükséges hozzá. Ezáltal elkerülhető a körülményes kalibráció.

A többletizotermák meghatározásánál a hagyományos immerziós módszert használtuk. A felülúszó analízisére az abszolút módszernek minősülő sűrűségmérést és a differenciális törésmutató-mérésnek számító interferometriát használtuk. Hogy melyiket választjuk a kettő közül, azt az adott biner elegy viselkedése határozza meg. A sűrűségmérés pl. nem használható, ha a sűrűség vs. összetétel függvénynek szélsőértéke van, vagy nagyon lapos. Az interferometria akkor használhatatlan, ha a törésmutató vs. összetétel függvény túl lapos ill. szélsőértéke van. Merülő prizmás refraktométert elegyösszetétel meghatározására nem használunk, mert bár a pontossága elegendő, túl sok folyadékminta kell a méréshez. Kiválóan használható viszont az interferometriás kalibráció során.

3.1. Interferometria

A egyik legérzékenyebb differenciális mérési módszer az interferometria. Zeiss gyártmányú, Rayleigh rendszerű interferométert használunk. Ebben ±0.2 K pontossággal termosztált vízfürdőbe merül a küvetta, melynek egyik térfelébe a felülúszó, másik térfelébe a kiindulási elegy kerül. A két folyadék eltérő törésmutatója futásidő-különbséget okoz a két átvilágító fehér fénysugárban, mely egyesítés után az eredeti interferenciakép eltolódását eredményezi. A készüléken lévő állítócsavar forgatásával optikai úton el lehet érni, hogy a két interferenciakép ismét fedje egymást. Az állítócsavaron *skálarészt* olvasunk le.

A hagyományos interferometriás mérésnél úgy járunk el, hogy kismértékben eltérő koncentrációjú, ismert összetételű elegyeket mérünk egymással szemben. A skálarészből először levonjuk az ún. *"zéró skálarészt"*, amelyet ugyanazzal a küvettával, ugyanabban a helyzetben, azonos elegyek esetén mértünk. Ezt a skálarész-különbséget osztjuk a koncentráció-különbséggel, és ezeket a differenciákat a koncentráció függvényében ábrázolva egy kalibrációs függvényt kapunk, melynek birtokában ugyanezen gondolatmenetet visszafelé követve a felülúszót az eredeti (blank) oldattal szemben mérve, a skálarészből a zéró-korrekció után kiszámíthatjuk a koncentráció-különbséget ill. magának a felülúszónak a koncentrációját.

Az Olvasó bizonyára észrevette, hogy a fenti okfejtés nem teljesen világos, több hallgatólagos feltételezést rejt magában. Ezek közül a két legfontosabb a következő. 1) Az interferométer skálarész-kijelzése lineáris. 2) A skálarész-különbség a koncentráció-különbséggel egyenesen arányos. Mindkét feltételezés jelentős hiba forrása. Ahhoz, hogy ezeket a hibákat csökkentsük, vissza kell nyúlnunk a módszer elméleti alapjaihoz.

Láttuk, hogy az interferométer csavarján leolvasható skálarész a két fényút

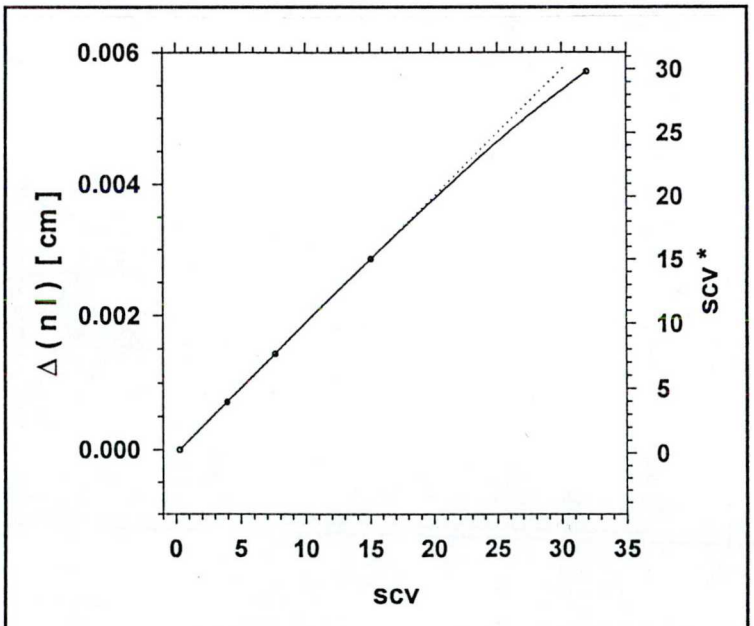
futásidő-differenciájával áll közvetlen kapcsolatban. Tekintve, hogy l úthosszon, n törésmutatójú közegben a fény futásideje $t = l\,n\,/\,c$, ahol c a vákuumban mért fénysebesség, belátható, hogy praktikusabb a futásidő helyett az azzal arányos $l\,n$ szorzatot - vagy még inkább annak $\Delta\,(l\,n)$ különbségét - vizsgálni, melynek mértékegysége célszerűen legyen cm. Belátható, hogy létezik a $\Delta\,(l\,n)$ *vs. scv* (scale values, skálarész) függvény, mely *az interferométer kalibrációs függvénye*.

Az interferométer kalibrációs függvényének meghatározása elvileg sem egyszerű. Egy pontját feltétlenül rögzítenünk kell: tekintsük a $\Delta\,(l\,n)$ értéket zérusnak, ha nincs követta az interferométerben, az ehhez tartozó *scv* értéket leolvassuk. Ezután ismert $\Delta\,(l\,n)$ értékeket állítunk be, majd leolvassuk a hozzájuk tartozó skálaértéket. Itt azonban komoly problémákkal kerülünk szembe. $\Delta\,(l\,n)$ változtatása gyakorlatilag csak az n törésmutató változtatásán keresztül oldható meg, de olyan kis Δn értékekről van szó, amelyeket csak egymáshoz közel álló törésmutatójú tiszta komponensek ismert törésmutatójú, eltérő összetételű elegyei révén lehet megvalósítani. Nehezíti a problémát, hogy a két komponens *optikai diszperziója*, azaz a $dn/d\lambda$ érték is hasonló kell legyen ahhoz, hogy nagy skálarész értékeket is le lehessen olvasni vonaltévesztés veszélye nélkül. Próbálkozásaim során rájöttem, hogy a fenti követelményeknek kiválóan megfelelnek a *m-xilol / p-xilol* elegyek. (Nem magától értetődő a dolog, mert pl. az azonos összegképletű etil-benzol optikai diszperziója teljesen más, mint a xiloloké.) Járulékos előny, hogy a viszonylag magas forráspont miatt csekély a párolgási hiba, és nem vesznek fel vízgőzt sem a levegőből, mint pl. az alkoholok.

Tekintve, hogy az interferométer igen kis $\Delta\,(l\,n)$ értékeket mér (max. 3×10^{-3}, a felbontás 10^{-6}), célszerűbb a $\Delta\,(l\,n)$ értékek helyett egy olyan hipotetikus, *lineáris* skálát használni, mely jól illeszkedik a gyakorlatban leginkább használt 0...15 *scv* tartományra. Ily módon az scv^* linearizált skálarészt a $\Delta\,(l\,n)$ értékekkel egyszerű arányossági tényező, a C ún. készülékállandó kapcsolja össze:

$$\Delta scv^* = C\ \Delta(ln) \qquad (3.1.1)$$

Méréseink szerint C értéke az 1. számú interferométernél 5179 cm^{-1}, a 2. számú interferométernél pedig 5074 cm^{-1}. A kalibrációs függvényt mint a linearizált skálarész és a gyakorlati skálarész kapcsolatát, vagyis mint az scv^* *vs.* scv függvényt is meg lehet adni. A linearizált, azaz ideális viselkedésűvé tett skálarészekkel könnyű a különféle korrekciókat elvégezni. Ez a megoldás módot nyújt arra is, hogy a korábbi mérések eredményeit újraszámoljuk. A 3.1.1. ábrán az 1. sz. interferométer kalibrációs függvénye látható. A pontozott vonallal jelölt egyenes meredeksége C. A kalibrációs görbe kezdeti meredeksége ennél mintegy 5%-kal nagyobb. A nemlinearitás elhanyagolása kis skálarészeknél 3-5%, nagy skálarészeknél 1-2% járulékos hibát okoz.



3.1.1. ábra: Az 1. sz. interferométer kalibrációs görbéje

Az interferométer nagy érzékenysége egyfelől természetesen előny, másfelől azonban problémák forrása. A küvetta két térfelén a fényút még gondos megmunkálás esetén is mutat néhány μm eltérést. Ez azt jelenti, hogy a $\Delta(ln)$ érték nem csupán a Δn törésmutató-különbségből ered, hanem tartalmaz egy jelentős járulékot a Δl fényútkülönbségből is. Ez a hibaforrás része a már említett "küvetta zéró" problémának, értéke pedig esetenként *több százszorosa* (!) az interferométer felbontóképességének. Igen fontos tehát ennek a kérdésnek a korrekt kezelése.

SZTE Egyetemi Könyvtár SZEGED

Legyenek a fényutak és a törésmutatók a két küvettatérfélen l_1 és n_1 ill. l_2 és n_2 . Könnyű kimutatni, hogy ekkor

$$\Delta(ln) = l_2 n_2 - l_1 n_1 = (n_2 - n_1)\frac{l_2 + l_1}{2} + \frac{n_2 + n_1}{2}(l_2 - l_1) = \\ = l\Delta n + n\Delta l \qquad (3.1.2)$$

ahol l a küvetta közepes úthossza (melyet névleges úthossznak tekinthetünk), n pedig a két térfélen lévő folyadék törésmutatójának *számtani közepe*. Ha a két oldalon ugyanaz a folyadék helyezkedik el, akkor a linearizált zéró skálarész, scv^*_0 a következő egyenletet szerint alakul:

$$scv_0^* = A + B\,n \qquad (3.1.3)$$

Vagyis a linearizált zéró skálarész a két küvettafélben lévő folyadék törésmutatói számtani közepének lineáris függvénye, A és B pedig a küvettára jellemző állandók., melyeket pl. úgy határozhatunk meg, hogy először desztillált vizet töltünk mindkét küvettafélbe, másodszor pedig toluolt. Fontos megjegyezni, hogy a küvetta megfordításakor - ami gyakran megtörténik - A és B értéke megváltozik. Azoknál a küvettáknál, melyeknél B értéke aránylag nagy, az egyik mérés (rendszerint a toluolos) nem végezhető el, mert negatív skálarészt kellene leolvasni, ami nincs a készüléken. Az egyik megoldás az lehet, hogy az ellentétes küvettaállás B értékével számolunk, ellentett előjellel. A legjobb azonban az, ha a kérdéses küvettát csak abban az állásban használjuk, amelyben mind a víz, mind a toluol zérója mérhető, a felülúszót és a referenciaelegyet a valószínű törésmutató-viszonyoknak megfelelően töltjük egyik vagy másik küvettafélbe.

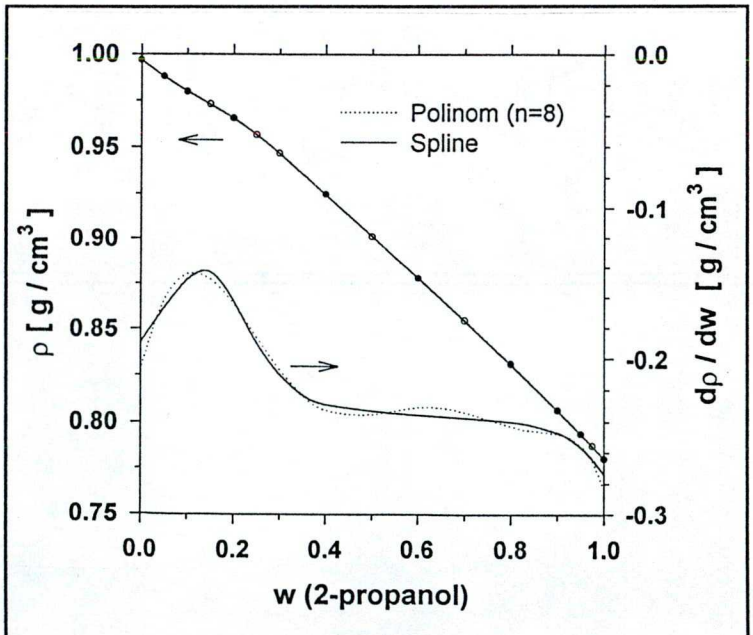
3.2. Sűrűségmérés

A biner elegyek sűrűségének mérésére Anton Paar DMA 58 sűrűségmérőt

használunk. A készülék egy U-alakú kvarccső rezgési frekvenciáját méri, amely egyértelmű kapcsolatban áll a csőben elhelyezkedő folyadék tömegével, azaz sűrűségével. A párolgási hiba minimális, a készülék ±0.01 K pontossággal termosztált, a mérési hiba 10^{-5} g/cm^3 nagyságrendű. Ha a sűrűség vs. összetétel függvény elég meredek, ez a pontosság bőven elegendő többletizotermák meghatározására. Azonban a felülúszó még nyomokban sem tartalmazhat lebegő adszorbens-részecskéket, mert azok tömege is beleszámít a sűrűségbe. Hasonló okból komoly hibát okozhatnak az U-csőben kiváló kis levegőbuborékok is.

A sűrűségmérésen alapuló eljárás sokkal egyszerűbb az interferometriánál, mert nincs szükség bonyolult korrekciókra. Az egyetlen, amire szükség van, egy pontos sűrűség vs. elegyösszetétel függvény, amelyről a felülúszó sűrűségének ismeretében annak összetétele numerikus úton visszakereshető. A kis koncentráció-változás miatt nem is az az igazán lényeges, hogy az illesztőfüggvény mennyire jól fekszik a kalibrációs pontokra, hanem az, hogy a *meredeksége* mennyire jól adja vissza a tényleges meredekséget. A meredekség ebből eredő relatív hibája jelentkezni fog az adszorpciós többlet relatív hibájában is.

A 3.2.1. ábrán példaképpen a 2-propanol / víz elegy sűrűség vs. összetétel függvénye látható. A mérési pontokra először polinomot illesztettem a legkisebb négyzetek módszerével. A legkisebb standard deviációt 8-ad fokú polinommal kaptam. Harmadfokú spline illesztését



3.2.1. ábra: A 2-propanol / víz elegy sűrűség vs. tömegtört függvénye

is kipróbáltam. Jól látható az ábrán, hogy mind a polinom, mind a spline igen jól illeszkedik a mérési pontokra, a különbség alig látható. Számottevő különbség van azonban az első deriváltjaik között, az átlagos eltérés kb. 2%, a legnagyobb eltérés 7%. Nem lehet egyértelműen eldönteni, hogy melyik áll közelebb a valósághoz, de a függvényalak alapján valószínű, hogy a spline lényegesen jobb közelítést jelent. A polinom kontra spline dilemmára és a spline illesztésének szabályaira a 4. fejezetben még visszatérek.

3.3. Refraktometria

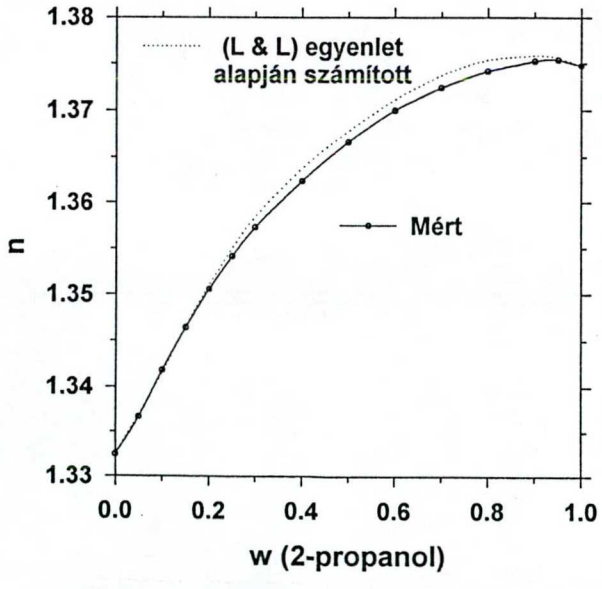
Az Abbé-rendszerű refraktométer elvileg is kisebb pontossága és jelentős párolgási hibája miatt kevéssé használható a többletizotermák meghatározásával kapcsolatos feladatok megoldására. A cserélhető prizmás, merülő, Pulfrich-rendszerű refraktométer azonban igen, melyből Zeiss gyártmányút használtam. Megoldottam a párolgási hiba minimalizálását, valamint a mintatartó ±0.02 K pontossággal való termosztálását. Ily módon a törésmutató-mérés relatív hibája 10^{-5} alá csökken. Említettem, hogy a módszert az interferometriás mérések kiértékeléséhez elengedhetetlen törésmutató vs. elegyösszetétel függvény, azaz a kalibrációs függvény meghatározására használtam. Ennél a függvénynél szintén a meredekség relatív hibája a kritikus tényező, ezért az illesztésnél ugyanazzal a polinom kontra spline dilemmával kerülünk szembe, mint az előző alfejezetben.

Korábban, amikor még nem volt lehetőségünk nagy pontosságú refraktometriás mérésekre, azaz az interferometriás kalibrációs görbék ily módon történő meghatározására, a törésmutató vs. elegyösszetétel függvényt a meglehetősen pontos sűrűség vs. elegyösszetétel függvényből számítottam ki a *Lorentz & Lorenz egyenlet* segítségével, mely esetünkben a következő alakot ölti:

$$\frac{1}{\rho}\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{w_1}{\rho_1}\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} + \frac{w_2}{\rho_2}\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \qquad (3.3.1)$$

ahol ρ az elegy sűrűsége, n a törésmutatója, w_1 és w_2 az egyes komponensek tömegtörtjei, ρ_1, ρ_2, n_1 és n_2 a tiszta komponensek sűrűségei ill. törésmutatói. Az egyenlet az n törésmutatóra könnyen megoldható.

Az alfejezet elején leírt, javított mérési körülmények között ellenőriztük a (3.3.1) közelítés hibáját. Azt találtuk, hogy nagy hidrogénkötés-sűrűségű (mindenekelőtt vizes) elegyekben jelentős hiba lép fel. A 3.3.1. ábrán példaként a 2-propanol / víz elegy mért és számított törésmutató vs. tömegtört függvénye látható. A két görbe lefutása nagymértékben hasonló, de a deriváltjaikban mintegy 3...4% eltérés tapasztalható. Vizes rendszerekben, igényes méréseknél tehát a Lorentz & Lorenz közelítés nem használható, a kalibrációs függvényt közvetlen refraktometriás úton kell meghatározni.



3.3.1. ábra: 2-propanol / víz elegy mért és számított törésmutató vs. tömegtört függvénye

4. TÖBBLETIZOTERMÁK ILLESZTÉSE ÉS INTEGRÁLÁSA

Mint láttuk, méréstechnikai problémák miatt a többletizotermák meglehetősen korlátozott számú és nem jelentéktelen mérési hibával terhelt pontok formájában állnak rendelkezésünkre. Ilyen esetekben különösen felértékelődik a kiértékelés mikéntje, az annak során alkalmazott matematikai eljárás.

Az első és legfontosabb feladat *fedőgörbe illesztése* a mérési pontokra. A fedőgörbe segítségével határozzuk meg a felületi többletet egy tetszőleges tömbfázis-összetételnél. Az illesztés során különös tekintettel kell lennünk arra, hogy az illesztett többletizotermát a Gibbs-egyenlet szerint *integrálni* kell, ami speciális követelményeket támaszt az illesztési eljárással szemben. Lássuk először ez utóbbi problémát.

A Gibbs-egyenlet integrális formája a következő [22, 24-25, 28, 37, 49-51]:

$$\Delta_{21}G = -RT \int_{a_1^*=0}^{a_1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{x_2 a_1^*} da_1^* \qquad (4.1)$$

ahol a $\Delta_{21}G$ vs. x_1 függvény az adszorpciós szabadentalpia-függvény, a_1 az *(1)* komponens aktivitása a tömbfázisban és $a_1 = \gamma_1 x_1$. Az aktivitási koefficienst az adott biner elegy adott hőmérsékletére vonatkozó γ_1 vs. x_1 empirikus aktivitási függvényéből számítjuk. Erre a célra legtöbbször Redlich-Kister egyenletet használunk (általában 5 paraméterrel) [83]:

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \left(\sum_{i=1}^{n} p_i [(2i-1)x_1 - x_2][x_1 - x_2]^{i-2} \right) \qquad (4.2)$$

Ha az aktivitási együttható értéke alig tér el az egységtől, esetleg szerényebb (pl. Margules-, vagy van Laar típusú) egyenlet is megfelel [84]. Király és Dékány kimutatták, hogy ellenkező esetben komoly integrálási hiba forrása lehet a nem elég pontos aktivitási függvény [85]. Biner elegyek aktivitási együtthatóit

illetően ld. még [86, 87].

A fenti integrálás numerikus kivitelezésére több módszert is leírtak a szakirodalomban. A legismertebb az, hogy előállítjuk az $n_1^{\sigma(n)}/(x_2 a_1)$ vs. a_1 függvényt a mért izoterma pontjaiból, majd illesztjük valamilyen függvénnyel, és azt numerikusan (régebben grafikusan) integráljuk, valójában természetesen x_1 szerint [31, 82]. Ennek a megoldásnak egyik hátránya az, hogy két egymástól független illesztésre van szükség, és az említett függvény éppoly nehezen illeszthető, mint maga az izoterma. További probléma, hogy a két illesztés hibája összegződik.

A másik ismert módszer Király és Dékány nevéhez fűződik [85]. Javaslatuk szerint a (4.1) egyenletet az alábbi formában célszerű felírni:

$$\Delta_{21}G = - RT \int_{x_1^*=0}^{x_1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{(1-x_1^*)x_1^*}\left(1+x_1^* \frac{d\ln\gamma_1}{dx_1^*}\right) dx_1^* \qquad (4.3)$$

Tekintve, hogy a (4.2) RK egyenlet x_1 szerint könnyűszerrel differenciálható, az izoterma illesztése után nincs szükség további illesztésre, így kiesik annak járulékos hibája. Azonban mégsem problémamentes a fenti módszer, mert a szakirodalomban előfordul számos más, nem RK típusú aktivitási függvény is, ami minden esetben egyedi megoldást igényel, differenciálásuk időnként körülményes. Megoldás lehet, ha numerikus differenciálással ötvözzük a numerikus integrálási procedúrát.

Alább ismertetek egy a fentieknél egyszerűbb, de pontos módszert, mely a mindenki által ismert *trapézformulát* használja. A (4.1) egyenlet a következő alakban is felírható:

$$\Delta_{21}G = - RT \int_{a_1^*=0}^{a_1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{x_2 x_1 \gamma_1} da_1^* = - RT \int_{a_1^*=0}^{a_1} z\, da_1^* \qquad (4.4)$$

Az integrálást a_1 szerint könnyűszerrel elvégezhetnénk, ha az $n_1^{\sigma(n)}$ és γ_1 függő változók nem x_1 hanem a_1 függvényében állnának rendelkezésünkre. Ehhez vagy

inverz függvény(ek)re vagy megfelelő numerikus visszakereső eljárásra volna szükség. Látni fogjuk, hogy mindkettő fölösleges.

Az integrálást ténylegesen x_1 függvényében végezzük el. Ismeretes, hogy a trapézformulánál az intervallum kezdő- és végpontjának $(a_1 ; z)_{\text{kezdő}}$ és $(a_1 ; z)_{\text{vég}}$ koordinátáira van csupán szükség, ezeket pedig egyszerűen számíthatjuk az $(x_1)_{\text{kezdő}}$ és $(x_1)_{\text{vég}}$ értékekből. Az eredeti trapézformulánál az intervallum *felezőpontjánál* vett z értékkel számolunk, mint az intervallumra jellemző *átlagos* függvényértékkel. Ha ehhez ragaszkodnánk, akkor meg kellene határoznunk az $[(a_1)_{\text{kezdő}} + (a_1)_{\text{vég}})] / 2$ értékhez tartozó x_1 értéket, ami ismét visszakeresési problémához vezetne. Az általánosított trapézformulánál azonban megelégszünk azzal, hogy az intervallum egy olyan közbülső pontjánál olvassuk le a függvényértéket, mely az intervallum-szélesség csökkenésével viszonylag gyorsan *tart* a felezőponthoz. Ez a pont egyszerűen az $[(x_1)_{\text{kezdő}} + (x_1)_{\text{vég}}] / 2$ pont, ill. a neki megfelelő a_1 érték. Az integrálás pontossága gyorsan nő az osztáspontok számának növelésével. Bevált az a megoldás, hogy a többletizotermát kifeszítő spline-pontok (ld. később) között 20 egyenlő részre osztjuk az x_1 tengelyt, ekkor az integrál minimum 7 jegyre pontos. (Ezzel a módszerrel az osztáspontok sűrűsége automatikusan igazodik az izoterma alakjához, hiszen a spline-pontok eloszlása is ahhoz igazodik.)

Az integrálás abszolút hibája mindenekelőtt a z függvény abszolút hibájából adódik, amit viszont az $(x_1 x_2)$ -vel való osztás miatt az izoterma kezdeti és végső szakaszán az adszorpciós többlet *relatív hibája* határoz meg. Másképp fogalmazva, ezeken az izoterma-szakaszokon az izoterma *meredekségében* jelentkező hiba a döntő, és ez kihat az egész integrálási procedúra hibájára, annál inkább, mert a z-érték abszolút értékének maximuma is rendszerint az izoterma elején található. Az illesztő-függvény tulajdonságait ehhez a követelményhez kell igazítani.

A széles körben használatos polinom-illesztés első ránézésre kézenfekvőnek tűnik, hiszen a polinomillesztés használhatóságának egyik kritériuma - az

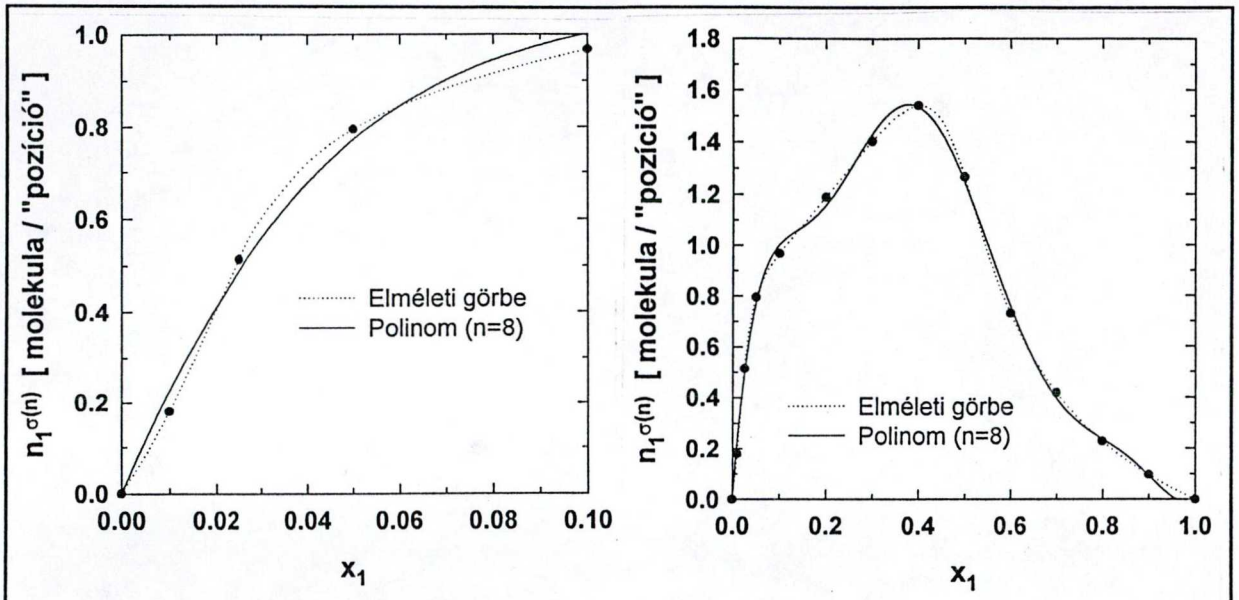
értelmezési tartomány korlátozott volta - itt eleve teljesül. A függvénynek azonban a fenti szempontok miatt zérusból kell indulnia, és oda is kell visszatérnie. Teljesítik ezt a feltételt az alábbi speciális polinomok:

$$y = \sum_{i=1}^{n} p_i (1-x)\, x^i \qquad (4.5)$$

ahol p_1 , p_2 ,..., p_n a polinom együtthatói.

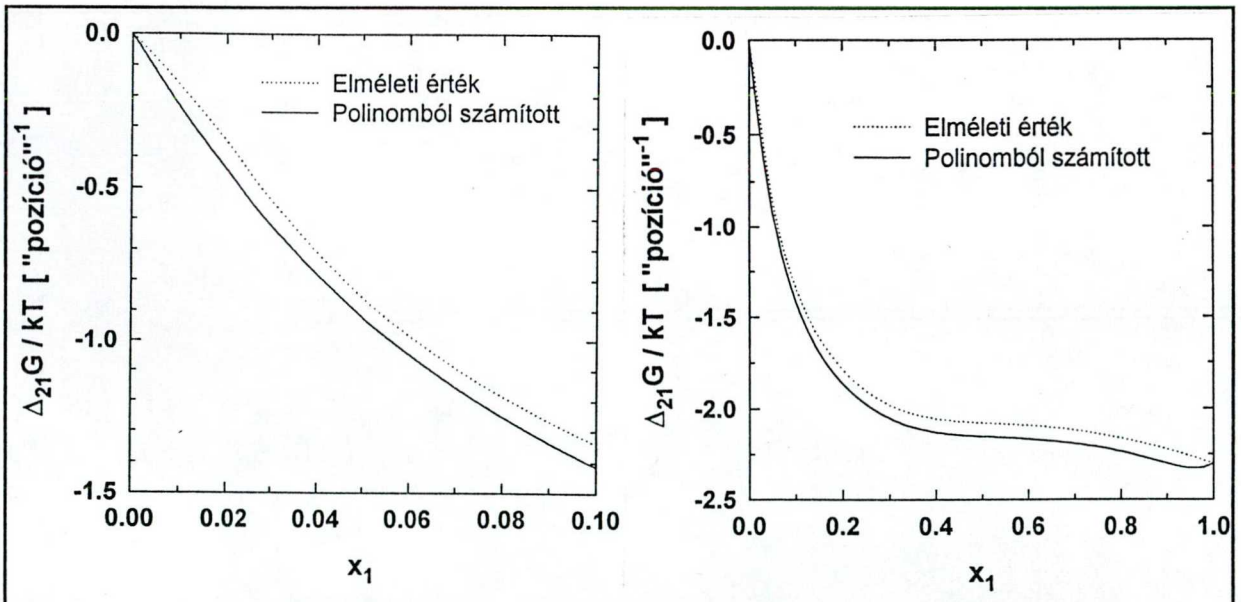
Az illesztés jóságát és annak a Gibbs-egyenlet szerinti integrálásra gyakorolt hatását egy aránylag bonyolult alakú, de pontosan ismert teszt-többletizotermán végeztem el. A függvényt a később ismertetendő rácsmodell segítségével generáltam ($\alpha/kT=1.95$, $K=10$). Egy ilyen függvény birtokában úgy tesztelhetjük az illesztőfüggvényt, hogy korlátozott számú pontot "veszünk le" az eredeti függvényről, majd az erre illesztett függvényt közbülső helyeken összehasonlítjuk az eredetivel, ill. az integrálás eredményét összevetjük az elméleti értékkel. Megjegyzem, hogy a polinomok illesztése a szokványos gyári programokkal csak $n \leq 8$ esetekben lehetséges, ennél magasabb fokszámú polinomoknál a paraméterek már annyira korreláltak, hogy csak speciális, maximális numerikus stabilitásra és az eredmény iteratív javítására kihegyezett programmal oldható meg a feladat. De még így is csak kb. 12-es fokszámig lehet dolgozni, afelett már a duplapontosság sem elegendő.

Három esetet vizsgálunk: a) az izotermából a kezdő- és végpontokon kívül 19 hasznos pontot-; b) 12 hasznos pontot-; c) 7 hasznos pontot veszünk figyelembe. A polinomillesztést csak a középső eset példáján mutatom be. A 12 hasznos pontra a (4.5) polinom elvileg $n=1...12$ között illeszthető. Alacsony n érték mellett az illeszkedés érthetően igen gyenge, $n \geq 10$ esetén pedig kellemetlenül oszcillál. Szubjektíve legjobbnak az $n=8$ eset tűnik. Amint azonban a 4.1a-b ábrán láthatjuk, még ez is gyengén illeszkedik, a függvényérték az utolsó szakaszon negatív, a



4.1a-b. ábra: Speciális polinom illeszkedése az elméleti többletizotermára

kezdődő oszcilláció első jeleként. Az integrálás jelentős hibával terhelt, a hiba nagy része a kezdeti szakaszon jön létre, onnan öröklődik tovább (4.2a-b ábra). Tehát a polinom-illesztés *alkalmatlan* erre a célra.



4.2a-b ábra: Polinommal illesztett izoterma integrálása és az elméleti érték

Megvizsgáltam, hogy vajon megfelelnek-e az általunk támasztott

követelményeknek a *harmadfokú spline*-ok, mint illesztő-függvények. Disszertációm terjedelme nem teszi lehetővé, hogy belemenjünk a spline-ok elméletének részletes taglalásába, az érdeklődő Olvasó a szakirodalomban megtalálhatja azt [88-91].

A lényeg a következő. Minden spline-t egy n pontból álló pontsorozat feszít ki. A harmadfokú spline-ok esetében a pontok közötti *(n-1)* szakaszon egy-egy harmadfokú polinom írja le az illesztő (interpolációs) függvényt. Az egyes polinomokat nem a szokásos 4-4 együtthatóval, hanem a kezdő- és a végpontjaik koordinátáin kívül a kezdő- és a végpontban uralkodó második differenciálhányadosukkal jellemezzük. A jobbról és balról értelmezett második differenciálhányadosok egyenlőek, tehát két-két szomszédos polinomra jellemzőek. Ily módon a spline-t $3n$ adat írja le (x_i, y_i, y_i''). A fentiekből következik, hogy a harmadfokú spline mindenütt legalább kétszer differenciálható, a harmadik derivált azonban diszkrét, konstans értékeket vesz fel az egyes intervallumokon belül, az osztáspontoknál pedig szakadása van. A spline meghatározása ilyenformán az y_i'' $(i=1...n)$ második differenciálhányadosok kiszámítását jelenti. Abból a feltételből kiindulva, hogy az osztáspontokban a szomszédos intervallumok első deriváltjainak értéke ugyanaz, a második differenciálhányadosokra $n-2$ egyenletből álló lineáris egyenletrendszer írható fel. Ha ezt kiegészítjük a második differenciálhányadosokra - közöttük az elsőre és az utolsóra - felírt *további két feltétellel*, akkor az egyenletrendszer megoldható. A szakirodalomban lehetséges megoldásként csupán az ún. természetes spline-okat említik (natural splines), azonban a tapasztalatok alapján más peremfeltételeket is célszerűnek láttam bevonni a vizsgálatokba. Az általam tanulmányozott négy típus a következő:

I. A kezdeti és végső *meredekség* értékét úgy rögzítjük, hogy az megegyezzen az első- és utolsó két pontot összekötő egyenes meredekségével. Ez egy olyan filozófiát jelent, hogy nagyon gyanakvóak vagyunk az induló meredekség

értékét illetően, és csak egy ennyire durva módszerben bízunk, értékét *közvetlenül előírjuk*. Tehát:

$$y_1' = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \qquad y_n' = \frac{y_n - y_{n-1}}{x_n - x_{n-1}}$$

II. A "természetes" spline-ok feltehetően onnan kapták a nevüket, hogy esetükben peremfeltételként a kézenfekvő, *triviális megoldást* választották:

$$y_1'' = 0 \qquad y_n'' = 0$$

Ha jól belegondolunk, ez a feltétel a spline hajlékonyságának, kezdeti görbültségének, vagyis a kezdeti meredekség variábilitásának korlátozását jelenti, ha nem is annyira durva módon, mint az *I* esetben.

III. Az első és utolsó intervallumon belül *másodfokúra korlátozzuk* a polinomot, vagyis a peremfeltétel a polinom fokszámának redukciója. Ez matematikai nyelven:

$$y_1'' = y_2'' \qquad y_n'' = y_{n-1}''$$

IV. Feltétel lehet az is, amikor azt írjuk elő, hogy az első kettő és az utolsó kettő intervallumot *egyugyanazon harmadfokú polinom* írja le. Ez az jelenti, hogy

$$y_{1\ldots2}''' = y_{2\ldots3}''' \qquad y_{n-2\ldots n-1}''' = y_{n-1\ldots n}'''$$

ami úgy is felfogható, mint maximális bizalom a magas fokszámú polinomillesztés iránt, hiszen *két intervallumnyi szélességet* bízunk egyetlen harmadfokú polinomra.

Mint látni fogjuk, a négy fenti spline-típus viselkedése függ a szomszédos pontok távolságától, más szóval a spline pontjainak számától. Mindhárom esetben elvégeztem az illesztést a fenti négy spline-típussal. Néhány közbülső pontnál meghatároztam az interpolált függvényérték relatív hibáját. Az eredmények a 4.1

táblázatban láthatók.

A három esetben más és más spline-típus bizonyul legjobbnak. Minél kevesebb pont feszíti ki a spline-t, azaz minél szélesebbek az egyes intervallumok, annál inkább a merev *I* típus felé tolódik el az optimum; sok pont esetén pedig fordítva, a *IV* típus a legjobb. A második feltűnő dolog az, hogy a spline belső részei kevéssé függenek a spline szélein szabott peremfeltételektől. Hasonló következtetéseket vonhatunk le a 4.2. táblázat adataiból. Az integrálási hiba nagyobb része a kezdeti rövid szakaszon keletkezik, később már csak keveset módosul a kép, kivéve természetesen a legvégső szakaszt. A fentiekből azonban hibás lenne azt a következtetést levonnunk, hogy az a legjobb, ha sok pont feszíti ki a spline-t. A valóságban az egyes mérési pontokat jelentős hiba terheli, és a spline optimális pontelosztása általában más, mint a mérési pontok eloszlása, továbbá a spline optimális esetben kevesebb pontból áll, mint ahány mérési pontunk van.

12 hasznos pontból álló példaizotermánkon a spline-illesztés eredménye a 4.3a-b ábrán, az illesztett izoterma Gibbs-egyenlet szerinti integrálásával kapott adszorpciós szabadentalpia-függvény az elméleti függvénnyel együtt a 4.4a-b ábrán látható. Az illeszkedés sokkal jobb, mint a polinom esetében, az integrálás eredménye pedig szinte együtt fut az elméleti görbével.

A spline illesztésének legjobb módja véleményem szerint a következő. A mérési pontok, azok becsült hibája valamint az izoterma egyszerű vagy bonyolultabb alakja ismeretében szubjektív alapon, de a fenti eredmények szem előtt tartásával eldöntjük, hogy hány hasznos pont feszítse ki a spline-t. Ez a szám (n) általában 8-12 között mozog. Bonyolultabb alak esetén nagyobb, nagy mérési hiba ill. kevés mérési pont esetén kisebb számot választunk. Ezután ugyancsak szubjektíve megválasztjuk a pontok "optimális" eloszlását, vagyis a spline pontjainak x_i koordinátáit. Az ily módon előállított kezdeti és végső intervallumok szélessége szabja meg, hogy milyen peremfeltételeket választunk. Az utolsó lépés

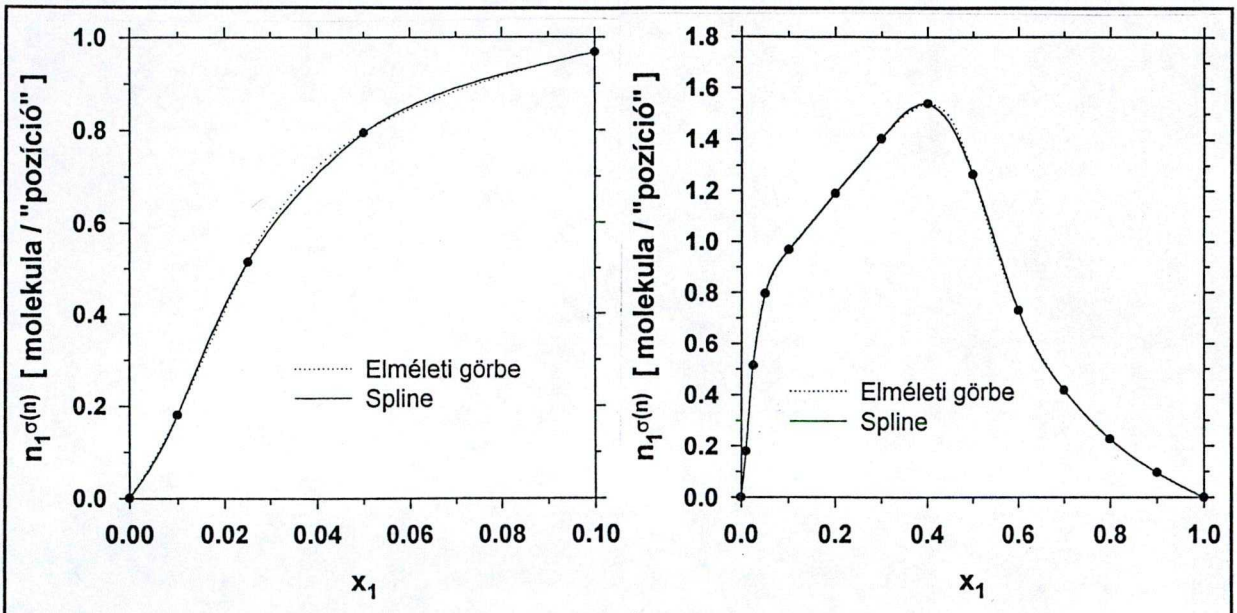
x_1	$n_1^{\sigma(n)}$ [molekula / pozíció] elméleti	Az adszorpciós többlet relatív interpolációs hibája											
		19+2 pontból álló izoterma				12+2 pontból álló izoterma				7+2 pontból álló izoterma			
		I. spline	II. spline	III. spline	IV. spline	I. spline	II. spline	III. spline	IV. spline	I. spline	II. spline	III. spline	IV. spline
0.003	0.0481	1.50%	1.00%	-0.09%	0.03%	7.37%	4.41%	-2.41%	-10.2%	34.3%	41.0%	55.4%	58.81%
0.13	1.0354	0.03%	0.03%	0.03%	0.03%	-0.17%	-0.19%	-0.23%	-0.27%	-1.15%	-1.23%	-1.39%	-1.42%
0.43	1.5228	0.06%	0.06%	0.06%	0.06%	-1.16%	-1.16%	-1.16%	-1.16%	-3.01%	-3.02%	-3.04%	-3.01%
0.97	0.0261	1.23%	0.77%	-0.21%	-0.13%	6.72%	4.37%	-0.69%	3.59%	21.8%	13.6%	-4.11%	58.56%

4.1 táblázat: Ismert elméleti többletizoterma kiválasztott pontjainak illesztése különböző spline-típusokkal.

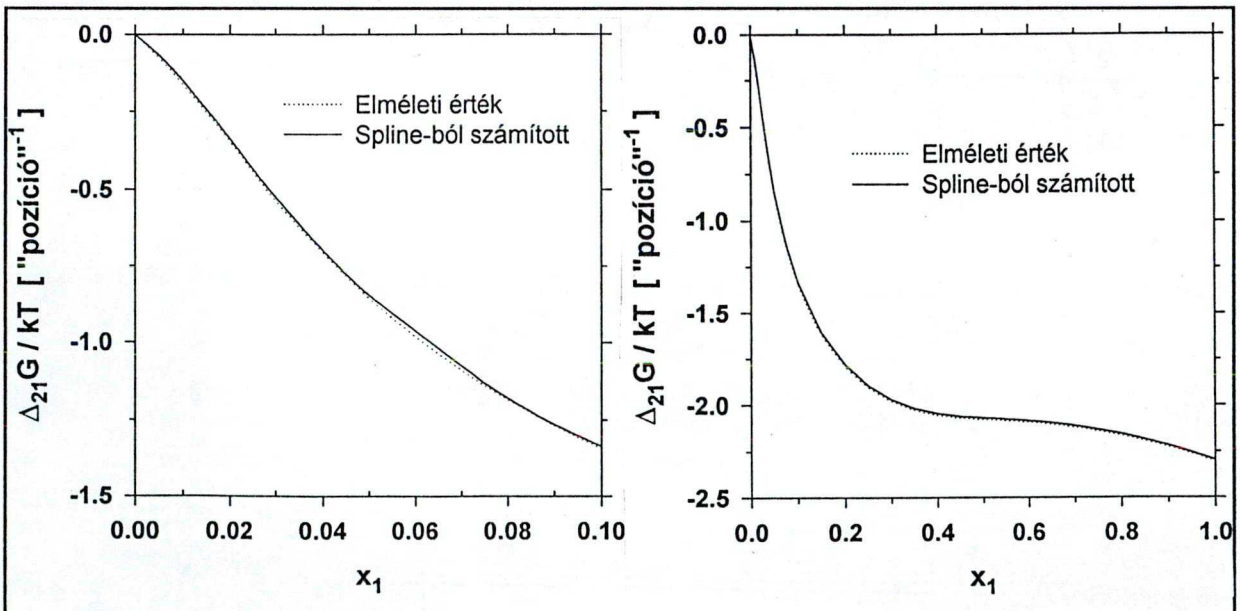
(Rácsmodellel generált izoterma, $\alpha/kT=1.95$, $K=10$, ld. később.)

x_1	$\Delta_{21}G$ [kT/ pozíció] elméleti	Az adszorpciós szabadentalpia relatív (integrálási) hibája											
		19+2 pontból álló izoterma				12+2 pontból álló izoterma				7+2 pontból álló izoterma			
		I. spline	II. spline	III. spline	IV. spline	I. spline	II. spline	III. spline	IV. spline	I. spline	II. spline	III. spline	IV. spline
0.025	-0.4429	-0.44%	-0.29%	-0.03%	-0.01%	-1.76%	-1.11%	0.37%	-2.07%	-16.6%	-19.3%	-25.3%	-26.8%
0.1	-1.3423	-0.17%	-0.12%	-0.01%	-0.02%	-0.70%	-0.48%	0.02%	0.59%	-5.44%	-6.34%	-8.29%	-8.75%
0.4	-2.0548	-0.11%	-0.08%	-0.01%	-0.02%	-0.44%	-0.30%	0.04%	0.42%	-3.71%	-4.29%	-5.55%	-5.84%
1	-2.3026	-0.14%	-0.09%	0.00%	-0.01%	-0.54%	-0.36%	0.06%	0.30%	-3.95%	-4.21%	-4.78%	-7.01%

4.2. táblázat: Ismert elméleti többletizoterma integrálása a Gibbs-egyenlet révén, különböző spline-illesztések alkalmazásával. (Rácsmodellel generált izoterma, $\alpha/kT=1.95$, $K=10$, ld. később.)



4.3a-b ábra: Harmadfokú spline illeszkedése az elméleti többletizotermára



4.4a-b ábra: Spline-nal illesztett izoterma integrálása és az elméleti érték

a pontokhoz tartozó függvényérték, azaz az y_i koordináta meghatározása. Vegyük észre, hogy ez lényegében egy *n-2* paraméteres optimalizálás, azon belül is regressziószámítás. Választhatjuk ehhez pl. a súlyozatlan vagy a súlyozott legkisebb négyzetek módszerét. Ez valamelyest megvéd minket a szubjektivizmus vádjától,

viszont igen vitatható, hogy a legjobb megoldás-e. A mérési pontok hibájának eloszlása ugyanis a többletizotermáknál rendszerint *durván eltér* a normális eloszlástól, gondoljunk pl. a vonaltévesztés lehetőségére az interferometriánál. Megkockáztatom ama véleményemet, hogy itt jobb a tapasztalt szakember által végzett szubjektív, *on screen* illesztés, különösen ha ismeretesek az egyes mérési pontok születésének körülményei, és ha az illesztés speciális programmal, tetszőlegesen kinagyítható részletek és az első derivált egyidejű megjelenítése mellett történik.

A spline-ok viselkedésének ismeretében visszatérnék a sűrűség-függvény valamint a törésmutató-függvény illesztésének problémájára. Ezek a függvények annyiban hasonlítanak az izotermákra, hogy lefutásukban heves változások csak az induló- és befejező-szakaszon várhatók, a középső tartomány aránylag kicsi a magasabb deriváltak értéke. Következésképpen a spline optimális pontelosztása hasonló. A mérési pontok relatív hibája ugyan sokkal kisebb, mint az adszorpciós többleteké, de számunkra nem is ez a lényeges, hanem az illesztett függvény *meredekségének* relatív hibája, mégpedig a *teljes* összetétel tartományban, nem csupán a kezdeti szakaszon. A meredekség relatív hibáját növeli, ha túl sok pontból áll a spline, ezért a pontosabb adatok dacára általában 8...12 pont tekinthető optimálisnak. A viszonylag nagy intervallum-szélesség miatt pontos mérések esetén a *III*, rosszabb esetben a *II* peremfeltétel az optimális.

5. RÉTEGVASTAGSÁG-SZÁMÍTÁS ATERMÁLIS PÁRHUZAMOS RÉTEG MODELLEL

Az adszorpciós kapacitás és az adszorpciós réteg vastagságának meghatározása elsődleges jelentőséggel bír a biner elegyekből történő adszorpció tanulmányozása során. A korábbi módszerek a valódi adszorpciós kapacitás meghatározására csak monorétegek és/vagy konstans - elegyösszetételtől független - vastagságú adszorpciós rétegek esetén alkalmasak. Nemelektrolitok biner elegyeiben mért adszorpciós izotermák esetében ezek a feltételek gyakran nem teljesülnek, és sem a Schay-Nagy-féle extrapolációs módszer, sem a reciprok izoterma reprezentáció nem használható az adszorpciós kapacitás adszorpciós izotermából történő meghatározására. Ebben a fejezetben ismertetek egy módszert a felületi összetétel és az adszorpciós rétegvastagság kiszámítására a teljes összetétel-tartományban. Ily módon egyetlen adszorpciós kapacitás érték helyett a rendszert a rétegvastagság-izotermával jellemezzük a tömbfázis összetételének függvényében.

Ki szeretném mutatni, hogy csak bizonyos extrém esetekben fordul elő szigorúan monomolekulás réteg vagy multimolekulás réteg konstans rétegvastagsággal, és ezek az esetek preferenciális adszorpció esetén a többletizotermák lineáris szakaszához kötődnek [22, 24-25, 28, 59-61, 92-93]. Továbbmenőleg, olyan többletizotermákat mutatok be (benzol/n-heptán elegyekben), melyek esetében az adszorpciós réteg vastagsága a szilárd adszorbens felületén a monomolekulástól a multimolekulás borítottságig terjed, a tömbfázis összetételétől függően. Számításaink az ún. párhuzamos réteg modellen alapulnak, amelyben az egyes komponensek moltérfogatain kívül az *(1)* komponens felületigényét is figyelembe vesszük a rétegvastagság számítása során. Abban az esetben, ha az adszorpciós többletizotermák nem rendelkeznek lineáris szakasszal

és az Everett-Schay reprezentációjuk sem lineáris, általánosságban feltehető, hogy csak olyan modell alkalmazásával kapunk reális képet az adszorpciós egyensúlyról, amely változó vastagságú adszorpciós réteggel számol.

5.1. Modellizotermák számítása

Abból a célból, hogy teszteljük az ebben a fejezetben ismertetendő módszert az adszorpciós rétegvastagság számítására, szintetikus modellizotermákat generáltunk a 2. fejezetben ismertetett térkitöltő modell segítségével. Modellszámításaink során az adszorbens fajlagos felületét a^s=100 m^2/g értékűnek tételeztük fel. Az adott biner elegy r értéke és egy önkényesen választott K érték birtokában az x_1^s vs. x_1 függvény az (egyszerűsített) K egyensúlyi állandó (2.9) definiáló egyenletéből iterációval kiszámítható. Ha ezek után a t^s rétegvastagságot azaz a $V^s=t^s a^s$ fajlagos rétegtérfogatot is rögzítjük, a fajlagos felületi adszorpciós többlet a következőképpen számítható:

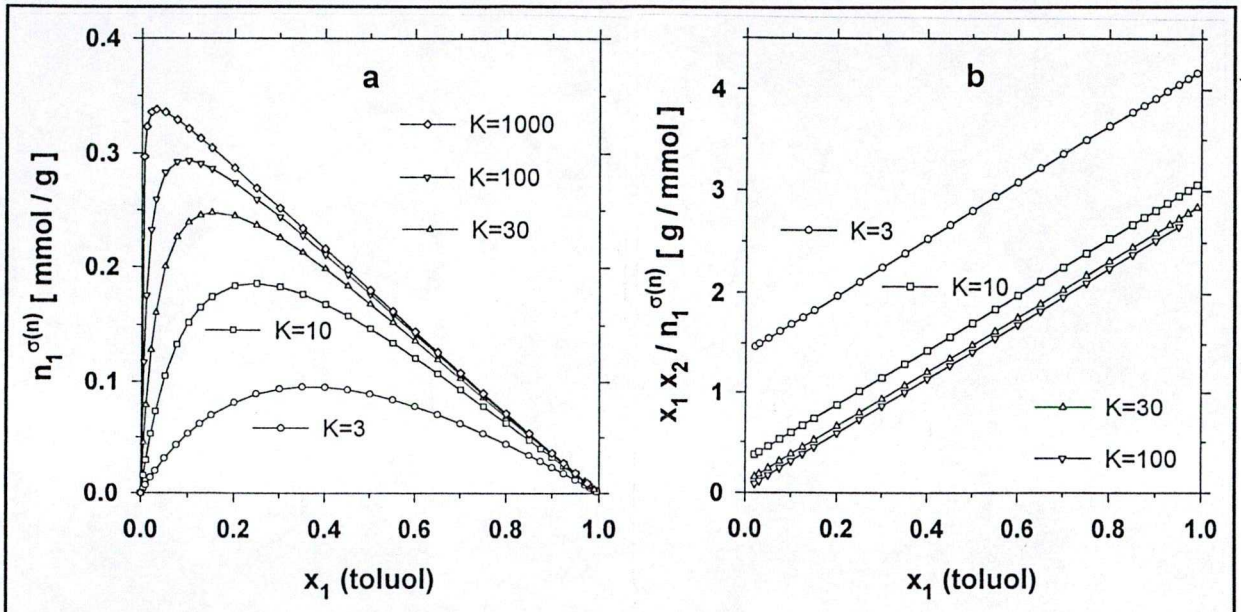
$$n_1^{\sigma(n)} = \frac{V^s}{x_1^s V_{m,1} + (1-x_1^s) V_{m,2}} (x_1^s - x_1) \qquad (5.1)$$

Természetesen t^s nem feltétlenül konstans, hanem a tömbfázis összetételének függvénye is lehet.

5.2. A modellizotermák analízise

Az első két modellizotermát a t^s=*konstans* feltétel mellett generáltam, először $r \approx 1$ majd $r \neq 1$ esetén. Mindkettőnél az *(1)* komponens monomolekulás rétegvastagságát választottam t^s érték gyanánt.

Első példánk legyen a toluol*(1)*/ciklohexán*(2)* elegy, melynél r=*1.0165*, a



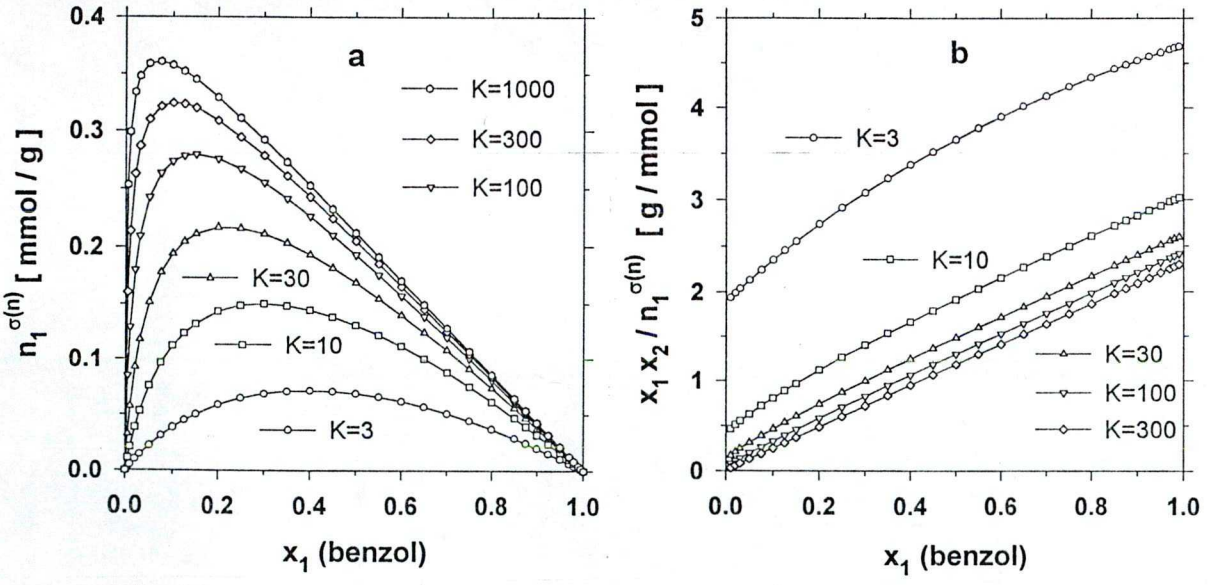
5.1a-b ábra: Konstans (monomolekulás) rétegvastagság mellett számított többletizotermák és azok lineáris reprezentációi toluol/ciklohexán elegyekben

fajlagos felületigényből (0.46 nm²/molekula [94]) számított monomolekulás rétegvastagság pedig 0.384 nm. Az (5.1) egyenlet alapján kiszámíthatók az $n_1^{\sigma(n)}$ vs. x_1 izotermák (5.1a ábra), különféle egyensúlyi állandók esetére ($K=1000$ ... $K=3$). A különböző egyensúlyi állandók a különböző polaritású ill. "felületi energiájú" felületeket reprezentálják [59-61, 92-93]. Könnyű belátni, hogy a $K>1$ egyensúlyi állandók alkalmasan választott seregével a teljes paramétertér letapogatható, ugyanis az *(1)* és *(2)* komponensek fölcserélésével az egyensúlyi állandó a reciprokára változik. Azért is célszerű a fenti választás, mert a szokványos felületek többségén a toluol adszorbeálódik preferenciálisan.

A Szakirodalmi összefoglalóban már említett (2.14) Everett-Schay függvény széles körben használatos az adszorpciós többletizotermák ún. reciprok reprezentációjára [25, 29, 92-93]. Az $x_1x_2 / n_1^{\sigma(n)}$ vs. x_1 függvény lineáris, ha a rétegvastagság konstans és a szelektivitás nem összetételfüggő. Ekkor a meredekségből és a tengelymetszetből kiszámítható a K egyensúlyi állandó és az $n^s_{1,0}$ (monomolekulás) adszorpciós kapacitás. Az (5.1b) ábrán látható, hogy ez a

reprezentáció valóban egyenest ad a teljes összetétel-tartományban, K értékétől függetlenül.

A következő biner elegy legyen a benzol*(1)*/n-heptán*(2)* elegy, ahol a két komponens moláris térfogata eltérő ($r=1.6488$), a benzol monomolekulás rétegvastagsága a fajlagos felületigényéből (0.38 nm^2/molekula [94]) számítva 0.388 nm. Az így kapott többletizotermák alakja (5.2a ábra) már eltér az (5.1a) ábrán látható izotermákétól. A reciprok reprezentáció pedig azt jelzi (5.2b ábra), hogy ha $r \neq 1$ és K értéke kicsi, az $x_1x_2/n_1^{\sigma(n)}$ vs. x_1 függvény többé nem lineáris, azaz nem használható sem $n^s_{1,0}$ sem K értékének meghatározására.



5.2a-b ábra: Konstans (benzolra monomolekulás) rétegvastagság mellett számított többletizotermák és azok lineáris reprezentációi benzol/n-heptán elegyekben

Most térjünk vissza az $r \simeq 1$ esethez, azaz a toluol-ciklohexán elegyhez, és vizsgáljuk meg, mi történik, ha a rétegvastagság nem konstans, hanem változó. Tekintve, hogy korlátlanul elegyedő biner elegyekre egyetlen *explicit* multimolekulás izoterma-egyenletet sem ismerünk, még kevésbé olyat, amelyik a rétegvastagság-függvényt írná le, kénytelenek vagyunk az S/G határfelületre

levezetett egyenletek valamelyikéhez fordulni. Tegyük fel, hogy a t^s *vs.* x_1 függvény a Szakirodalmi összefoglalóban már taglalt FHH egyenletet követi. Figyelembe kell vennünk természetesen, hogy S/L határfelületen az adszorpciós réteg minimum monomolekulás, míg S/G határfelületen nem. Az ennek szellemében a módosított FHH egyenlet a választott elegyünkre a következő:

$$t^s = 0.384\ nm\ [\ 1\ +\ (\ A\ /\ \ln(1/x_1)\ )^{1/B}\ ] \qquad (5.2)$$

ahol a B paraméter azt írja le, hogy az adszorpciós potenciál milyen hatványkitevő szerint cseng le a felülettől távolodva, és legyen az elméleti várakozásnak megfelelően $B=3$. Legyen az egyensúlyi állandó $K=30$, és változtassuk az A paraméter értékét, ezzel különféle önkényes rétegvastagság-függvényeket kapunk, melyek az (5.3a) ábrán, a nekik megfelelő izotermák pedig az (5.3b) ábrán láthatók. Az így kapott izotermáknak az $A \neq 0$ esetekben már nincs lináris szakasza, és ekkor az Everett-Schay reprezentáció sem ad többé egyenest (5.3c ábra). A jelenség oka az, hogy a rétegvastagság változásával változik az adszorpciós kapacitás is.

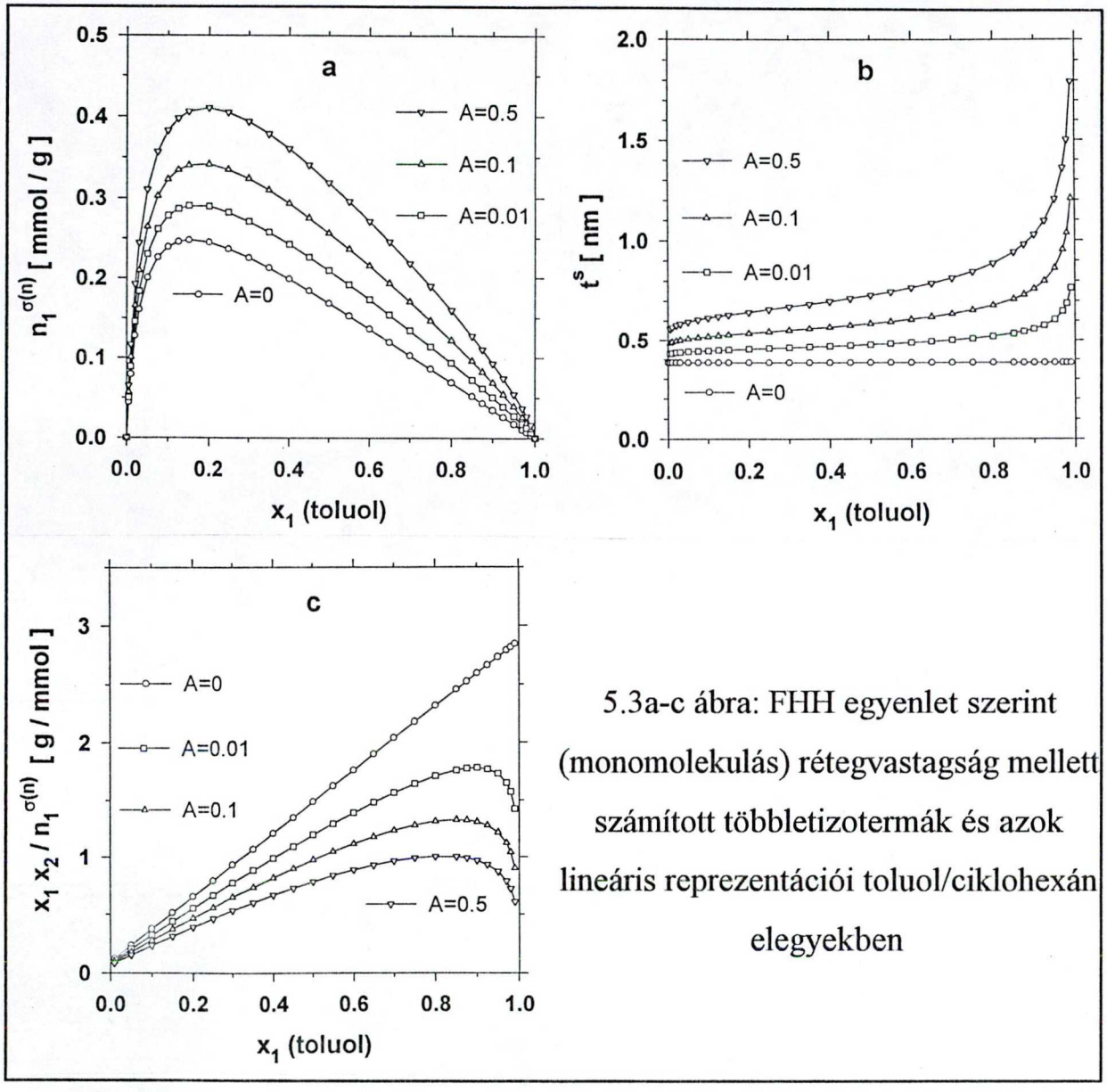
A fenti modellszámítások azt illusztrálják, hogy csak konstans rétegvastagságnál ill. monomolekulás borítottságnál (ott is csak $r \simeq 1$ esetben, ha K értéke nem elég nagy, azaz az adszorpció nem eléggé preferenciális) alkalmazható a Schay-Nagy extrapolációs módszer ill. az Everett-Schay függvény a tiszta *(1)* komponensre vonatkoztatott $n^s_{1,0}$ adszorpciós kapacitás meghatározására.

5.3. Modell az adszorpciós rétegvastagság-függvény kiszámítására

A számítás stratégiája a következő közelítéseken alapul:

(1) A teljes adszorpciós réteg egymással és a felülettel párhuzamos monorétegek sorozatából épül fel (5.4a ábra).

(2) A felületi feldúsulásra jellemző koncentrációprofil monoton függvényként tart



5.3a-c ábra: FHH egyenlet szerint (monomolekulás) rétegvastagság mellett számított többletizotermák és azok lineáris reprezentációi toluol/ciklohexán elegyekben

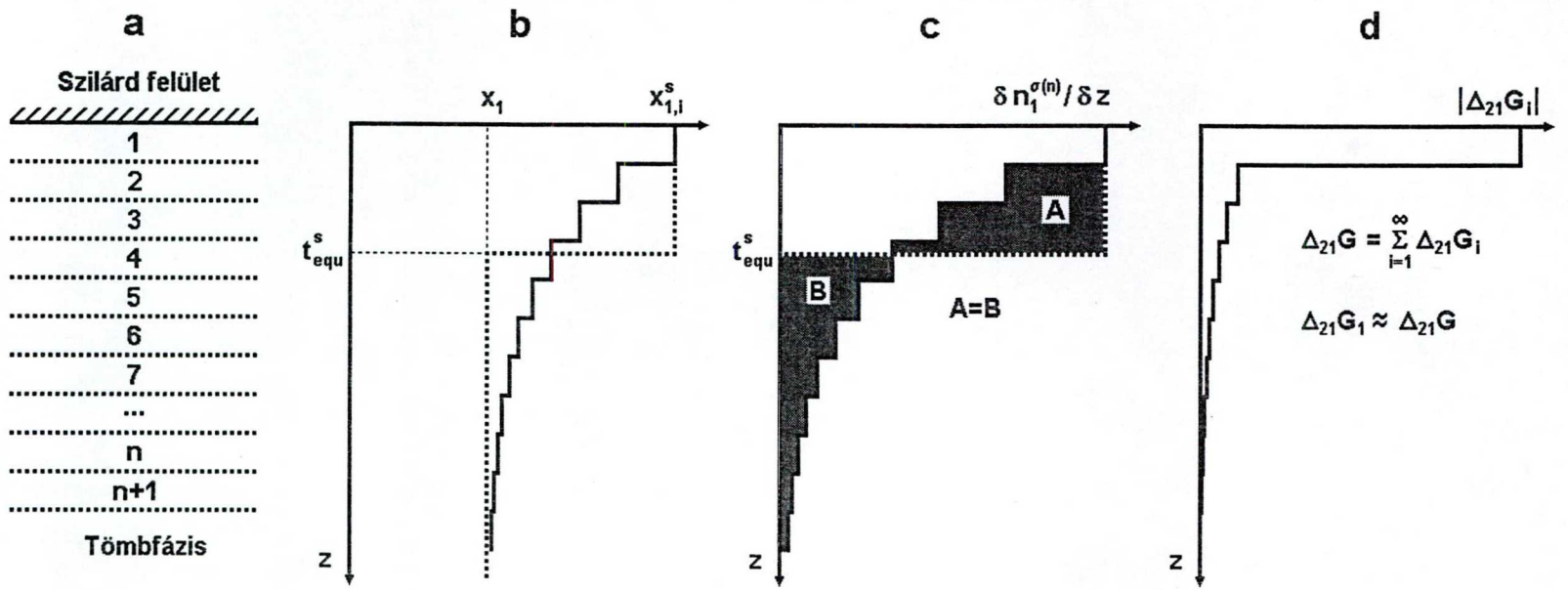
a tömbfázis-összetételhez (5.4b ábra).

(3) A felületi feszültség (azaz a $\Delta_{21}G$ cserélődési szabadentalpia) túlnyomórészt az első szubréteghez rendelhető (5.4d). Ez egyben azt is feltételezi, hogy a felületi feszültség valamilyen modell keretében szubrétegenként *particionálható*:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{\infty} \sigma_i \qquad (5.3)$$

$$\sigma \approx \sigma_1 \qquad (5.4)$$

ahol σ a felületi feszültség, σ_i pedig ennek az i-edik szubrétegre eső része.



5.4. ábra. Az S/L határfelületi réteg szerkezete: a) a határfelületi réteg, mint egymásra épülő monorétegek sorozata b) az x_1^s rétegösszetétel, mint a felülettől mért z távolság függvénye (x_1 a tömbfázis-összetétel) c) a felületi többletsűrűség-függvény, az A és B területek egyenlőek d) a cserélődési szabadentalpia-eloszlási függvény

A (fajlagos) cserélődési szabadentalpia és a felületi feszültség között a következő összefüggés érvényes:

$$\Delta_{21}G = (\sigma - \sigma^{*}_{(2)})\, a^{s} \qquad (5.5)$$

ahol $\sigma^{*}_{(2)}$ a tiszta *(2)* komponens felületi feszültsége (a kérdéses S/L határfelületen).

Az (5.3) és (5.4) egyenletek a következő formában is felírhatók:

$$\Delta_{21}G = \sum_{i=1}^{\infty} \Delta_{21}G_i \qquad (5.6)$$

$$\Delta_{21}G_1 \approx \Delta_{21}G \qquad (5.7)$$

ahol $\Delta_{21}G_i$ a cserélődési szabadentalpia *i*-edik monorétegre eső része.

Abból a célból, hogy diffúz adszorpciós réteg vastagságát jellemezni tudjuk, javasoljuk a t^{s}_{equ} "ekvivalens rétegvastagság" fogalmának használatát. Ez egy olyan hipotetikus, homogén, lépcsős koncentráció-profillal rendelkező réteg vastagságát jelenti, melynek összetétele megegyezik az első monoréteg összetételével (azaz $x^{s}_{1}=x^{s}_{1,1}$) és **ekvivalens** többletmennyiséget tartalmaz (Fig. 5.4b and 5.4c).

A javasolt számolási procedúra a következő fő lépésekből áll:

(i) A Gibbs egyenlet szerinti integrálással előállítjuk a $\Delta_{21}G$ vs. x_1 függvényt, amint azt már a 4. fejezetben részleteztük:

$$\Delta_{21}G = -RT \int_{a_1^{*}=0}^{a_1} \frac{n_1^{\sigma(n)}}{x_2 a_1^{*}}\, da_1^{*} \qquad (5.8)$$

ahol a_1 az *(1)* komponens aktivitása a tömbfázisban, és $a_1=\gamma_1 x_1$. Az aktivitási koefficienseket a toluol*(1)* / ciklohexán*(2)* és a benzol*(1)* / n-heptán*(2)* elegyekre a szakirodalomból vett aktivitási függvényekből számítottuk [83, 95].

(ii) Az első monoréteg $x^{s}_{1,1}$ összetételét az ún."atermális párhuzamos réteg modell" segítségével számítjuk ki. Ez a modell [65, 66] egy *monoréteg* modell, mely leírja a (nem feltétlenül szilárd) felülettel érintkező első szubrétegbeli

molekulák termodinamikai viselkedését. Lényegében az egyforma méretű molekulákkal operáló rácsmodell olyan kiterjesztési kísérletéről van szó, mely képes különböző méretű (térfogatú) molekulák elegyeinek leírására [57, 96].

A párhuzamos réteg modell két lényeges közelítést használ: (a) feltételezzük, hogy a *(2)* komponens moláris térfogata nagyobb, mint az *(1)* komponensé, és a *(2)* komponenst, mint az *(1)* komponens *r-mer*-jét kezeljük. (b) Feltételezzük, hogy ezek az *r*-merek a felülettel *párhuzamosan* helyezkednek el. (Innen kapta a nevét a modell, tehát eredetileg semmi köze a felülettel párhuzamos szubrétegek sorozatához!) A monoréteg síkjából kilógó, felületre merőleges konformációkat kizárjuk az entrópiatag statisztikus mechanikai levezetésekor.

A párhuzamos réteg modell alapegyenleteiből [31-32] több elvileg használható egyenlet vezethető le. Alapos összehasonlító tesztek során arra jutottunk, hogy a következő egyenlet szolgáltatja a legjobb eredményeket:

$$\Delta_{21}G_1 = RT\,\frac{a^s}{a_{m,1}}\left[\frac{1}{r}\ln\frac{\phi_2^s}{\phi_2} + \frac{r-1}{r}(\phi_2^s - \phi_2)\right] \qquad (5.9)$$

ahol Φ_2 a *(2)* komponens térfogattörtje a tömbfázisban és $\Phi_2 = r(1-x_1)/(x_1 + r(1-x_1))$, Φ_2^s a *(2)* komponens térfogattörtje az első szubrétegben, $\Delta_{21}G_1$ a cserélődési szabadentalpia az első szubrétegben, és $a_{m,1}$ az *(1)* komponens moláris felületigénye. Ha Φ_2 és $\Delta_{21}G_1$ értéke ismert, Φ_2^s értéke az (5.9) egyenletből kiszámítható. Az egyenletnek nincs analitikus megoldása; azonban numerikusan, iteratív úton könnyen megoldható. Ehhez az (5.9) egyenletet ajánlatos a következő formában felírni:

$$\frac{-\Delta_{21}G_1\,a_{m,1}}{RT\,a^s} + \frac{1}{r}\ln\frac{\phi_2^s}{\phi_2} + \frac{r-1}{r}(\phi_2^s - \phi_2) = 0 \qquad (5.10)$$

Ez esetben zérushely-keresési problémával állunk szemben, mely a szokványos

eljárások bármelyikével (intervallum-felezés, húr-módszer, Newton-Raphson eljárás stb.) megoldható.

(iii) Φ_2^s meghatározása után az első szubrétegbeli $x^s_{1,1}$ összetétel a következőképpen számítható:

$$x^s_{1,1} = \frac{r\ (1 - \phi^s_2)}{\phi^s_2 + r\ (1 - \phi^s_2)} \qquad (5.11)$$

Az (5.1) és (5.11) egyenletek alapján az ekvivalens rétegvastagság:

$$t^s_{equ} = \frac{n_1^{\sigma(n)} V_{m,1}}{a^s} \frac{x^s_{1,1} + r\ (1 - x^s_{1,1})}{x^s_{1,1} - x_1} \qquad (5.12)$$

5.4. A javasolt módszer tesztelése a térkitöltő modell révén generált modellizotermákkal

Nagyon kevés közvetlen kísérleti adat áll rendelkezésre az adszorpciós réteg vastagságát és annak elegyösszetételtől való függését illetően [49-51, 57, 96-99]. Hasonlóképpen limitáltak a lehetőségeink a fenn javasolt párhuzamos réteg modell alkalmazhatóságának ellenőrzését illetően is. Lehetőségünk van viszont arra, hogy a módszert olyan izotermával teszteljük, melyet a (2.9) és (5.1) egyenletek - azaz a térkitöltő modell - szerint generáltunk egy önkényes, de ismert t^s *vs.* x_1 rétegvastagság-függvény segítségével, és azt vizsgáljuk, hogy visszakapjuk-e az eredeti rétegvastagság-függvényt.

A tesztmódszerként választott térkitöltő modell a tesztelendő modelltől jelentősen eltér. A főbb különbségek a következők.

A térkitöltő modell esetében:

(i) az adszorpciós réteg homogén és strukturálatlan;

(ii) a felülettel érintkező molekulák nem különböznek a rétegben található más molekuláktól;

(iii) éles határfelület választja el az adszorpciós réteget a tömbfázistól;

(iv) nem számol moláris felületigénnyel, csak az egyes komponensek moláris térfogatait veszi figyelembe a számolás során.

A javasolt párhuzamos réteg modell esetében:

(i) Az adszorpciós réteg mind horizontálisan, mind vertikálisan strukturált;

(ii) a felülettel érintkező molekuláknak kitüntetett jelentőségük van a termodinamikai sajátságok szempontjából;

(iii) folyamatos átmenet van az adszorpciós réteg és a tömbfázis között;

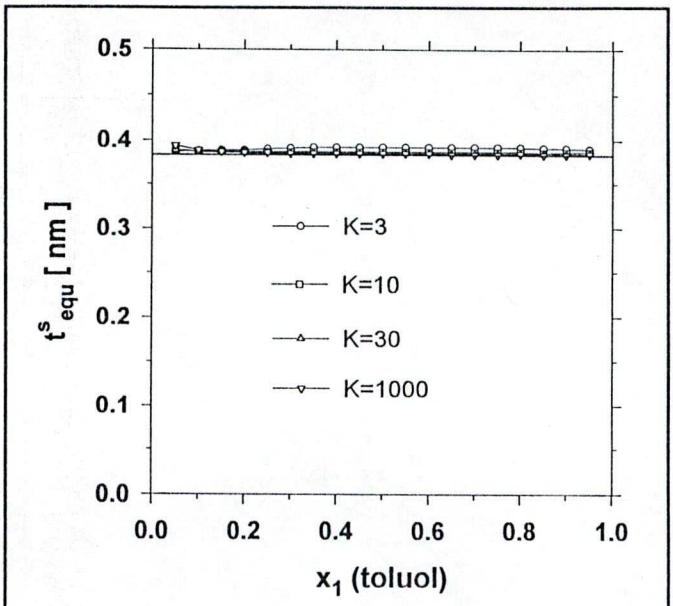
(iv) számol az *(1)* komponens moláris felületigényével.

Mi várható egy ilyen összehasonlító elemzéstől? Olyan körülmények között, amikor a két, erősen különböző modell egymással konzisztens, valószínűsíthető, hogy a kísérleti izotermára alkalmazott modell is realisztikus rétegvastagság-függvényt szolgáltat. Másfelől, olyan körülmények között, amikor a két modell inkonzisztens, a kísérleti izotermára kapott rétegvastagság-függvény elővigyázattal és kritikával kezelendő. Megítélésünk szerint a javasolt modell jobb közelítését jelenti a valóságnak, mint a térkitöltő modell, és az eltérésekért mindenekelőtt a térkitöltő modell hiányosságai felelősek.

Az (5.5) ábrán látható első példánkban az adszorpciós réteg vastagsága az elegyösszetételtől függetlenül konstans, monomolekulás, és $r \approx 1$ ($r=1.0165$). A $\Delta_{21}G$ vs. x_1 függvényeket az (5.1a) ábrán bemutatott toluol*(1)* / ciklohexán*(2)* modell-izotermákból számítottuk. Ezen körülmények között a két modell viselkedése várhatóan konzisztens. Valóban, az eredeti (konstans) rétegvastagságot (0.384 nm) visszakapjuk a legkülönfélébb K értékek mellett is.

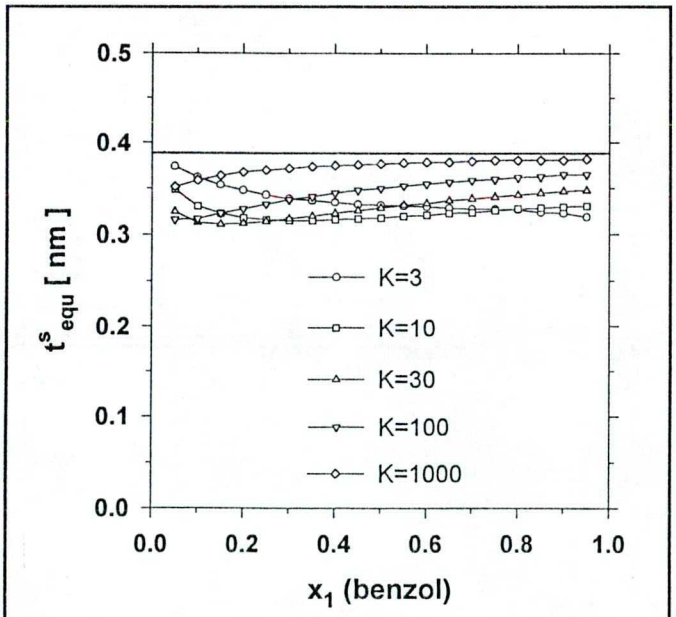
Második példaként az (5.2a) ábrán bemutatott benzol*(1)* / n-heptán*(2)* modell-izotermákat vizsgáltuk, melyeknél r értéke jelentősen különbözik *1*-től ($r=1.65$). Az

adszorpciós rétegvastagság itt is konstans, és a benzolra nézve monomolekulás. Az (5.6) ábrán láthatjuk, hogy nagy K értékeknél (preferenciális adszorpció) a modell alapján számított rétegvastagságok jól egyeznek a kiindulási rétegvastagsággal (0.388 nm), míg alacsony K értéknél jelentős az eltérés. Ez nem meglepő, hiszen nem-preferenciális adszorpció esetén $\Delta_{21}G$ értékének szignifikáns része származik az entrópia-tagból, melynek értéke erősen függ a választott modelltől. Tehát alacsony K értékeknél az eredmények pontossága attól függ, hogy a modell szerint figyelembe vett entrópia-változás mennyire közelíti meg a valóságos viszonyokat az S/L határfelületi rétegben.



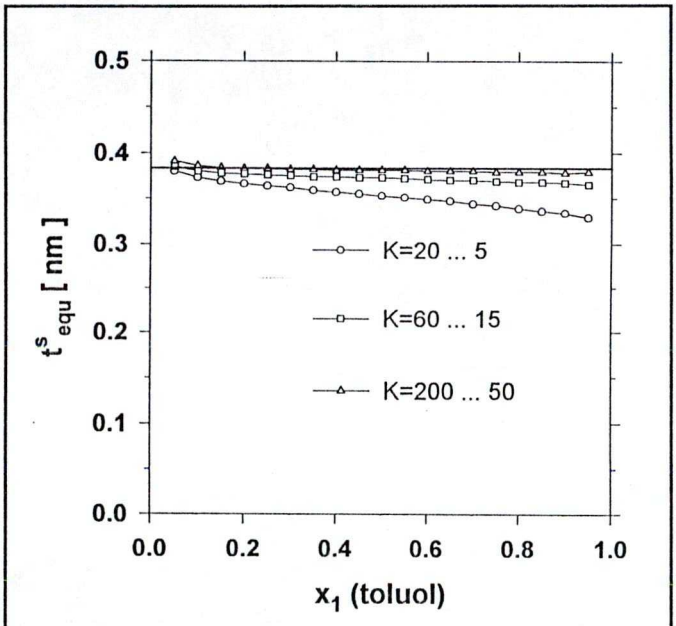
5.5. ábra: Az (5.1a) ábra izotermáiból számított ekvivalens rétegvastagság-függvények (r=*1.02*)

Ezidáig K értékét konstansnak tételeztük fel a teljes összetétel-tartományban. Ne felejtsük el azonban, hogy a térkitöltő modell formularendszerének levezetésekor jelentős elhanyagolásokra



5.6. ábra: Az (5.2a) ábra izotermáiból számított ekvivalens rétegvastagság-függvények (r=*1.65*)

kényszerültünk a felületi aktivitási koefficiensekkel kapcsolatos bizonytalanságok miatt (ld. 2. fejezet). Ezért ellenőriznünk kell azt is, hogy K értékének változása a tömbfázis összetételével mennyire torzítja el a rétegvastagság-számítás eredményét. Tételezzük föl, hogy K értéke logaritmikus formula szerint változik a tömbfázis-összetétellel: $K=K_{x1=0}^{(1-x1)}K_{x1=1}^{x1}$. A toluol*(1)* / ciklohexán*(2)* rendszeren végzett modellszámítás eredménye azt mutatja (5.7. ábra), a nempreferenciális adszorpció esetét kivéve ($K=5...20$) ez a változás nem torzítja el szignifikáns mértékben az eredményt.

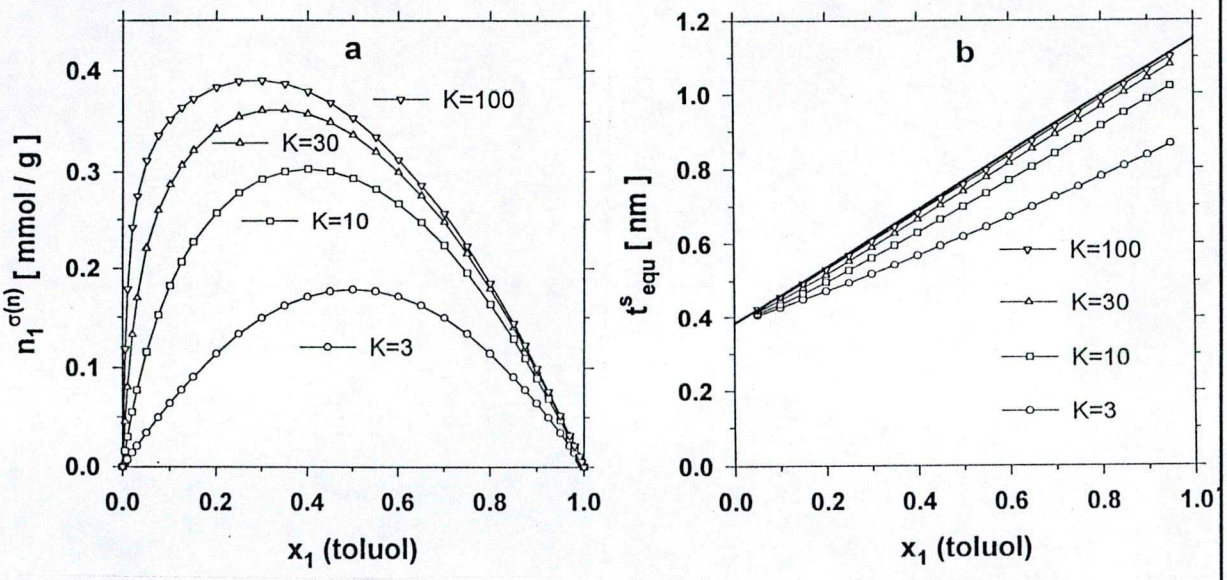


5.7. ábra: Változó K egyensúlyi koefficiens mellett generált izotermákból számított ekvivalens rétegvastagság-függvények toluol / ciklohexán elegyekben

Következő példánkban azt feltételezzük, hogy a rétegvastagság lineáris függvény szerint változik ($t^s=0.3836\ nm\ [1+2x_1]$) és $r\approx 1$. A számolt többletizotermák az (5.8a) ábrán láthatók. A két modell ismét konzisztensnek mutatkozik a preferenciális adszorpció esetében (ld. 5.8b ábra). Az alacsony K értékeknél mutatott különbség oka mindenekelőtt az, hogy a két modell között alapvető különbség van az adszorpciós szabadentalpia rétegbeli *eloszlását* illetően. A térkitöltő modell homogén eloszlást tételez fel, míg a javasolt modell állítása szerint $\Delta_{21}G$ értéke zömmel az kontakt szubrétegben koncentrálódik.

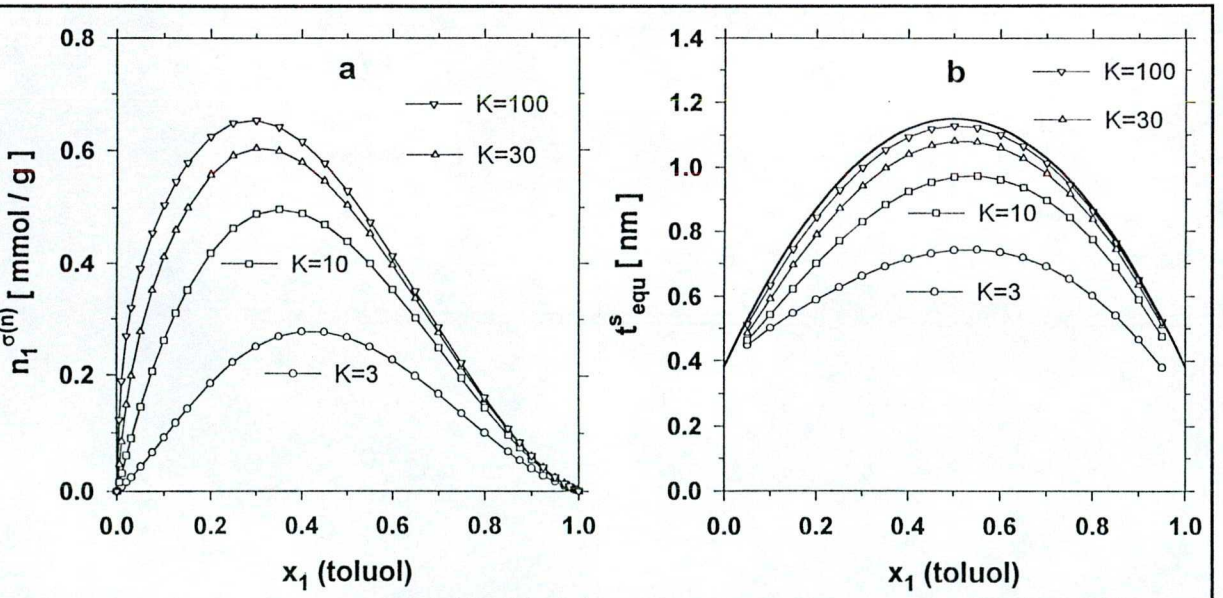
A következő vizsgált példában maximumgörbe-jellegű rétegvastagság-függvényt alkalmaztunk: $t^s=0.3836\ nm\ (1+8x_1-8x_1^2)$. A számított többletizotermák az (5.9a) ábrán láthatók. Az (5.9b) ábrán látható számított rétegvastagság-

SZTE Egyetemi Könyvtár Szeged



5.8. ábra: Lineárisan változó rétegvastagság mellett generált izotermák és az azokból számított ekvivalens rétegvastagság-függvények toluol / ciklohexán elegyekben

függvények megfelelnek a várakozásoknak. Figyelemreméltó, hogy a görbék



5.9. ábra: Maximumgörbe szerint változó rétegvastagság mellett generált izotermák és az azokból számított ekvivalens rétegvastagság-függvények toluol / ciklohexán elegyekben

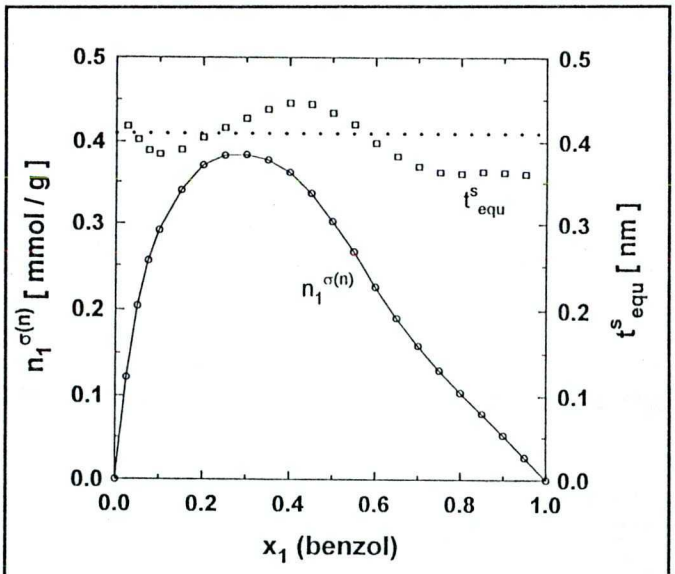
karaktere nem függ K értékétől, és a maximum helye sem változik meg.

További számításokat is végeztem annak ellenőrzése céljából, hogy mennyiben befolyásolja az eredményt a többletizoterma pontjainak kísérleti hibája, továbbá az adszorbens fajlagos felületének és az adszorptívum moláris felületigényének bizonytalansága. Az eredményeket itt nem részletezem. Extrém érzékenységet nem tapasztaltam, és numerikus szempontból is stabilnak mutatkozott az eljárás.

5.5 A javasolt módszer kísérleti tesztelése

Három példát mutatunk be abból a célból, hogy illusztráljuk a javasolt számítási módszerrel kapott t^s vs. x_1 rétegvastagság-függvény helyességét. Mindhárom esetben a benzol*(1)* / n-heptán*(2)* elegyből történő adszorpciót tanulmányoztuk. Ez az elegy közel atermális, az elegyedési hő csekély, az aktivitási együtthatók értéke max. 2.2. A mérések előtt a tiszta komponenseket (Merck) aktivált Linde 4A molekulaszűrő fölött szárítottuk.

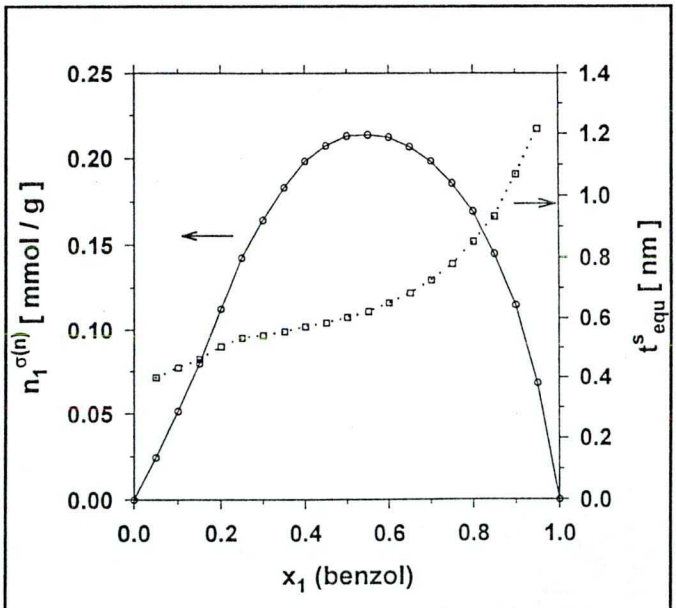
Az első példa egy pillározott agyagásvány, egy általunk előállított Al_2O_3-pillározott montmorillonit, melynek standard BET-módszerrel meghatározott fajlagos felülete $a_{BET}{}^s$=132.8 m^2/g. Az adszorbens előkezelése vákuumban történt,



5.10. ábra: Adszorpciós többletizoterma Al-PILC adszorbensen, benzol/n-heptán elegyben, és a javasolt modellel számított ekvivalens rétegvastagság függvény

453 K hőmérsékleten. Az ezen az adszorbensen meghatározott többletizoterma jó példa a konstans t^s értékre, mert az interlamelláris térfogat változatlansága röntgendiffrakciós mérésekkel igazolható, a bázislap-távolság a teljes összetétel tartományban d_L=*1.78 nm* volt. Az (5.10) ábrán a többletizotermát és az ebből számított ekvivalens rétegvastagság-függvényt láthatjuk. Mivel a szilikát-réteg vastagsága 0.96 nm, Az interlamelláris tér vastagsága 0.82 nm, vagyis 0.41 nm felületenként. A benzolmolekula térfogatának és felületigényének ismeretében számított monomolekulás rétegvastagság 0.39 nm, ami 1.05 molekularéteget jelent, vagyis pontosan *monomolekulás* adszorpciós réteget. Ez a várakozás kitűnő összhangban van a modell által jósolt értékkel.

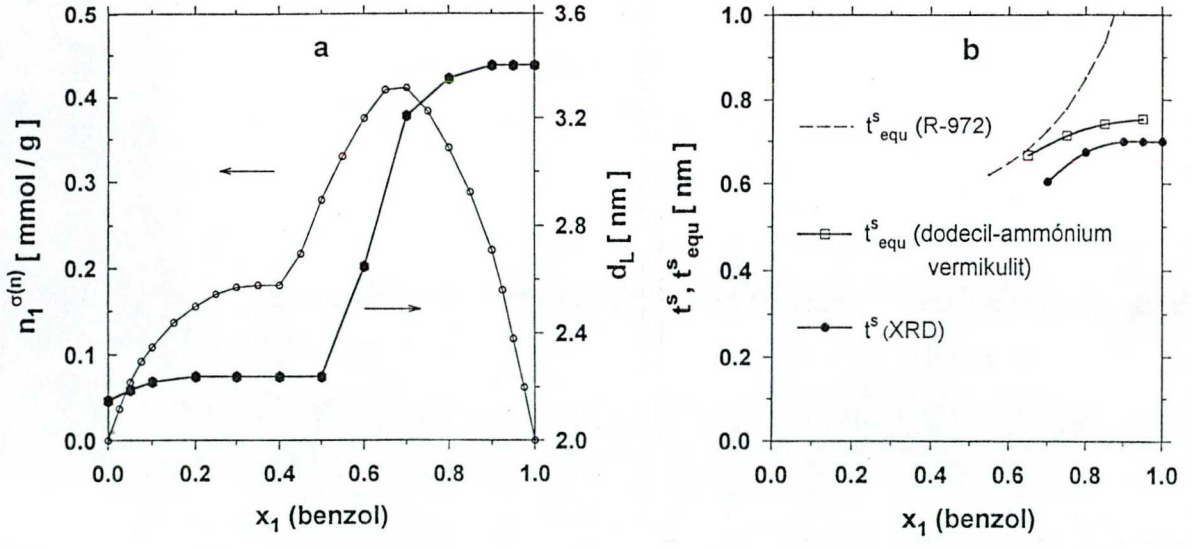
A második vizsgált adszorbens egy R972 fantázianevű "hidrofóbizált", azaz dimetil-diklór-szilánnal kezelt felületű szilika (Degussa AG, Németország), $a_{BET}{}^s$=115 m^2/g. Bár várhatóan meglehetősen hőstabil, vákuumban történt aktiválásánál alacsonyabb hőmérsékletet alkalmaztunk (413 K). Az (5.11) ábrán a többletizotermát és az ebből számított ekvivalens rétegvastagság-függvényt láthatjuk. A 2. fejezetben már tárgyalt Rusanov kritérium alapján, a minimális ekvivalens rétegvastagság ill. minimális ekvivalens monorétegszám megbecsülhető. Jelen esetben ez a minimális ekvivalens monorétegszám alacsony x_1 értékeknél kb. *1*, míg magasabb x_1 értékeknél kb. *3*. Az



5.11. ábra: Adszorpciós többletizoterma R972 hidrofobizált aeroszilen, benzol/n-heptán elegyben, és a belőle számított ekvivalens rétegvastagság függvény

atermális párhuzamos réteg modell alapján számított ekvivalens rétegvastagság-függvény teljesíti ezt a követelményt.

A harmadik vizsgált adszorbens egy dodecil-ammónium-klorid oldattal történt ismételt ioncserével hidrofóbizált felületű vermikulit volt. Az előkezelés itt is vákuumban, de a termikus bomlás veszélye miatt csak 383 K hőmérsékleten történt. Az elemi cella összetétele valamint a fajlagos alkilammónium-ion tartalom ismeretében az adszorbens számított fajlagos felülete szétnyílt lamellák esetén 598 m^2/g-nak adódott. (Standard BET-módszerrel természetesen értelmetlen lenne a mérés.) Az (5.12a) ábrán az adszorpciós többletizoterma és a röntgendiffrakciós úton meghatározott bázislap-távolság egyensúlyi koncentrációtól való függése látható. A folyadékréteg átlagos vastagsága a bázislap-távolságból kiszámítható, figyelembe véve, hogy a vermikulit esetében a szilikátréteg vastagsága 0.94 nm, a tömör állapotúnak föltételezett alkillánc-rétegé pedig átlagosan 0.53 nm. Az (5.12b)



5.12. ábra: Adszorpciós többletizoterma dodecil-ammónium vermikuliton, benzol/n-heptán elegyben, a belőle számított ekvivalens-, valamint a röntgen-diffrakciós adatokból számított effektív rétegvastagság függvények, összevetve a szabad felületen (R972) számított ekvivalens rétegvastagság függvénnyel

ábrán együtt láthatjuk a röntgendiffrakciós adatokból számított interlamelláris folyadékréteg-vastagság függvényt és a javasolt modellel a többletizotermából számított ekvivalens rétegvastagság függvényt. Elvi okokból természetesen csak a minimum monomolekulás borítottságtól kezdve van értelme az összehasonlításnak, hiszen a modell *a priori* minimum egy molekularéteggel számol. Ebben a régióban a két görbe párhuzamosan fut, az eltérés mintegy 10%. Az ábrán a szabad felületet reprezentáló R972 ekvivalens rétegvastagság-függvénye is szerepel, jelezve a lényegi eltérést a két eset között. A szabad felület esetén a rétegvastagság növekedését semmi sem korlátozza, míg a dodecil-ammónium vermikulit esetén a dodecil-oldalláncok hossza limitáló tényező. (A határduzzadás szabályozható a szénlánc hosszával!) Ez persze önmagában is egy sereg izgalmas kérdést vet föl, de ezekbe nem megyünk bele, elégedjünk meg azzal, hogy a fenti példa is a számítási eljárás helyességét látszik igazolni.

5.6. Záró megjegyzések

Az atermális párhuzamos réteg modellre alapozott rétegvastagság-számítási eljárásnak megvan a maga javallata és ellenjavallata. Nem javaslom a használatát erősen nem-atermális elegyekre. (Dolgozunk a generalizált változaton, bíztató eredmények vannak.) Megvizsgálandó, hogy jó közelítéssel teljesíti-e a rendszer a modell alapfeltevéseit, főleg azt, hogy a két komponens moláris felületigényeinek hányadosa egyenlő a moláris térfogataik hányadosával. A modell akkor működik igazán jól, ha a tiszta *(2)* komponens nem alakít ki a felületen multimolekulás réteget. Óvatosan kezelendők az eredmények amfipatikus molekulák preferenciális adszorpciójakor, mert az első monoréteg kialakulása a felület *jellegének* megváltozását sőt megfordulását jelentheti.

6. A RÁCSMODELL

Az előző fejezetben az atermális párhuzamos réteg modell alkalmazásával S/L határfelületeken kiszámítottuk az ekvivalens rétegvastagság koncentrációfüggését [100, 101]. Noha az eredmények helyességét független mérések is megerősítették, mégsem tekinthetjük teljes mértékben bizonyítottnak a számításaink alapjául szolgáló ama feltevésünket, hogy a $\Delta_{2l}F$ adszorpciós szabadenergia nagyrészt a felülettel érintkező molekularétegben koncentrálódik. A szakirodalomban megjelentek számítások az adszorpciós rétegben uralkodó koncentrációprofil meghatározására, de nem átfogó jelleggel, a termodinamikai függvények lefutását illetően pedig egyáltalán nem. Ennek a fejezetnek ez az egyik fő célja. Választ keresünk arra is, hogy a $\Delta_{2l}F$ vs. x_1 függvény alakjából lehet-e következtetni multimolekulás adszorpciós réteg kialakulására. Ugyancsak tisztázatlan, hogy milyen következtetéseket lehet levonni a mikrokalorimetriás módszerrel meghatározható $\Delta_{2l}U$ vs. x_1 adszorpciós belső energia függvényből ill. a kettő kombinációjából kiszámítható $\Delta_{2l}S$ vs. x_1 adszorpciós entrópia függvényből. Közvetlen kísérleti módszerekkel még a koncentrációprofil is csak ritkán és igen nehezen határozható meg, a fent említett függvények pedig egyáltalán nem. Egyetlen megoldás van csupán: a lehetőleg igényes modellszámítás.

Az adszorpció leírására alkalmas matematikai modellek közül természetesen csak azok jöhetnek szóba, amelyek nem empirikus vagy félempirikus típusúak, feltevéseik termodinamikai ill. statisztikus mechanikai szempontból korrektnek tűnnek, és megoldásuk vastag adszorpciós rétegek esetén sem irreálisan nagy számítástechnikai feladat. Egy ilyen modell az ún. rácsmodell, mellyel a Szakirodalmi összefoglalóban már találkoztunk.

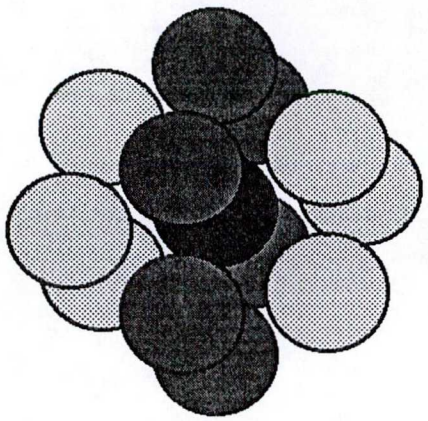
Először röviden összefoglaljuk, hogy ebben a fejezetben a rácsmodell keretein belül milyen egyszerűsítő föltevésekkel élünk:

I. A biner elegy molekulái strukturálatlan, kemény gömbök.

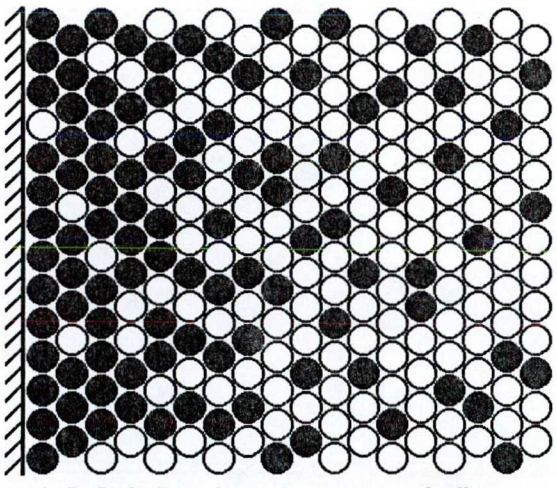
II. Az egyes komponensek molekulamérete megegyezik.

III. A molekulák hibahelyek nélküli, 12-es koordinációs számú lapcentrált köbös (FCC) rácsszerkezetben helyezkednek el (6.1. ábra). A molekulák a felülettel

6.1. ábra: A molekulák lapcentrált köbös elhelyezkedése a tömbfázisban és az adszorpciós rétegben. Egy kiválasztott molekulának (fekete) 6 szomszédja van ugyanazon síkban, 3-3 szomszédja a szomszédos síkokban (szubrétegekben)



párhuzamos szubrétegekbe rendeződnek (6.2. ábra), melyeken belül az *(111)* kristálylapra jellemző szoros hexagonális illeszkedés valósul meg (6.3. ábra). "Hely"-nek vagy "pozíció"-nak fogjuk nevezni az egy molekula által elfoglalt keresztmetszetet.



6.2. ábra: Az adszorpciós réteg sematikus szerkezete.

IV. A molekula-molekula valamint felület-molekula kölcsönhatások izotróp, nem irányított jellegűek.

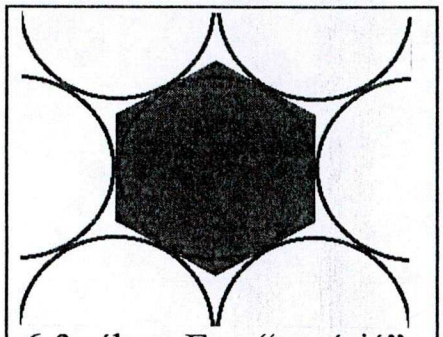
V. A felület végtelen síkfelület, energetikailag homogén.

VI. Csak a *közvetlen érintkezésben* megvalósuló molekula-molekula és felület-molekula kölcsönhatásokat vesszük figyelembe, ezen belül is csak a kéttest-

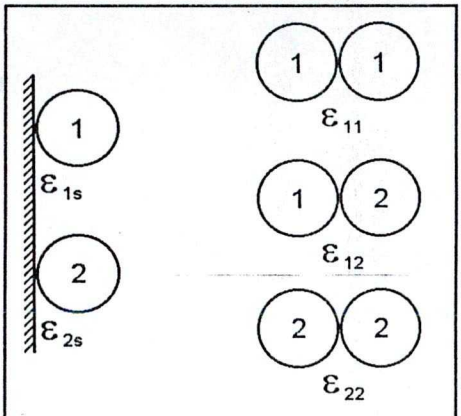
kölcsönhatással számolunk.

VII. A szubrétegeken belül az egyes komponensek molekuláinak eloszlása véletlenszerű (Bragg-Williams közelítés).

A fenti föltevéseknek megfelelően a molekulák egymás közötti kölcsönhatását az ϵ_{11}, ϵ_{22} és ϵ_{12} pár-kölcsönhatási energiákkal, a molekulák és a felület közötti kölcsönhatást pedig az ϵ_{1s} és ϵ_{2s} kölcsönhatási energiával jellemezzük (6.4. ábra). Valamennyiük értékét hagyományosan nem-negatív előjellel vesszük figyelembe. Látni fogjuk azonban, hogy a fenti 5 paraméter helyett 2 alkalmasan származtatott paraméter is elegendő a folyadék és a felület adszorpciós szempontból történő egyértelmű minősítéséhez.



6.3. ábra: Egy "pozíció", azaz molekuláris felületigény.



6.4. ábra: Molekula-molekula és felület-molekula kölcsönhatási energiák.

A szakirodalomból jól ismert az α kölcsönhatási paraméter definíciója:

$$\alpha \equiv 12 \left[\frac{\epsilon_{11} + \epsilon_{22}}{2} - \epsilon_{12} \right] \qquad (6.1)$$

A diszperziós kölcsönhatás elméletéből következik, hogy $\alpha \geq 0$, vagyis az említett tulajdonságokkal rendelkező *(1)* és *(2)* komponensek elegyedése sohasem exoterm. (Ennek ellenére az irodalomban időnként negatív α értékkekkel is számolnak.) α értékének ismeretében könnyen levezethetők az elegy termodinamikai viselkedését leíró egyenletek.

A rácsmodell fenti verziója az adszorpciós jelenségek széles körének leírására alkalmas. A szakirodalomban ezidáig mégsem nyerte el az őt megillető helyet, melynek fő oka sejtésem szerint a legtöbb adszorpcióval foglalkozó

szakember számára idegen, nagy matematikai apparátust felvonultató statisztikus mechanikai tárgyalásmód. Itt kísérletet teszek ennek megkerülésére, ugyanis a B-W közelítés elég egyszerű ahhoz, hogy ezt meg lehessen tenni. Kizárólag a klasszikus termodinamika fogalmait fogom használni, egyszerű valószínűségszámítási formulákkal kiegészítve. A "nearest neighbour" & B-W modellben aránylag egyszerű a termodinamikai függvények szubrétegenkénti *particionálása*, ami didaktikailag nagy előny.

6.1. A Bragg-Williams & "legközelebbi szomszéd" közelítés alkalmazása a tömbfázis termodinamikai leírására

Feltételeztük, hogy az elegy egy kiválasztott molekulája 12 másodrendű kölcsönhatást, "kötést" létesít. Ha a vákuumban lévő molekulák belső energiáját zérusnak vesszük az adott hőmérsékleten, akkor a tiszta komponensek egy molekulájának parciális belső energiája folyadékfázisban:

$$U_1^0 = -6\varepsilon_{11} \qquad U_2^0 = -6\varepsilon_{22} \qquad (6.2a\text{-}b)$$

Biner elegyek esetében a molekulák statisztikusnak feltételezett eloszlása miatt az x_1 és x_2 moltörtek egyben annak valószínűségét is jelentik, hogy egy véletlenszerűen kiválasztott molekula *(1)* vagy *(2)* lesz. Két szomszédos molekula kölcsönhatása így x_1^2 valószínűséggel lesz *(1)-(1)* típusú, $x_1x_2=x_2x_1$ valószínűséggel *(1)-(2)* ill. *(2)-(1)* típusú és x_2^2 valószínűséggel *(2)-(2)* típusú. Így az elegy egy molekulájának U átlagos belső energiája:

$$U = -6\,(\,x_1^2\epsilon_{11} + 2x_1x_2\epsilon_{12} + x_2^2\epsilon_{22}\,) = x_1U_1^0 + x_2U_2^0 + \Delta U_{mix} \qquad (6.3)$$

ahol ΔU_{mix} az egy molekulára jutó átlagos keveredési hő, és

$$\Delta U_{mix} = x_1x_2\alpha \qquad (6.4)$$

Ugyancsak fontos lesz még a későbbiekben az egy kötésre vonatkoztatott w átlagos elegyedési hő:

$$w = (2x_1x_2)\frac{\alpha}{12} \qquad (6.5)$$

Ha n jelöli a molekulák számát és u az összes belső energiát, akkor a komponensek U_1 és U_2 parciális molekuláris belső energiája a következőképpen fejezhető ki:

$$u = nU = n_1U_1^0 + n_2U_2^0 + nx_1x_2\alpha = n_1U_1^0 + n_2U_2^0 + \frac{n_1n_2}{n_1+n_2}\alpha \qquad (6.6)$$

$$U_1 \equiv \frac{\partial u}{\partial n_1} = U_1^0 + x_2^2\alpha \qquad U_2 \equiv \frac{\partial u}{\partial n_2} = U_2^0 + x_1^2\alpha \qquad (6.7a\text{-}b)$$

Biner elegyekben a Gibbs-Duhem egyenlet egyik formája:

$$\frac{\partial U}{\partial x_1} = U_1 - U_2 \qquad (6.8)$$

Reguláris elegyekben a komponensek S_1 és S_2 parciális molekuláris entrópiái a következők (k a Boltzmann állandó):

$$S_1 = S_1^0 - k\ln(x_1) \qquad S_2 = S_2^0 - k\ln(x_2) \qquad (6.9a\text{-}b)$$

A megfelelő F_1 és F_2 parciális molekuláris szabadenergiák pedig:

$$F_1 = U_1 - TS_1 = F_1^0 + x_2^2\alpha + kT\ln(x_1) \qquad (6.10a)$$
$$F_2 = U_2 - TS_2 = F_2^0 + x_1^2\alpha + kT\ln(x_2) \qquad (6.10b)$$

Az elegy F közepes molekuláris szabadenergiája a következő:

$$F = x_1F_1 + x_2F_2 = x_1F_1^0 + x_2F_2^0 + x_1x_2\alpha + kT(x_1\ln(x_1) + x_2\ln(x_2)) \qquad (6.11)$$

A ΔF_{mix} közepes molekuláris elegyedési szabadenergia-változás pedig:

$$\Delta F_{mix} = x_1x_2\alpha + kT(x_1\ln(x_1) + x_2\ln(x_2)) \qquad (6.12)$$

melyben felismerhető a ΔS_{mix} közepes molekuláris elegyedési entrópia is:

$$\Delta S_{mix} = -k[x_1 \ln(x_1) + x_2 \ln(x_2)] \qquad (6.13)$$

Az $x_1\gamma_1$ és $x_2\gamma_2$ aktivitások ill. a γ_1 és γ_2 aktivitási együtthatók a parciális szabadentalpiák helyett a megfelelő parciális szabadenergiákkal is kifejezhetők:

$$\ln(x_1\gamma_1) = (F_1 - F_1^0)/kT = x_2^2\alpha/kT + \ln(x_1) \qquad (6.14a)$$

$$\ln(x_2\gamma_2) = (F_2 - F_2^0)/kT = x_1^2\alpha/kT + \ln(x_2) \qquad (6.14b)$$

$$\ln(\gamma_1) = x_2^2\alpha/kT \qquad \ln(\gamma_2) = x_1^2\alpha/kT \qquad (6.15a\text{-}b)$$

6.2. A multimolekulás adszorpciós réteg leírása

A folyadék feltételezett struktúrájának megfelelően a monomolekulás kontakt szubrétegre további, hasonló struktúrájú monomolekulás szubrétegek rakódnak (6.2. ábra). Egy kiválasztott molekulának 3 szomszédja van az előző ((*i-1*)-edik) szubrétegben, 6 szomszédja van a saját ((*i*)-edik) szubrétegében és 3 szomszédja van a következő ((*i+1*)-edik) szubrétegben (6.5a ábra). Minden szubréteg egy bizonyos összetétellel rendelkezik, és a bulk fázis összetételétől szignifikánsan eltérő összetételű szubrétegek együttese alkotja az adszorpciós réteget. Kitüntetett helyzetű az első, ún. *kontakt* szubréteg. A többi szubréteget "*köztes helyzetű*" szubrétegnek fogjuk nevezni. Az egyszerűség kedvéért először ez utóbbiakat vizsgáljuk meg.

6.2.1. Köztes helyzetű szubrétegek termodinamikai leírása

Hogy elkerüljük a bonyolult indexelést, átmenetileg a következő jelölésmódot vezetjük be: Jelölje *A*, *B*, és *C* az *(i-1)-edik*, *(i)-edik* ill. *(i+1)-edik* szubrétegeket, melyek összetétele legyen a_1, b_1 ill. c_1; tehát $a_1 \equiv x^s_{1,i-1}$, $b_1 \equiv x^s_{1,i}$ és $c_1 \equiv x^s_{1,i+1}$. Fordítsuk figyelmünket az *(i)-edik* azaz *B* szubrétegre, melyet két oldalról az *A* és *C* szubrétegek vesznek közre. Eltérő összetételű szubrétegek érintkezésekor a bulk

fázisra levezetett termodinamikai összefüggések megváltoznak, főleg a belső energia összefüggései. Különös figyelmet érdemel az egy kötésre vonatkoztatott *w* átlagos elegyedési energia alakulása (6.5b ábra). A szubrétegeken *belül* az egy kötésre eső átlagos elegyedési energiára adaptálható a tömbfázisra levezetett (6.5) képlet:

$$w_A = (2a_1a_2)\frac{\alpha}{12} \qquad w_B = (2b_1b_2)\frac{\alpha}{12} \qquad w_C = (2c_1c_2)\frac{\alpha}{12} \qquad (6.16a\text{-}c)$$

Más a helyzet a rétegek között. Egy "hely"-nek megfelelő kereszmetszeten 3 kötés létesül. Egy molekula az *A* rétegben a_1 ill . a_2 valószínűséggel lesz *(1)* ill . *(2)* komponens. Ugyanígy egy vele érintkező molekula a *B* rétegben b_1 ill. b_2 valószínűséggel lesz *(1)* ill. *(2)* komponens. Így az egy kötésre jutó elegyedési hő a két réteg között:

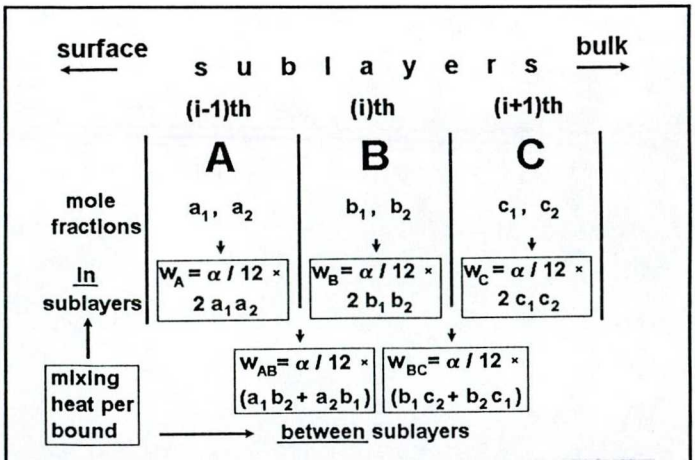
$$w_{AB} = (a_1b_2 - a_2b_1)\frac{\alpha}{12} = [a_1a_2 + b_1b_2 + (a_1 - b_1)^2]\frac{\alpha}{12} =$$

$$= \frac{w_A + w_B}{2} + (a_1 - b_1)^2\frac{\alpha}{12} \qquad (6.17)$$

Hasonlóképpen a *B* és *C* rétegek között

$$w_{BC} = \frac{w_B + w_C}{2} + (b_1 - c_1)^2\frac{\alpha}{12} \qquad (6.18)$$

Ha az egyes szubrétegek belső energiájuk tekintetében kvázi-bulk fázis gyanánt viselkednének, akkor a rétegek között az egy kötésre jutó elegyedési hő a rétegeken belüli érték számtani közepe kellene, hogy legyen. Azonban fellép egy extra energiaterm, mely a *koncentráció-gradiens négyzetével* arányos. Ezt az

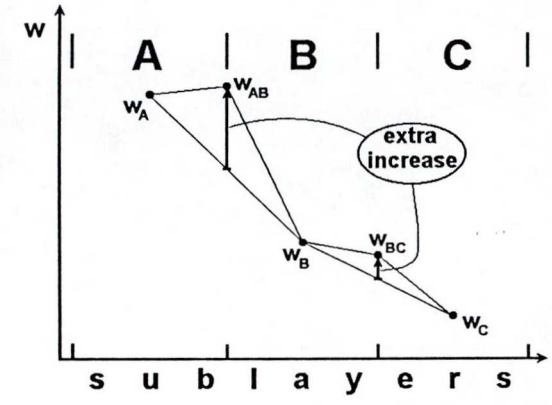


6.5a ábra: Az egy kötésre jutó átlagos elegyedési hő a szubrétegeken belül és azok között.

energia-növekményt a továbbiakban "*gradiens-energia tagnak*" nevezzük. Két szomszédos szubréteg között egy "pozíció" keresztmetszeten három kötés létesül, ezért a gradiens-energia tag egy "pozíció"-ra vonatkoztatott fajlagos értéke az *A* és *B* réteg ill. a *B* és *C* réteg között:

$$U_{g(AB)} = (a_1 - b_1)^2 \frac{\alpha}{4} \qquad U_{g(BC)} = (b_1 - c_1)^2 \frac{\alpha}{4} \qquad (6.19a\text{-}b)$$

A gradiens-energia tagok összegét a teljes adszorpciós rétegben "*gradiens-energiának*" nevezzük. A gradiens-energia és annak eloszlása - mint azt később látni fogjuk - alapvetően meghatározza az adszorpciós réteg szerkezetét.



6.5b ábra: Extra növekmény megjelenése az egy kötésre eső átlagos elegyedési hő értékében *különböző* összetételű szubrétegek érintkezésekor.

Önkényes feltevések nélkül csak a *teljes* adszorpciós réteg belső energiáját - pontosabban annak megváltozását - lehet meghatározni. Az egyes szubrétegek *csatolt rendszert* alkotnak, ezért nem egyszerű a belső energia szubrétegek szerinti elkülönítése, particionálása. A következő eljárást javaslom:

1) Kiszámítjuk a szubréteg fajlagos energiáját a szubréteg összetételének ismeretében úgy, mintha kvázi-bulk fázis lenne.

2) Kiszámítjuk a szomszédos szubrétegek eltérő koncentrációja miatt közöttük fellépő gradiens-energia tagot, majd azt *önkényesen elfelezzük* a két érintkező réteg között.

A fenti elvek valamint a (6.3), (6.4) és (6.19a-b) egyenletek szerint a *B* szubréteg fajlagos azaz egy molekulára eső közepes belső energiája:

$$U_B = b_1 U_1^0 + b_2 U_2^0 + b_1 b_2 \alpha + \frac{\alpha}{8}[(a_1 - b_1)^2 + (b_1 - c_1)^2] \qquad (20)$$

Az adszorpciós egyensúly leírásához szükségünk van a szubrétegen belül a komponensek $U_{1,B}$ és $U_{2,B}$ parciális molekuláris belső energiájának meghatározására. A tömbfázisra felírt (6.7a-b) definiáló egyenlet itt nem használható, mert a szubrétegek összes anyagtartalma szigorúan ugyanaz, egymástól függetlenül nem változtatható. Változatlanul igaz azonban, hogy

$$U_B = b_1 U_{1,B} + b_2 U_{2,B} \qquad (6.21)$$

Szintén érvényes a (6.8) egyenlet is:

$$\frac{\partial U}{\partial b_1} = U_{1,B} - U_{2,B} \qquad (6.22)$$

ahol U a teljes adszorpciós réteg egy "pozíció" keresztmetszetére számított belső energiája. U megváltozása azonban csak a B réteget valamint az annak két oldalán fellépő gradiens-energia tagok *teljes egészét* érinti. A B réteg ilyen értelemben kibővített U_B^+ fajlagos energiája:

$$U_B^+ = b_1 U_1^0 + b_2 U_2^0 + b_1 b_2 \alpha + \frac{\alpha}{4}[(a_1 - b_1)^2 + (b_1 - c_1)^2] \qquad (6.23)$$

Ezt b_1 szerint differenciálva:

$$\frac{\partial U_B^+}{\partial b_1} = U_{1,B} - U_{2,B} = U_1^0 - U_2^0 + (b_2 - b_1)\alpha + \frac{\alpha}{2}[2b_1 - a_1 - c_1] \qquad (6.24)$$

A (6.21)-(6.24) egyenletrendszer megoldása:

$$U_{1,B} = U_1^0 + \frac{\alpha}{8}[(a_2 + b_2)^2 + (b_2 + c_2)^2] \qquad (6.25a)$$

$$U_{2,B} = U_2^0 + \frac{\alpha}{8}[(a_1 + b_1)^2 + (b_1 + c_1)^2] \qquad (6.25b)$$

Összehasonlító számítások során az U_B fajlagos szubréteg belső energia helyett célszerűbb az annak megváltozását leíró $\Delta_{21}U$ fajlagos adszorpciós belső energiát ill. annak a kérdéses B szubrétegre eső részét használni, mely $\Delta_{21}U$ definíciója szerint a rétegbeli és a tömbfázisbeli parciális energiaszintekből számítható:

$$\Delta_{21}U_B \equiv b_1(U_{1,B} - U_1) + b_2(U_{2,B} - U_2) \qquad (6.26)$$

ahol

$$U_{1,B} - U_1 = \frac{\alpha}{8}[(a_2 + b_2)^2 + (b_2 + c_2)^2] - \alpha x_2^2 \qquad (6.27a)$$

$$U_{2,B} - U_2 = \frac{\alpha}{8}[(a_1 + b_1)^2 + (b_1 + c_1)^2] - \alpha x_1^2 \qquad (6.27b)$$

A B szubréteg S_B közepes molekuláris entrópiáját ill. az $S_{1,B}$ és $S_{2,B}$ parciális molekuláris entrópiákat - a bulk fázis analógiájára - egyszerűen számíthatjuk:

$$S_{1,B} = S_1^0 - k\ln(b_1) \qquad S_{2,B} = S_2^0 - k\ln(b_2) \qquad (6.28a\text{-}b)$$

$$S_B = b_1 S_{1,B} + b_2 S_{2,B} \qquad (6.29)$$

A megfelelő molekuláris adszorpciós entrópia pedig:

$$\Delta_{21}S_B = b_1(S_{1,B} - S_1) + b_2(S_{2,B} - S_2) \qquad (6.30)$$

A parciális szabadenergiák valamint a szubréteg fajlagos szabadenergiája:

$$F_{1,B} = U_{1,B} - TS_{1,B} \qquad F_{2,B} = U_{2,B} - TS_{2,B} \qquad (6.31a\text{-}b)$$

$$F_B = b_1 F_{1,B} + b_2 F_{2,B} \qquad (6.32)$$

A szubrétegre eső fajlagos molekuláris adszorpciós szabadenergia:

$$\Delta_{21}F_B = b_1(F_{1,B} - F_1) + b_2(F_{2,B} - F_2) \qquad (6.33)$$

$$\Delta_{21}F_B = \Delta_{21}U_B - T\Delta_{21}S_B \qquad (6.34)$$

6.2.2. Csereadszorpciós egyensúly a köztes szubrétegekben

A köztes szubrétegek a kontakt szubréteg és a tömbfázis között helyezkednek el. Az adszorpciós réteg egyensúlya a tömbfázissal azt jelenti, hogy az adott tömbfázis-összetétel mellett a cserefolyamatot jellemző, a teljes adszorpciós réteg egy "pozíció" keresztmetszetére számított $\Delta_{2l}F$ fajlagos adszorpciós szabadenergia értéke minimális. Ennek szükséges feltétele, hogy bármely kiválasztott közbülső B szubréteg b_1 összetételére nézve is minimális legyen $\Delta_{2l}F$ értéke. Mint már láttuk, a feladat leszűkíthető a B réteg tágabb környezetében értelmezett $\Delta_{2l}F_B^+$ érték figyelésére. Tehát az egyensúly feltétele:

$$\frac{\partial \Delta_{21} F_B^+}{\partial b_1} = (F_{1,B} - F_1) - (F_{2,B} - F_2) = 0 \qquad (6.35)$$

Bővebben kifejtve:

$$(U_{1,B}+kT\ln b_1)-(U_1+kT\ln x_1)-(U_{2,B}+kT\ln b_2)+(U_2+kT\ln x_2)=0 \qquad (6.36)$$

Célszerű továbbalakítani:

$$(U_{1,B}-U_1+kT\ln b_1)-kT\ln x_1-(U_{2,B}-U_2+kT\ln b_2)+kT\ln x_2 = 0 \qquad (6.37)$$

Felhasználva a (6.27a-b) egyenleteket,

$$\left(\frac{\alpha}{kT}\frac{(a_2+b_2)^2+(b_2+c_2)^2}{8}+\ln b_1\right)-\left(\frac{\alpha}{kT}x_2^2+\ln x_1\right)$$
$$-\left(\frac{\alpha}{kT}\frac{(a_1+b_1)^2+(b_1+c_1)^2}{8}+\ln b_2\right)+\left(\frac{\alpha}{kT}x_1^2+\ln x_2\right) = 0 \qquad (6.38)$$

A (6.38) egyenlet a következő egyensúlyi hányados logaritmizált alakja:

$$\frac{(\gamma_{1,B}b_1)(\gamma_2 x_2)}{(\gamma_{2,B}b_2)(\gamma_1 x_1)} \equiv \frac{(\gamma^s_{1,i}x^s_{1,i})(\gamma_2 x_2)}{(\gamma^s_{2,i}x^s_{2,i})(\gamma_1 x_1)} = 1 \qquad (6.39)$$

ahol $\gamma_{1,B}$ és $\gamma_{2,B}$ a komponensek aktivitási együtthatói a B köztes helyzetű szubrétegben. Az egyensúlyi állandó egységnyi értéke azt fejezi ki, hogy a felület *közvetlenül* nincs hatással a szubréteg termodinamikai tulajdonságaira. Érdekes, hogy a nagy koncentráció-gradiensű helyeken a rétegbeli aktivitás értéke 1-nél nagyobb is lehet.

A (6.38) egyenletből b_1 analitikusan nem határozható meg, de a numerikus zérushely-kereső eljárások valamelyikével igen.

6.2.3. A kontakt szubréteg termodinamikai jellemzése

Megtartjuk a köztes szubréteg leírásánál bevezetett jelölésmódot, azzal a különbséggel, hogy itt az A szubréteg eltűnik, helyére a felület kerül. Így a B szubréteg lesz a kontakt szubréteg.

A felülettel érintkező, első szubréteg állapota három szempontból tér el a többiétől:

- A molekulák erőtere csak 3/4 részben irányul a szomszédos molekulák felé.
- Hiányzik az egyik gradiens-energia tag.
- Kölcsönhatás a felülettel.

Tiszta *(1)* ill. *(2)* komponensben az adszorpciós réteg csak a kontakt szubrétegből áll, melynek fajlagos energiája a tömbfázis fajlagos energiájától csak a fajlagos nedvesítési hőben tér el:

$$U^0_{1,B} = U^0_1 + \Delta_w U^0_1 \qquad U^0_{2,B} = U^0_2 + \Delta_w U^0_2 \qquad (6.40)$$

A tiszta komponensben mért fajlagos nedvesítési hők egyszerű módon függenek össze a kölcsönhatási energiákkal:

$$\Delta_w U_1^0 = \frac{3}{2}\varepsilon_{11} - \varepsilon_{1s} = -\frac{1}{4}U_1^0 - \varepsilon_{1s} \qquad (6.41a)$$

$$\Delta_w U_2^0 = \frac{3}{2}\varepsilon_{22} - \varepsilon_{2s} = -\frac{1}{4}U_2^0 - \varepsilon_{2s} \qquad (6.41b)$$

Elegyben a tiszta komponensben uralkodó fajlagos rétegenergiák a b_1 és b_2 borítottságok szerint súlyozódnak. A keveredési energia tagban is jelentkezik annak hatása, hogy a molekulák erőterének 1/4 része a felülettel való kölcsönhatásra "fordítódik". Így a kontakt szubréteg fajlagos energiája:

$$U_B = b_1(U_1^0 + \Delta_w U_1^0) + b_2(U_2^0 + \Delta_w U_2^0) + \frac{3}{4}\alpha b_1 b_2 + \frac{\alpha}{8}(b_1 - c_1)^2 \qquad (6.42)$$

A szubréteg fajlagos energiájának ismeretében a komponensek parciális energiáit ugyanazon módon határozhatjuk meg, mint azt a közbülső szubréteg esetében tettük. Az egyenletrendszer megoldása ekkor:

$$U_{1,B} = U_1^0 + \Delta_w U_1^0 + \frac{\alpha}{8}[2b_2^2 + (b_2 + c_2)^2] \qquad (6.43a)$$

$$U_{2,B} = U_2^0 + \Delta_w U_2^0 + \frac{\alpha}{8}[2b_1^2 + (b_1 + c_1)^2] \qquad (6.43b)$$

Az U_B fajlagos szubréteg energia helyett itt is célszerű a fajlagos adszorpciós energia B szubrétegre eső $\Delta_{21}U_B$ részét használni. Definíció szerint

$$\Delta_{21}U_B = b_1(U_{1,B} - U_1) + b_2(U_{2,B} - U_2) - \Delta_w U_2^0 \qquad (6.44)$$

ahol

$$U_{1,B} - U_1 = \Delta_w U_1^0 + \frac{\alpha}{8}[2b_2^2 + (b_2 + c_2)^2] - \alpha x_2^2 \qquad (6.45a)$$

$$U_{2,B} - U_2 = \Delta_w U_2^0 + \frac{\alpha}{8}[2b_1^2 + (b_1 + c_1)^2] - \alpha x_1^2 \qquad (6.45b)$$

A $\Delta_{21}U_B$ értékét leíró egyenlet egyszerűsíthető, ha figyelembe vesszük, hogy $\Delta_{21}U_t$ ún. totál adszorpciós hő definíció szerint:

$$\Delta_{21}U_t = \Delta_w U_1^0 - \Delta_w U_2^0 \qquad (6.46)$$

$$\Delta_{21}U_B = b_1\Delta_{21}U_t + b_1(\frac{\alpha}{8}[2b_2^2 + (b_2 + c_2)^2] - \alpha x_2^2) + \\ + b_2(\frac{\alpha}{8}[2b_1^2 + (b_1 + c_1)^2] - \alpha x_1^2) \qquad (6.47)$$

Az adszorpciós entrópia és adszorpciós szabadenergia számítása ezek után a köztes szubrétegnél leírt (6.28a-b) (6.30) és (6.34) egyenletek szerint történhet.

6.2.4. Adszorpciós cserélődési egyensúly a kontakt szubrétegben

A kontakt szubréteg egyensúlya a tömbfázissal itt is azt jelenti, hogy a cserefolyamatot jellemző $\Delta_{21}F$ adszorpciós szabadenergia ill. ehelyett célszerűen a B kontakt szubréteg tágabb környezetében értelmezett $\Delta_{21}F_B^+$ érték minimális legyen. Tehát az egyensúly feltétele ugyanaz:

$$\frac{\partial\Delta_{21}F_B^+}{\partial b_1} = (F_{1,B} - F_1) - (F_{2,B} - F_2) = 0 \qquad (6.48)$$

Bővebben kifejtve:

$$(U_{1,B}+kT\ln b_1) - (U_1+kT\ln x_1) - (U_{2,B}+kT\ln b_2) + (U_2+kT\ln x_2) = 0 \qquad (6.49)$$

Célszerű továbbalakítani:

$$(U_{1,B}-U_1-\Delta_w U_1^0+kT\ln b_1) - kT\ln x_1 \\ -(U_{2,B}-U_2-\Delta_w U_2^0+kT\ln b_2) + kT\ln x_2 + \Delta_{21}U_t = 0 \qquad (6.50)$$

Felhasználva a (6.45a-b) egyenleteket és azt, hogy a rácsmodellben $\Delta_{21}F_t=\Delta_{21}U_t$, hiszen $\Delta_{21}S_t=0$ (ld. a (6.9a-b), (6.28a-b) és (6.30) egyenleteket):

$$\left(\frac{\alpha}{kT}\frac{2b_2^2+(b_2+c_2)^2}{8}+\ln b_1\right)-\left(\frac{\alpha}{kT}x_2^2+\ln x_1\right)$$
$$-\left(\frac{\alpha}{kT}\frac{2b_1^2+(b_1+c_1)^2}{8}+\ln b_2\right)+\left(\frac{\alpha}{kT}x_1^2+\ln x_2\right)+\frac{\Delta_{21}F_t}{kT}=0 \qquad (6.51)$$

A fenti egyenlet megoldása ugyancsak a numerikus zérushely-kereső eljárások valamelyikével lehetséges. Az egyenletben a következő egyensúlyi hányados logaritmizált alakját ismerhetjük fel:

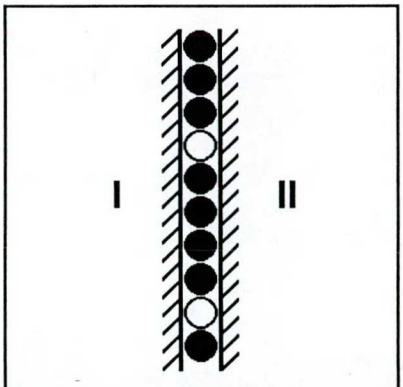
$$\frac{(\gamma_{1,B}b_1)(\gamma_2x_2)}{(\gamma_{2,B}b_2)(\gamma_1x_1)}\equiv\frac{(\gamma_{1,1}^s x_{1,1}^s)(\gamma_2x_2)}{(\gamma_{2,1}^s x_{2,1}^s)(\gamma_1x_1)}=\exp\left[\frac{-\Delta_{21}F_t}{kT}\right]=K \qquad (6.52)$$

Mint láthatjuk, a $\Delta_{21}F_t$ teljes cserélődési szabadenergia és az egyensúlyi állandó értéke között egyszerű és egyértelmű kapcsolat van. Az egyenlet azt is kifejezi, hogy felület közvetlenül erre és csak erre a szubrétegre hat.

A (6.52), (6.43) és (6.41a-b) egyenletek alapján a K egyensúlyi állandó értéke a következőképpen függ össze a kölcsönhatási energiákkal:

$$K=\exp\left(\frac{(\varepsilon_{1s}-\varepsilon_{2s})-\frac{3}{2}(\varepsilon_{11}-\varepsilon_{22})}{kT}\right) \qquad (6.53)$$

A (6.53) egyenlet jelentősége akkor domborodik ki igazán, ha L/G határfelületre kívánjuk alkalmazni a modellt.



6.6. ábra: Kettős kontakt molekularéteg vázlata.

6.2.5. A kettős kontakt szubréteg termodinamikai jellemzése

"Kettős kontakt" szubrétegről akkor beszélünk, ha egy szubréteget - azaz monoréteget - mindkét oldalról felület határol. Másképp

fogalmazva, a két sík felületet *egyetlen molekularéteg* választja el egymástól. Ez az eset az eddigi egyenleteinkkel nem írható le, viszont fontos a felületek közötti kölcsönhatások vizsgálata során. A két szembenálló felület különböző is lehet, jelöljük az egyiket *(I)*-gyel, a másikat *(II)*-vel. Ennek megfelelően ϵ_{1s}^{I} , ϵ_{2s}^{I} , ϵ_{1s}^{II} , ϵ_{2s}^{II} molekula-felület kölcsönhatási energiák bevezetésére van szükség.

A kettős kontakt szubréteg esetében a molekulák erőtere már csak 1/2 részben irányul a szomszédos molekulák felé, hiányzik mindkét gradiens-energia tag, és két felülettel való kölcsönhatással kell számolni.

A tiszta komponensben mért fajlagos nedvesítési hők a (6.41a-b) egyenletek analógiájára a következő módon függenek össze a kölcsönhatási energiákkal:

$$\Delta_w U_1^0 = 3\varepsilon_{11} - \varepsilon_{1s}^{I} - \varepsilon_{1s}^{II} = -\frac{1}{2}U_1^0 - \varepsilon_{1s}^{I} - \varepsilon_{1s}^{II} \qquad (6.54a)$$

$$\Delta_w U_2^0 = 3\varepsilon_{22} - \varepsilon_{2s}^{I} - \varepsilon_{2s}^{II} = -\frac{1}{2}U_2^0 - \varepsilon_{2s}^{I} - \varepsilon_{2s}^{II} \qquad (6.54b)$$

A (6.42) egyenlet nyomán a kettős kontakt réteg fajlagos belső energiája:

$$U_B = b_1(U_1^0 + \Delta_w U_1^0) + b_2(U_2^0 + \Delta_w U_2^0) + \frac{1}{2}\alpha b_1 b_2 \qquad (6.55)$$

A parciális molekuláris belső energiákat is a már megismert módon kapjuk:

$$U_{1,B} = U_1^0 + \Delta_w U_1^0 + \frac{\alpha}{2}b_2^2 \qquad (6.56a)$$

$$U_{2,B} = U_2^0 + \Delta_w U_2^0 + \frac{\alpha}{2}b_1^2 \qquad (6.56b)$$

A (6.47) egyenlet analógiájára a $\Delta_{21}U_B$ fajlagos adszorpciós belső energia:

$$\Delta_{21}U_B = b_1\Delta_{21}U_t + b_1(\frac{\alpha}{2}b_2^2 - \alpha x_2^2) + b_2(\frac{\alpha}{2}b_1^2 - \alpha x_1^2) \qquad (6.57)$$

Az adszorpciós entrópia és adszorpciós szabadenergia számítása itt is a (6.28a-b) (6.30) és (6.34) egyenletek szerint történik. Változatlan formában érvényes a (6.49) és a (6.50) egyenlet, a (6.51) egyenlet pedig a következő alakot ölti:

$$\left(\frac{\alpha}{kT}\frac{b_2^2}{2}+\ln b_1\right)-\left(\frac{\alpha}{kT}x_2^2+\ln x_1\right)$$
$$-\left(\frac{\alpha}{kT}\frac{b_1^2}{2}+\ln b_2\right)+\left(\frac{\alpha}{kT}x_1^2+\ln x_2\right)+\frac{\Delta_{21}F_t}{kT}=0 \qquad (6.58)$$

Vegyük azonban észre, hogy a (6.58) egyenletben szereplő $\Delta_{21}F_t$ teljes cserélődési szabadenergia valójában a két különálló felületre vonatkozó tagok összege:

$$\Delta_{21}F_t = \Delta_{21}F_t^I + \Delta_{21}F_t^{II} \qquad (6.59)$$

Emiatt az egyébként változatlan formában igaz (6.52) egyenlet a következőképpen alakítható tovább:

$$K = \exp\left[\frac{-\Delta_{21}F_t}{kT}\right] = \exp\left[\frac{-\Delta_{21}F_t^I}{kT}\right]\exp\left[\frac{-\Delta_{21}F_t^{II}}{kT}\right] = K^I K^{II} \qquad (6.60)$$

Vagyis a két felület szemszögéből *közös* kontakt rétegre vonatkozó eredő egyensúlyi állandó az *önálló* kontakt réteggel rendelkező felületekre érvényes egyensúlyi állandók *szorzata*.

6.3. A szubrétegek jellemzése a perturbációs szabadenergiával

Ezidáig a multimolekulás adszorpciós réteg termodinamikai jellemzésekor a molekulák gőzfázisbeli energiáját zérusnak vettük, miáltal mintegy a gőzfázist tettük meg viszonyítási alapnak. Ez a megközelítés hasznos az adszorpciós egyensúly leírásakor. *Didaktikai* szempontból azonban célszerű egy másik megközelítést is választani.

Képzeljük az adszorpciót úgy, mintha a tömbfázis nagy fölöslegben lenne jelen, annak összetételét az adszorpció csak infinitezimális mértékben változtatná meg. Ekkor az egyes komponensek tömbfázisbeli parciális molekuláris termodinamikai jellemzői változatlanok maradnak. Láttuk, hogy az egyes

szubrétegek kvázi-tömbfázis gyanánt kezelhetők, ha figyelembe vesszük a különböző összetételű szubrétegek érintkezésekor fellépő *gradiens belső energia tagok*at. Nyilvánvaló azonban, hogy a tömbfázistól különböző összetételű és kvázi-tömbfázis gyanánt kezelt szubrétegek pozitív szabadenergia-többletet hordoznak, hiszen létrehozásuk során a tömbfázis-összetételből munkavégzéssel lehet csak őket kimozdítani, más szóval az összetétel megváltoztatásához - *perturbációjához* - munkavégzés szükséges. Ezt az izoterm reverzibilis munkát a továbbiakban *perturbációs szabadenergiának* nevezzük.

Az *(i)*-edik szubréteghez tartozó perturbációs szabadenergia tag a következőképpen számítható ki:

$$F_{p(i)} = x_{1,i}^{s}(F_{1,i}^{s} - F_1) + x_{2,i}^{s}(F_{2,i}^{s} - F_2) \qquad (6.61)$$

ahol az egyenletben szereplő parciális molekuláris szabadenergiák számításához csupán a tömbfázisra levezetett (6.10a-b) egyenletekre van szükségünk.

A perturbációs szabadenergia tagok és a gradiens belső energia tagok eloszlásának összehasonlítása adja meg a kulcsot a multimolekulás adszorpciós rétegek szerkezetének és viselkedésének megértéséhez.

6.4. Számítási algoritmus

Az ebben a disszertációban vizsgált *korlátlanul elegyedő* rendszerek esetében aránylag egyszerű számítási algoritmus is célravezető. Az α/kT, K és x_1 értékek megadásával indítjuk a számítást. Kellő számú *(L=50...2000)* szubréteget veszünk figyelembe, melyek összetételét az *(1)* komponens moltörtjével jellemezzük. Kiindulási állapotként valamennyi szubréteg összetételét a tömbfázis-összetételre állítjuk be. Az *(L+1)*-edik szubréteg már a tömbfázist reprezentálja, vagyis $x_{1,L+1}^{s}=x_1$ az egész számítás során. Először az (6.51) ill. kettős kontakt szubréteg esetén a (6.58) egyenlet alapján, zérushely-keresés révén meghatározzuk az első (kontakt)

szubréteg $x_{1,1}^{s}$ összetételét, majd ennek ismeretében a (6.38) egyenlet alapján, ugyancsak zérushely-keresés révén a másodikét, a második ismeretében a harmadikét stb. (A (6.38), (6.51) és (6.58) egyenletek könnyen kisebb műveletigényű alakra hozhatók.) Az eljárást addig folytatjuk, míg a szubréteg-összetétel adott (1E-13) hibahatáron belül meg nem közelíti a tömbfázis-összetételt. Ekkor ismét az első szubréteg összetételét számítjuk ki stb. Az iterációt addig ismételjük, míg az összetétel-változások abszolút értékeinek összege adott hibahatár (1E-11) alá nem csökken. A duplapontosság alkalmazása elengedhetetlen.

A koncentrációprofil ismeretében az $n_{1,i}^{\sigma(n)}$ adszorpciós többletek a szubrétegekben, valamint a teljes adszorpciós rétegben ($n_1^{\sigma(n)}$) :

$$n_{1,i}^{\sigma(n)} = x_{1,i}^{s} - x_1 \qquad (6.62)$$

$$n_1^{\sigma(n)} = \sum_{i=1}^{L} n_{1,i}^{\sigma(n)} \qquad (6.63)$$

A teljes adszorpciós többlet és az első szubrétegbeli többlet hányadosa adja az L_{equ} ekvivalens rétegszámot, mely az adszorpciós rétegvastagság fontos mérőszáma :

$$L_{equ} \equiv n_1^{\sigma(n)} / n_{1,1}^{\sigma(n)} \qquad (6.64)$$

Az adszorpciós belső energiát (hőt), entrópiát és szabadenergiát az *(i)*-edik szubrétegben ($\Delta_{21}U_i$, $\Delta_{21}S_i$ és $\Delta_{21}F_i$) a (6.47, 6.26, 6.27a-b), (6.9a-b, 6.28a-b, 6.30) és (6.34) egyenletek alapján számítjuk. A teljes adszorpciós rétegre vonatkozó értékeket ($\Delta_{21}U$, $\Delta_{21}S$ és $\Delta_{21}F$) egyszerű összegzéssel kapjuk:

$$\Delta_{21}U = \sum_{i=1}^{L} \Delta_{21}U_i \qquad \Delta_{21}S = \sum_{i=1}^{L} \Delta_{21}S_i \qquad \Delta_{21}F = \sum_{i=1}^{L} \Delta_{21}F_i \qquad (6.65a\text{-}c)$$

Az *(i)*-edik és *(i+1)*-edik szubrétegek közötti gradiens energia tagokat a (6.19) egyenlet alapján a következőképpen kapjuk:

$$U_{g(i,i+1)} = \frac{\alpha}{4}(x_{1,i}^{s} - x_{1,i+1}^{s})^2 \qquad (6.66)$$

A számítások eredményeit a következő két fejezet tartalmazza.

7. A RÁCSMODELL ALKALMAZÁSA EGYEDÜLÁLLÓ SÍK FELÜLET ESETÉRE

A következőkben egyre növekvő α/kT értékek - azaz az elegy növekvő nemidealitása - mellett vizsgáljuk az adszorpciós egyensúlyt és az adszorpciós réteg struktúráját. A felület minőségének ("polaritásának"), azaz az adszorpció szelektivitásának különböző eseteit különböző K értékek reprezentálják. Elegendő a $K \geq 1$ eseteket vizsgálni, mert pl. a $K=0.1$ eset a $K=10$ esettel egyezik meg, ha felcseréljük az *(1)* és *(2)* komponenseket.

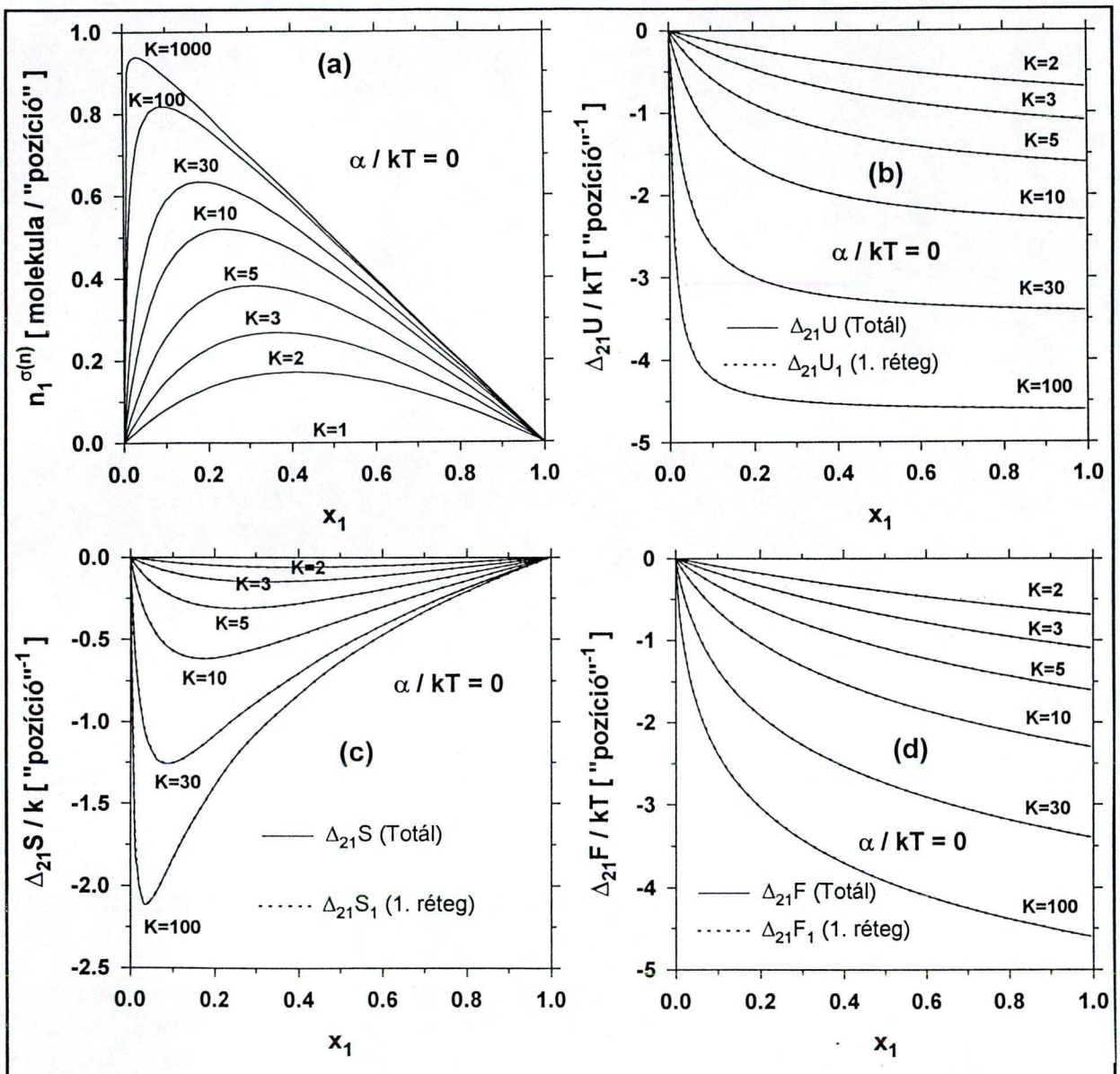
7.1. Adszorpció tökéletes elegyben ($\alpha/kT=0$)

A szakirodalom sok helyütt részletesen foglalkozik a tökéletes elegyekből történő adszorpció termodinamikájával, ezért itt csak a legfontosabb függvényeket mutatjuk be.

A különféle K egyensúlyi állandók mellett számított adszorpciós többletizotermákat láthatjuk a (7.1a) ábrán. A növekvő K értékek felé haladva (ami az *(1)* komponens preferenciális adszorpciójának növekedését jelenti) növekszik az izoterma induló meredeksége, a kifutó szakasz pedig egyre jobban és egyre szélesebb intervallumban közelíti az $(1-x_1)$ értéket képviselő egyenest. Az adszorpciós réteg szigorúan monomolekulás, a második szubréteg már a tömbfázishoz tartozik. Ennek megfelelően K értékétől és az összetételtől függetlenül mindenütt igaz, hogy $L_{equ}=1$. A $K=1$ esetben mindenütt zérus az adszorbeált többlet.

Az adszorpciós belső energia (hő) görbeseregét láthatjuk a (7.1b) ábrán. Növekvő K értékekkel növekszik a hőeffektus ($ln(K)$ értékével arányosan), és egyre inkább telítési jellegű görbét kapunk.

Az adszorpciós entrópia görbeseregét a (7.1c) ábrán tüntettük fel. Növekvő



7.1a-d ábra: Tökéletes elegy ($\alpha/kT=0$), különböző K egyensúlyi állandók esetén. Adszorpciós többletizotermák (a); adszorpciós belső energia függvények (b); adszorpciós entrópia függvények (c); adszorpciós szabadenergia függvények (d).

K értékekkel egyre élesebb maximumgörbéket kapunk, a magasság itt is $ln(K)$ értékével arányos. A görbék végső szakasza egyre inkább símul egy egységnyi meredekségű egyeneshez.

Az adszorpciós szabadenergia görbeserege a (7.1d) ábrán látható. Növekvő K értékekkel az adszorpciós belső energiához hasonló görbéket kapunk, de a telítési jelleg helyett a görbék végső szakaszának meredeksége (-1) értékhez tart.

Összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy tökéletes elegyből történő adszorpció esetén mind az adszorpciós többlet, mind az adszorpciós termodinamikai potenciál-függvények teljes mértékben a kontakt szubrétegben koncentrálódnak.

7.2. Adszorpció reális elegyben, szételegyedéstől távol (α/kT=1.4)

Tekintve, hogy a korlátlan elegyedés feltétele $\alpha/kT \leq 2$, erősen nemideális, de szételegyedéshez távol álló esetet reprezentál az $\alpha/kT=1.4$ érték.

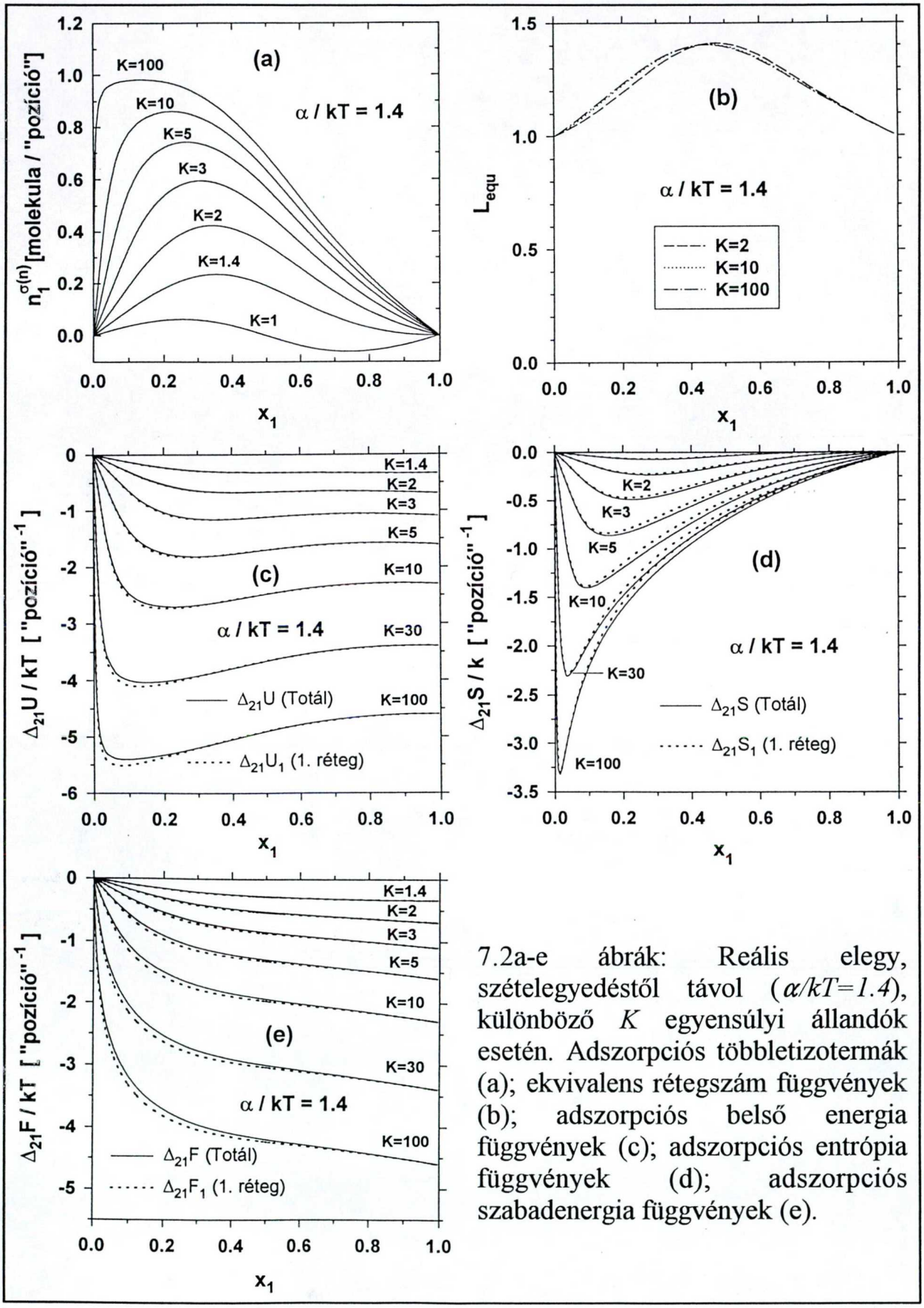
A (7.2a) ábrán az adszorpciós többletizotermák láthatók. Alakjuk jelentős mértékben különbözik a tökéletes elegyben kapottakétól, egyenes szakasz seholsem látható. Az adszorpciós többlet a középső koncentráció-tartományban nagyobb az $(1-x_1)$ értéknél, ami önmagában is jelzi a multimolekulás adszorpció jelenlétét. Adszorpciós többlet észlelhető a $K=1$ esetben is, azeotrópos ponttal az $x_1=0.5$ bulk-összetételnél.

Az ekvivalens rétegszám alakulását mutatja a (7.2b) ábra. Az adszorpciós réteg multimolekulás minden K értéknél, leginkább a középső koncentráció-tartományban. A görbék meglepően együtt futnak, ami arra utal, hogy a multimolekulás adszorpciót sokkal inkább befolyásolják a folyadékfázis tulajdonságai, mint a felületé. Az adszorpciós réteg azonban csak kismértékben vastagabb a monomolekulásnál.

Az adszorpciós belső energia (hő) görbeseregét láthatjuk a (7.2c) ábrán. Szembetűnő eltérés a tökéletes elegyhez képest, hogy telítési jellegű görbék helyett visszahajló függvényeket kapunk, határozott inflexiós ponttal, melynek helye nagyjából egybeesik az ekvivalens rétegszám maximumhelyével.

Az adszorpciós entrópia görbeseregét a (7.2d) ábrán tüntettük fel. A változás a tökéletes elegyhez képest még nem szembeszökő.

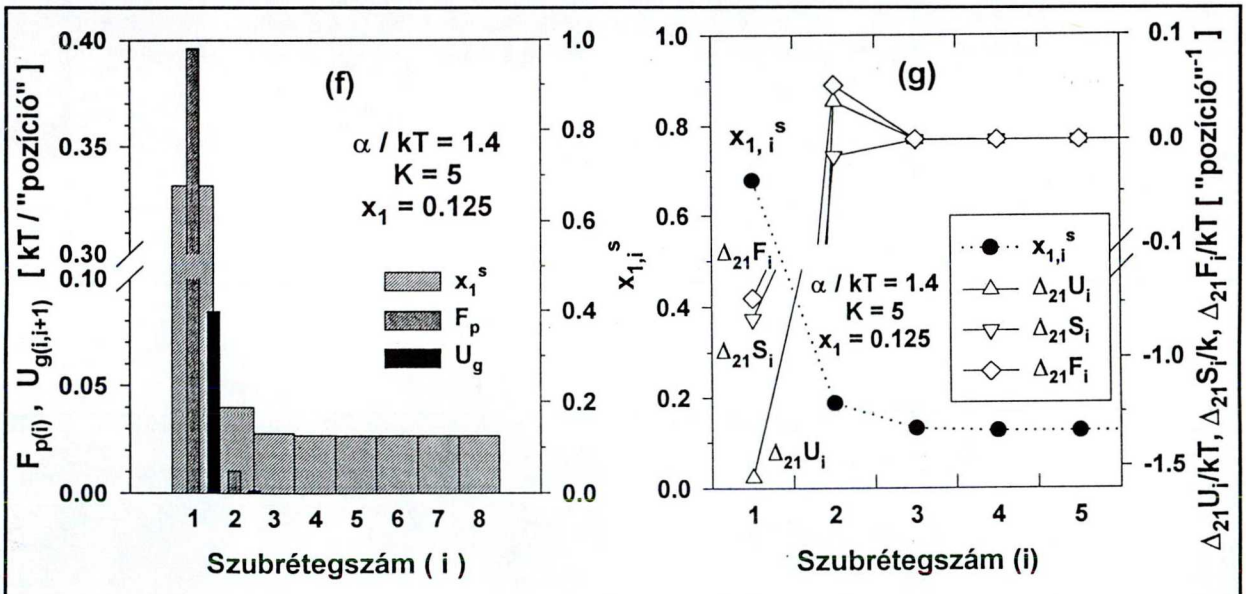
Az adszorpciós szabadenergia görbeserege a (7.2e) ábrán látható. Az adszorpciós hőhöz hasonlóan itt is inflexiós pont jelenik meg, de az effektus



7.2a-e ábrák: Reális elegy, szételegyedéstől távol ($\alpha/kT=1.4$), különböző K egyensúlyi állandók esetén. Adszorpciós többletizotermák (a); ekvivalens rétegszám függvények (b); adszorpciós belső energia függvények (c); adszorpciós entrópia függvények (d); adszorpciós szabadenergia függvények (e).

kevésbé kifejezett. Mindhárom termodinamikai potenciálfüggvény esetében igaz, hogy már nem koncentrálódnak teljes mértékben a kontakt szubrétegben.

A (7.2f) ábrán a perturbációs szabadenergia tagok és a gradiens belső energia tagok alakulását láthatjuk a felülettől való távolodás függvényében $K=5$ és $x_1=0.125$ értékeknél. A lecsengés igen gyors. A (7.2g) ábra ugyanebben az esetben a *szubrétegenként particionált* és potenciálfüggvények lefutását mutatja, a felülettől való távolodás függvényében. Valamennyi függvény gyorsan lecseng, mert az adszorpciós réteg alig vastagabb a monomolekulásnál.



7.2f-g ábrák: Vékony adszorpciós réteg esete, reális elegyben, szételegyedéstől távol. A perturbációs szabadenergia tagok és a gradiens belső energia tagok alakulása (f); a particionált termodinamikai függvények lefutása (g) a felülettől távolodva.

Figyeljük meg, hogy a második- és távolabbi rétegek adszorpciós szabadenergia-tartalma kis pozitív érték, szemben a kontakt szubréteg erősen negatív értékével. Ez nem ellentmondás, mert a rendszer *összes* adszorpciós szabadenergiája ilyen struktúra mellett a legkisebb. Ha a rendszer a fokozatosan a tömbfázis-összetételhez lecsengő koncentráció-profil helyett éles profillal rendelkezne, akkor az első és második szubréteg határán kialakuló nagy gradiens

belső energia tag megemelné az összes adszorpciós szabadenergiát.

7.3. Adszorpció reális elegyben, szételegyedéshez közel (α/kT=1.95)

A (7.3a) ábrán az adszorpciós többletizotermák láthatók. Alakjuk még inkább különbözik a tökéletes elegyben kapottakétól, egyenes szakasz itt sem tapasztalható. Az adszorpciós többlet széles koncentráció-tartományban jóval nagyobb az (1-x_1) értéknél.

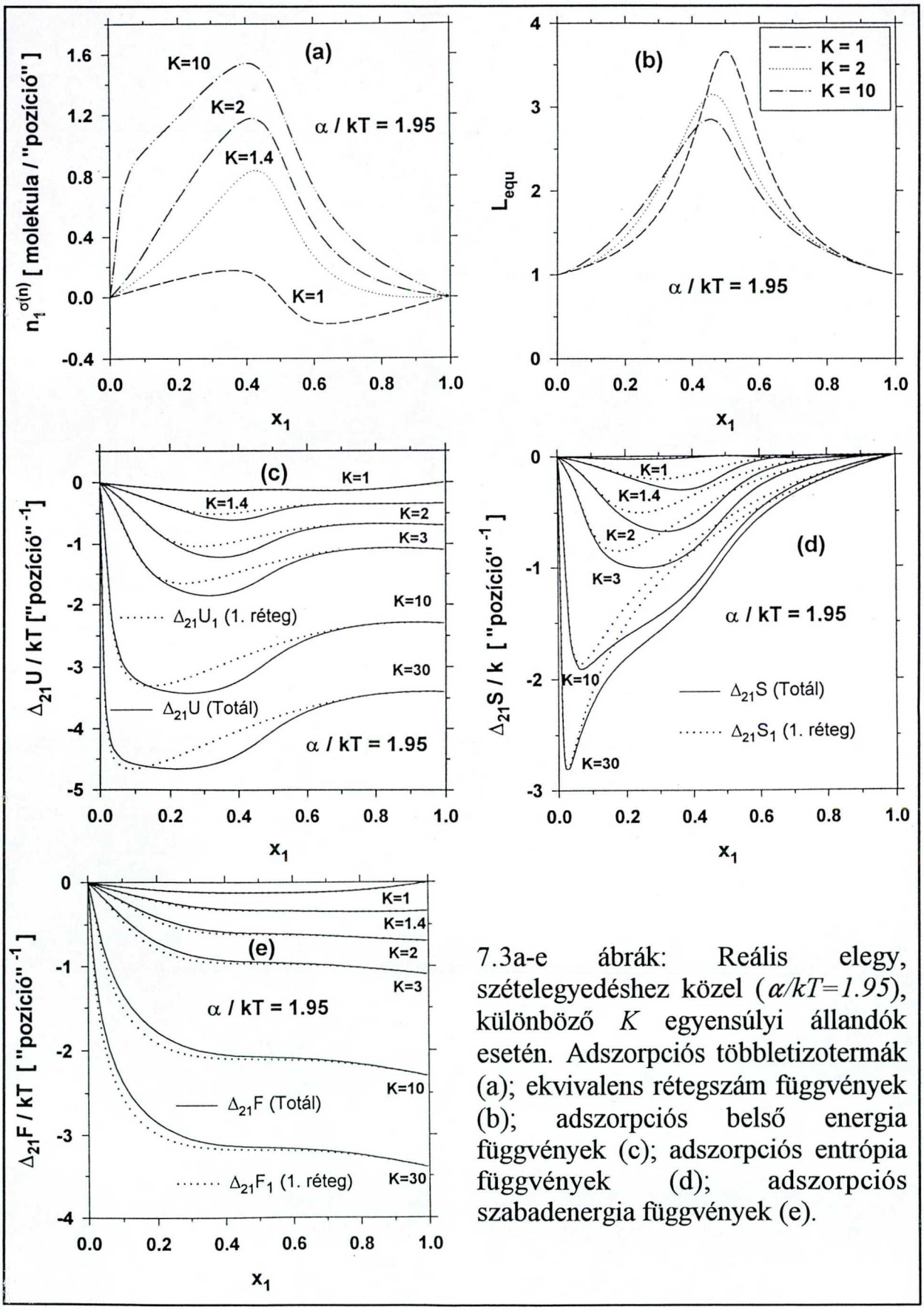
Az ekvivalens rétegszám függvényeket mutatja a (7.3b) ábra. Az adszorpciós réteg multimolekularitása kifejezetten erős, itt is leginkább a középső koncentráció-tartományban.

Az adszorpciós belső energia (hő) koncentrációfüggését láthatjuk a (7.3c) ábrán. A tökéletes elegyhez képest a görbék még inkább visszahajlanak, még kifejezettebb inflexiós ponttal az ekvivalens rétegszám maximumánál.

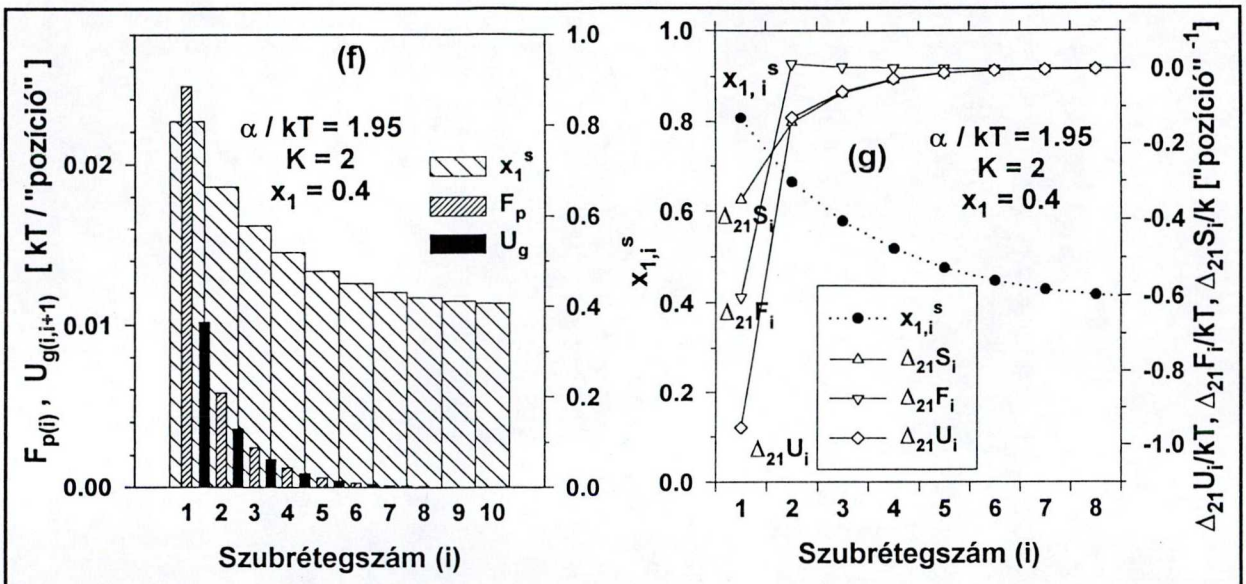
Az adszorpciós entrópia görbeseregét a (7.3d) ábrán tüntettük fel. A változás a tökéletes elegyhez képest itt már jól látható egy "váll" formájában a függvény középső szakaszán.

Az adszorpciós szabadenergia függvények a (7.3e) ábrán láthatók. Az inflexiós pont itt is határozottabbá vált, és ugyancsak a rétegvastagság maximumánál észlelhető. Erősödött a tendencia, hogy a három termodinamikai potenciálfüggvény nem koncentrálódik teljes mértékben a kontakt szubrétegben, azonban az egyes függvényeknél más helyen és más mértékben. Az effektus az adszorpciós entrópiánál a legerősebb, és az adszorpciós szabadenergiánál a leggyengébb. Sőt, a rétegvastagság maximumánál az adszorpciós szabadenergia 1...2% hibahatáron belül az első rétegben koncentrálódik.

A (7.3f) ábrán a perturbációs szabadenergia tagok és a gradiens belső energia tagok alakulását láthatjuk a felülettől való távolodás függvényében $K=2$ és $x_1=0.4$ értékeknél. Figyeljük meg, hogy a perturbációs szabadenergia tagok valamint a



7.3a-e ábrák: Reális elegy, szételegyedéshez közel ($\alpha/kT=1.95$), különböző K egyensúlyi állandók esetén. Adszorpciós többletizotermák (a); ekvivalens rétegszám függvények (b); adszorpciós belső energia függvények (c); adszorpciós entrópia függvények (d); adszorpciós szabadenergia függvények (e).



7.3f-g ábrák: Vastagabb adszorpciós réteg esete, reális elegyben, szételegyedéshez közel. A perturbációs szabadenergia tagok és a gradiens belső energia tagok alakulása (f); a particionált termodinamikai függvények lefutása (g) a felülettől távolodva.

gradiens belső energia tagok *harmonikusan illeszkednek* egymáshoz, azaz úgy viselkednek, mintha egyazon függvényhez tartoznának, ugyanaz a fedőgörbe illeszkedne rájuk. A (7.3g) ábra ugyanebben az esetben a *szubrétegenként particionált* potenciálfüggvények lefutását mutatja, a felülettől való távolodás függvényében. A függvények lecsengése jóval lassúbb az előző esetnél, a vastagabb adszorpciós rétegnek megfelelően. Szépen látszik, hogy vastag adszorpciós rétegekben - a kontakt szubrétegtől eltekintve - az adszorpciós belső energia tag és az adszorpciós entrópia tag nagymértékben kompenzálják egymást, így a szubrétegek adszorpciós szabadenergia tartalma minimális.

8. A RÁCSMODELL ALKALMAZÁSA KÉT SZEMBENÁLLÓ SÍK FELÜLET ESETÉRE

A kolloid stabilitás szemszögéből nézve a szembenálló felületek esetének tanulmányozása az igazán izgalmas feladat. Mint a Bevezetésben már elhangzott, a biner elegyekben egymással *átlapolódó határrétegű* részecskék közötti potenciálváltozás előjele, nagyságrendje, koncentráció- és távolságfüggése, a rétegvastagság és a felületi heterogenitás szerepe tekintetében nagyfokú bizonytalanság uralkodik a szakterületen belül. A most következő számítások eredményei a rácsmodell szükségképpen jelentős egyszerűsítései, megszorításai ellenére is remélhetőleg hozzájárulnak ahhoz, hogy egy kicsit tisztábban lássunk. Vizsgálódásaink most is az elegy növekvő nemtökéletes jellegét követik.

Elöljáróban tisztázni kell, hogy mivel jellemezzük a felületek *közötti* kölcsönhatást. Tekintve, hogy most kizárólag az adszorpciós rétegek átlapolódásából eredő potenciálváltozás érdekel minket, az egyértelműség kedvéért *átlapolódási potenciál*ról fogunk beszélni (overlap potential). A továbbiakban tehát az F_{ovl} átlapolódási potenciál alatt azt az eredő szabadenergia-változást értjük, amely változatlan x_1 tömbfázis-össztétel mellett az egymástól eredetileg *végtelen távol* elhelyezkedő, egymással párhuzamos, végtelen kiterjedésű, sík felületek egymáshoz való izoterm, reverzibilis közeledése során, az adszorpciós rétegeik átlapolódása következtében fellép. F_{ovl} pozitív értéke *taszítási* potenciált jelent, míg negatív értéke *vonzási* potenciált. Továbbra is fajlagos mennyiségről lesz szó, mely egy "pozíció"-ra, azaz egy molekula által elfoglalt felületegységre vonatkozik.

Az átlapolódási potenciál kiszámítása legegyszerűbb módon az alábbi egyenlet szerint történhet:

$$F_{ovl} = \Delta_{21}F^{I,II} - (\Delta_{21}F^{I} + \Delta_{21}F^{II}) \qquad (8.1)$$

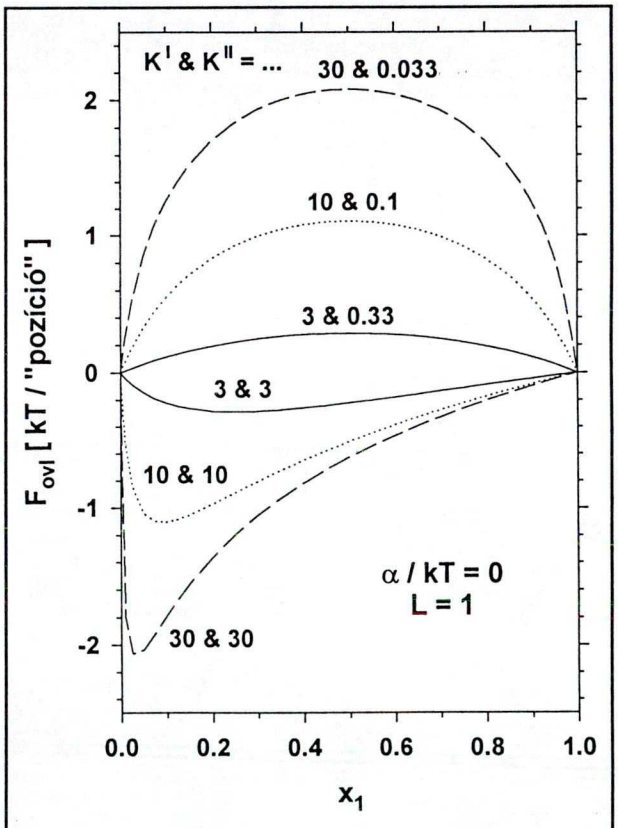
ahol $\Delta_{21}F^{I}$ ill. $\Delta_{21}F^{II}$ a K^{I} ill. K^{II} egyensúlyi állandókkal jellemezhető *(I)* és *(II)*

egyedülálló felületeken, az adott tömbfázis-összetétel mellett fellépő adszorpciós szabadenergiát jelentik, míg $\Delta_{2l}F^{I,II}$ a már átlapolódó határrétegű *(I, II)* rendszer (tehát párhuzamos sík felületek által alkotott *rés*) adszorpciós szabadenergiáját.

A (8.1) egyenlet analógiájára definiálhatnánk az átfedési belső energiát és átfedési entrópiát is. A kolloid stabilitás szempontjából azonban az átfedési szabadenergia a legfontosabb, figyelmünket főleg erre irányítjuk.

8.1. Kölcsönhatás tökéletes elegyekben ($\alpha/kT=0$)

Könnyű belátni, hogy tökéletes elegyekben, ahol a szembenálló felületeken maximum monomolekulás réteg képződik, még akkor sincs feldúsulással-elszegényedéssel összefüggő kölcsönhatás, ha felületeket csak két molekularéteg választja el. Sőt, felületes ránézésre talán azt is hihetnők, hogy még egy molekularéteg (vagyis kettős kontakt réteg) esetén sincs vonzási-taszítási effektus. A (8.1) ábra tanúsága szerint azonban ez egyáltalán nem így van. Azonos adszorpciós karakterű felületek között vonzó kölcsönhatást figyelhetünk meg, nagyjából *ln(K)* értékével arányosan, növekvő *K* értékeknél a kölcsönhatás abszolút értékének maximuma a preferenciálisan adszorbeálódó komponens egyre kisebb koncentrációjánál található. Ellentétes adszorpciós karakterű, azaz más

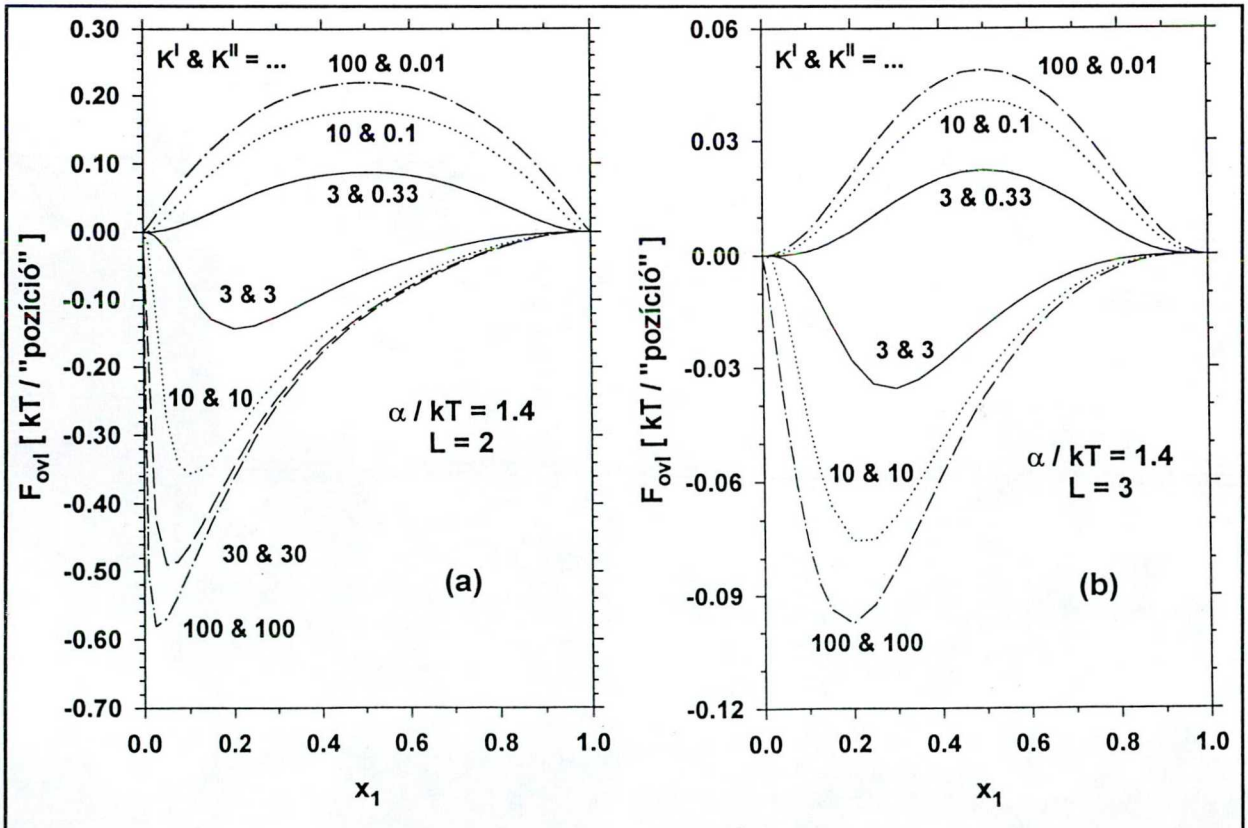


8.1. ábra: Tökéletes elegy ($\alpha/kT=0$), kettős kontakt réteg ($L=1$) esete. Átfedési potenciál függvények azonos és ellentétes adszorpciós karakterű felületek szembenállásakor.

komponenseket - de ugyanolyan mértékben - preferáló felületek között taszítás lép fel, melynek maximuma mindig közepes koncentrációnál van.

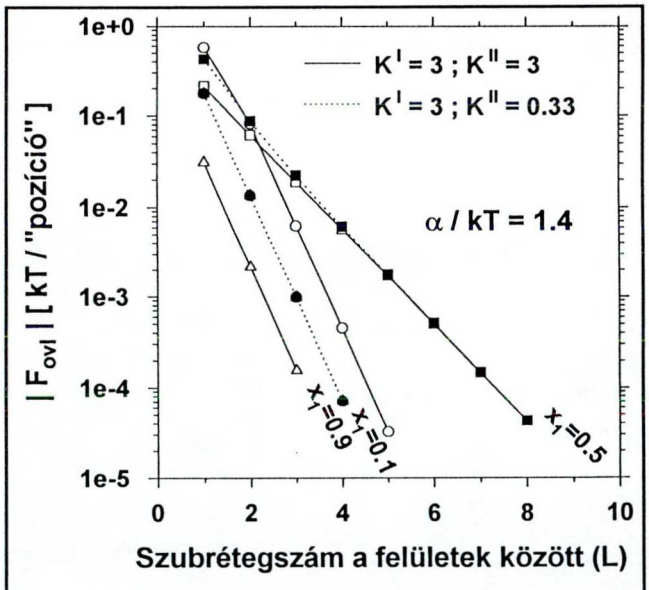
8.2. Kölcsönhatás reális elegyben, szételegyedéstől távol ($\alpha/kT=1.4$)

Az előző fejezetben, az egyedülálló felület esetének taglalásakor már láttuk, hogy reális elegy adszorpciós rétege mindig diffúz, ezért több molekularéteg távolságban, azaz $L=2, 3, \ldots$ esetekben is várható átfedési potenciál fellépése a két felület között. Az $L=1$, azaz a kettős kontakt réteg esete meglehetősen hasonlít a tökéletes elegynél (8.1. ábra) megismert viszonyokhoz, ezért nem részletezzük. Más a helyzet azonban az $L=2$ esetben, amikor két *önálló* kontakt szubréteg érintkezik *közvetlenül* egymással (8.2a ábra). A függvényalakok ugyan hasonlóak, de a



8.2a-b ábra: Reális elegy, szételegyedéstől távol ($\alpha/kT=1.4$). Két molekularéteg ($L=2$) esete (a). Három molekularéteg ($L=3$) esete (b). Átfedési potenciál függvények azonos és ellentétes adszorpciós karakterű felületek szembenállásakor.

K egyensúlyi állandó növekedésével az átfedési potenciál abszolút értékének maximuma már nem növekszik minden határon túl, hanem *határértékhez tart*. Ezt a határérték-függvényt a *folyadékelegy* tulajdonságai határozzák meg. A (8.2b) ábrán az $L=3$ eset látható, ahol a két felület kontakt szubrétegei között már egy köztes szubréteg is található. Feltűnő különbség, hogy az azonos adszorpciós karakterű felületek közötti átfedési (jelen esetben vonzási) potenciál abszolút értékének maximuma a koncentráció-tartomány szélétől beljebb húzódott, a közepes koncentrációk felé. Nem mutatom be az $L=4,5, \ldots$ esethez tartozó F_{ovl} *vs.* x_1 függvényeket, mert azok alakja hasonló karakterű, mint az $L=3$ eseté, a változásokat ebben a tartományban az L_{equ} *vs.* x_1 ekvivalens rétegszám függvény határozza meg. Nézzük pl. a (8.3) ábrát, amelyen azonos és ellentétes karakterű felületek között fellépő átfedési potenciál abszolút értéke látható, három különböző tömbfázis-összetételnél, a felületeket elválasztó L szubrétegszám - azaz a felületek távolsága - függvényében. Az, hogy a féllogaritmikus ábrázolás egyenest ad, jelzi, hogy az átfedési potenciál lecsengése mértani sorozat szerint, azaz *exponenciálisan* történik. A függvény meredeksége közvetlen kapcsolatban áll az fent említett, és az előző fejezetben részletesen bemutatott ekvivalens rétegszámmal. (A meredekség valószínűleg $ln[L_{equ}/(L_{equ}-1)]$.) Ebben az elegyben, kis perturbációknál, $x_1=0.5$ moltörtnél $L_{equ} \approx 1.4$, míg $x_1=0.1$ és $x_1=0.9$ moltörteknél egyaránt $L_{equ} \approx 1.1$. Azonos ill. ellentétes adszorpciós karakterű felületek között a

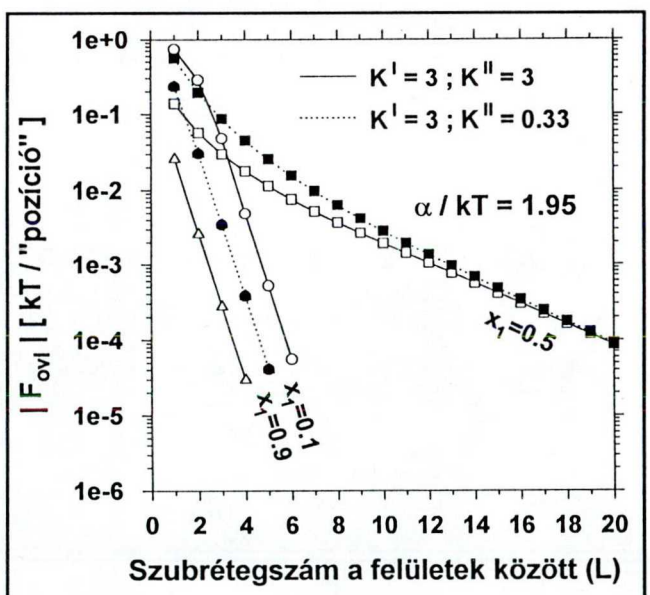


8.3. ábra: Az átfedési potenciál abszolút értéke hasonló és ellentétes adszorpciós karakterű felületek között, az őket elválasztó szubrétegek számának függvényében, reális elegyben, szételegyedéstől távol.

vonzási ill. taszítási potenciál abszolút értéke $x_1=0.5$ moltörtnél nagyobb távolságban megegyezik, kis távolságban a taszítás erősebb. A taszítási potenciál összetételre nézve szimmetrikus viselkedését jól mutatja, hogy az $x_1=0.1$ és $x_1=0.9$ moltörteknél a két függvény egybeesik, míg az azonos karakterű felületek közötti vonzás esetében az aszimmetria nagyobb távolságokban is megmarad.

8.3. Kölcsönhatás reális elegyben, szételegyedéshez közel ($\alpha/kT=1.95$)

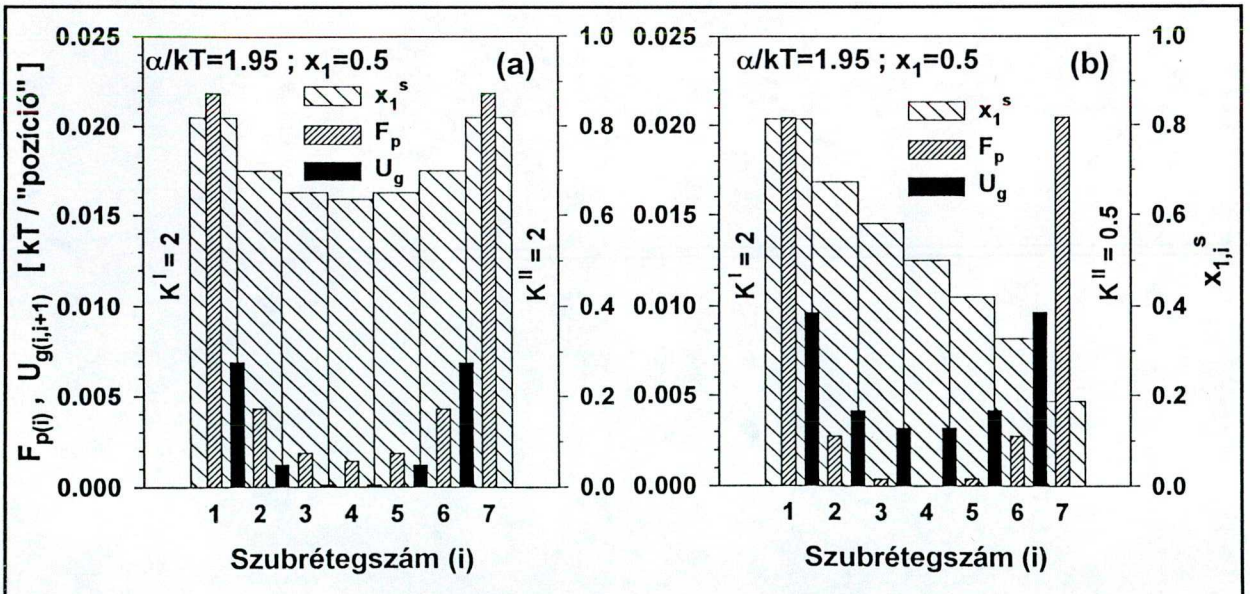
Reális elegyben, a szételegyedési határhoz közeledve az eddig megismert főbb alapelvekben, az átfedési potenciál tömbfázis-összetételtől való függésében különös változás nem tapasztalható. Sőt, amint az a (8.4) ábrán látható, az azonos és ellentétes karakterű felületek között fellépő átfedési potenciál a felületeket elválasztó L szubrétegszám függvényében is az eddig megismert alapelvek szerint alakul. Mivel itt jóval nagyobbak az egyedülálló felületeknél tapasztalt ekvivalens szubrétegszám-értékek, a potenciál-függvények is jóval lassabban csengenek le, tehát nagyobb hatótávolságúak. Mint azt már korábban láttuk, ebben az elegyben, kis perturbációknál, $x_1=0.5$ moltörtnél $L_{equ} \approx 3.6$, míg $x_1 = 0.1$ és $x_1 = 0.9$ moltörteknél egyaránt $L_{equ} \approx 1.2$.



8.4. ábra: Az átfedési potenciál abszolút értéke hasonló és ellentétes adszorpciós karakterű felületek között, az őket elválasztó szubrétegek számának függvényében, reális elegyben, szételegyedéshez közel.

Tekintettel a diffúzabb rétegekre és az ebből eredő nagyobb hatótávolságú kölcsönhatásokra, ez az elegy különösen alkalmas a két felület között a diffúz

adszorpciós rétegeik átlapolódása nyomán kialakult struktúra és az azzal kapcsolatos energetikai változások szemléltetésére. A (8.5a-b) ábrákon két olyan eset látható, amikor az azonos ill. ellentétes adszorpciós karakterű felületek 7 szubrétegnyi távolságban vannak egymástól. A koncentrációprofil az azonos karakterű felületek között U-alakú, míg az ellentétes karakterű felületek között fordított S-alakú. Mindkét esetben *megszűnik* a perturbációs szabadenergia tagok és a gradiens belső energia tagok szabad felületeknél észlelt harmonikus, egymáshoz illeszkedő viselkedése. Az effektus középen a legerősebb. Az (a) esetben elsősorban a *gradiens belső energia* tagokban jelentkező csökkenés miatt lép vonzó potenciál, a (b) esetben pedig az ugyanezen tagokban jelentkező növekedés okozza a taszító potenciált. Mindkét esetben a perturbációs szabadenergia tagok *ellenkező* irányban változnak meg, de ez a változás alatta marad az előző effektusnak. Az összképet természetesen bonyolítja, hogy a felületek közeledésekor változik ezen tagok száma is - hiszen az összegük a döntő - de a dolog lényegén ez nem változtat.



8.5a-b ábra: Reális elegy, szételegyedéstől távol. Azonos (a) és ellentétes (b) adszorpciós karakterű felületek egymástól 7 molekularéteg távolságban. Koncentráció-, perturbációs szabadenergia- és gradiens belső energia-profilok.

8.4. Kölcsönhatás heterogén felületek között

A rácsmodell ebben a disszertációban tárgyalt változatának egyik fontos megszorítása volt a felület adszorpciós szempontból *homogén* jellege, vagyis, hogy a felület minden pontja ugyanazzal a K egyensúlyi állandóval legyen jellemezhető. Úgy tűnhet tehát, hogy a heterogén felületekkel nem tudunk mit kezdeni, azok leírása minimum Monte-Carlo módszerek bevetését igényli.

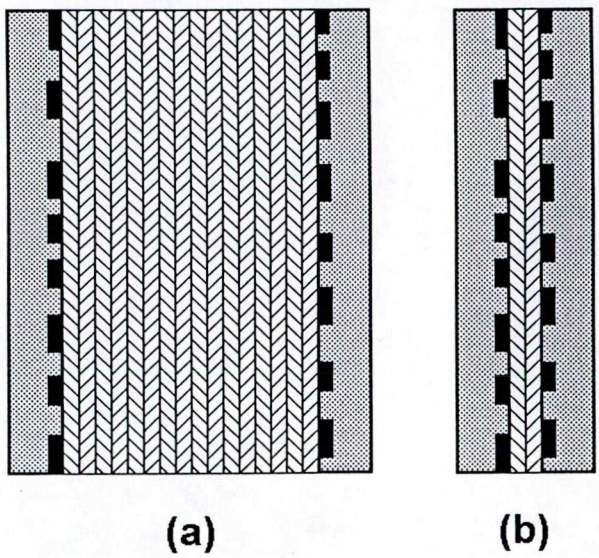
A téma azonban rendkívül fontos gyakorlati szempontból, és nem csupán azért, mert a legtöbb valós felület adszorpciós szempontból heterogén. Kolloidikusok között gyakran beszédtéma a biner elegyekben a Schay-Nagy féle besorolás szerint IV. típusú, adszorpciós azeotrópos ponttal rendelkező többletizotermát produkáló felületek esete. Erre a jelenségre számos magyarázat ismeretes. Ebben a disszertációban is láthattuk, hogy az erősen nemtökéletes elegyekben, homogén felületen is kialakulhat azeotrópos pont, ha a felület nem különösebben preferálja egyik komponenst sem. Egy másik lehetséges ok, ha a felület nem teljesen sík, olyan lyukak vannak rajta, melyekbe csak az egyik komponens fér bele. Egy harmadik lehetséges ok - és ezzel szeretnék most foglalkozni - a felület adszorpciós heterogenitása. Mint ismeretes, az adszorpciós heterogenitást többféleképpen is lehet kezelni. Számolhatunk egy közepes egyensúlyi állandóval, és bevezethetünk egy ennek "szórásával" összefüggő heterogenitási paramétert, vagy jellemezhetjük a felületet valamelyik adszorpciós paraméter eloszlásfüggvényével, ez utóbbi azonban inkább csak az S/G adszorpcióban használatos, ott sem könnyen. A kolloidikában azonban, ezen belül különösen a diszperz rendszerek stabilitását illetően, a heterogenitásnak egy speciális válfajával találkozhatunk. Gyakori, hogy egy eredetileg poláros (és önmagában nem különösebben heterogén) felületet ioncsere vagy más reakció révén felvitt apoláros csoportokkal *részlegesen vagy teljesen apolárossá* teszünk, "hidrofóbizálunk". Az így módosított felület úgy heterogén, hogy két, adszorpciós

szempontból erősen eltérő karakterű, de önmagában homogénnek tekinthető felületrészből, *mozaikszerűen* tevődik össze. Beszéljünk az egyszerűség kedvéért "poláros" és "apoláros" felületrészekről, miközben ellenkező adszorpciós preferencialitást értünk alatta. Mondjuk, hogy az *(1)* komponens a poláros komponens és a *(2)* komponens az apoláros. Tegyük fel azt is, hogy ezek a felületi "foltok" legalább 2-3 molekulaátmérő nagyságúak, tehát elég nagyok ahhoz, hogy adszorpciós szempontból *önállóan viselkedjenek*, és így a heterogén felületen észlelt adszorpciós többletizoterma közel egyenlő legyen a tiszta "poláros" és a tiszta "apoláros" felületeken észlelt többletizotermák felületi részarányok szerint *súlyozott összegével.* Mint azt hamarosan látni fogjuk, ilyenkor a IV. típusú izoterma automatikusan előáll. Sőt, a "poláros" és "apoláros" felületrészek részarányainak változtatásával az azeotrópos tömbfázis-összetételt tetszés szerint állíthatjuk be.

A jelenség témánk szerinti különös jelentőségét az adja, hogy a kísérleti tapasztalat szerint a diszperz rendszerek nemelektrolit biner elegyekben mutatott stabilitásának maximuma is az azeotrópos összetétel körül tapasztalható, sőt az azeotrópos pont eltolásával a stabilitás-maximum helye is eltolódik. Magyarázatként azt szokás feltételezni, hogy talán az azeotrópos pontban a *legvastagabb* az adszorpciós réteg, erre vonatkozó közvetlen bizonyíték azonban ezidáig nincs, és az is kérdéses, hogy heterogén, de egyforma felületek között a vastag adszorpciós réteg egyáltalán *taszítást* jelent-e. A rácsmodell ugyanis egyforma, homogén felületek között sohasem jósol taszítást! Folyadék-struktúrákat is lehet feltételezni, de ekkor végképp a merő spekuláció mezejére tévedünk. Az alábbiakban megkísérlem bemutatni, hogy elképzelhető egy magyarázat a rácsmodell alapján is.

Vessünk egy pillantást a (8.6) ábrára. Két egyforma felületet láthatunk egymással szemben, melyek eredetileg polárosak, de bizonyos részarányban fekete színnel jelzett apoláros foltokat vittünk fel rájuk. Az (a) esetben a két felületet számos molekularétegnyi folyadék választja el egymástól. Közelről ezek a foltok a megfelelő poláros ill. apoláros adszorpciós viselkedést mutatják, ahogy azonban

távolodunk a felülettől, és különösen akkor, amikor már jóval távolabb vagyunk, mint amekkora ezen foltok *közepes átmérője*, a kontakt szubrétegben még jól felismerhető mozaikstruktúra a köztes szubrétegekben gyaníthatóan rohamos gyorsasággal *összemosódik*, és egyre inkább úgy tűnik, mintha a felület *homogén* lenne. Innen kezdve, egy bizonyos távolságon túl tehát ismét érvényesek a rácsmodell megállapításai! Az csupán a kérdés, hogy *hogyan* határozzuk ill. becsüljük meg azt a K átlagos egyensúlyi állandót, mellyel a távolság által így "összemosott" felület jellemezhető. Egy lehetséges megoldás az lehet, hogy azt a K értéket tekintjük "közepesnek", amellyel számolva egy adott tömbfázis-összetétel mellett egy hipotetikus homogén felületen ugyanaz az adszorpciós többlet adódik, mint amelyet a tényleges heterogén felület produkál. Eme megközelítés szerint az azeotrópos összetételnél, nagyobb távolságból nézve, olyan K érték jellemzi a homogenizált felületet, melynél az adszorpciós többlet zérus, vagyis már a kontakt réteg összetétele is a tömbfázis-összetétellel egyenlő. Ilyen esetben e két homogenizált felület között az átfedési potenciál természetesen nulla. Az azeotrópos ponttól távolodva azonban mindkét irányban növekvő vonzást tapasztalunk. Vagyis *viszonylag távol* álló felületeknél a rácsmodell jóslatai nincsenek ellentmondásban a kísérleti tapasztalattal, a stabilitás maximum oka az átfedési vonzás *minimuma*.

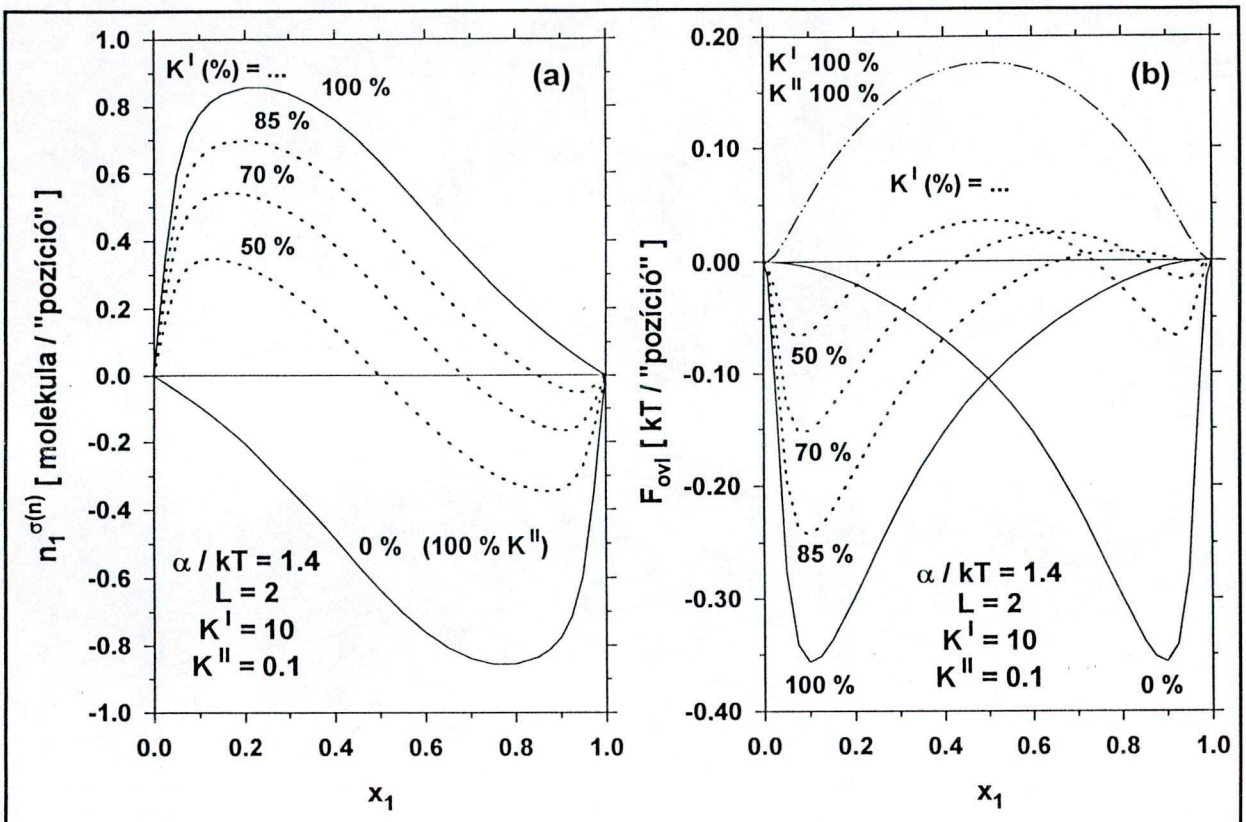


8.6a-b ábra: Egymással szemben álló, egyforma, de heterogén, statisztikusan elhelyezkedő "poláros" és "apoláros" foltokból álló felületek esete, egymástól távol (a), ill. csak két kontakt szubréteg által elválasztva (b).

Azonban a diszperz rendszerek stabilitását gyakran a Hamaker-típusú diszperziós kölcsönhatás (vonzás) határozza meg, melynek mértéke gyorsan nő a

felületek közötti távolság csökkenésével. Tehát önmagában nem mindig elégséges magyarázat a stabilitásra, hogy az azeotrópos pontban nincs diffúzréteg-átfedésből adódó vonzás, ha egyébként a felületek közeledésének nincs különösebb akadálya. Érdemes megvizsgálni, hogy mi a helyzet kifejezetten *kis távolságban*, mondjuk akkor, amikor csak két kontakt réteg választja el a két felületet. Ez az eset látható a (8.6b) ábrán. Tegyük föl, hogy a poláros és apoláros foltok eloszlása véletlenszerű. Ekkor, ha a poláros csoportok részaránya Θ, az apolárosoké pedig $(1-\Theta)$, akkor a poláros-poláros kölcsönhatások súlya Θ^2, az apoláros-apoláros kölcsönhatásoké $(1-\Theta)^2$, a poláros-apoláros kölcsönhatások súlya pedig $2\Theta(1-\Theta)$. Ilyen kis távolságban élhetünk azzal a közelítéssel, hogy eltekintünk a szubrétegeken belüli szomszédos foltok laterális kölcsönhatásaitól, és az átfedési potenciált egyszerűen a megfelelő homogén felületek közötti átfedési potenciálok fenti súlyok szerinti *összegzésével* állítjuk elő. Ennek eredménye látható a (8.7a-b) ábrákon. A modell az adszorpciós azeotróp környékén taszítási potenciált jósol, mely taszítási potenciál maximumának helye követi az adszorpciós azeotrópos összetétel elmozdulását, a kísérleti tapasztalattal összhangban. A taszítás akkor a legnagyobb, ha az azeotrópos összetétel középütt van, tehát ha a felületen a poláros és apoláros foltok kb. 50-50%-ban vannak jelen. Az azeotrópos ponttól távol, az összetétel-tartomány szélein vonzó átfedési potenciált jósol a modell.

Tehát az azeotrópos pontban, egymáshoz közeli felületeknél jelentős *taszítás* várható. Kérdés, hogy ez a taszító potenciál milyen gyorsan cseng le. Feltehetően gyorsabban, mint azt a homogén, de ellentétes adszorpciós karakterű felületek között tapasztaltuk. Éppen ezért vélhetően igen fontos a taszítási potenciál lecsengési sebessége és ezen keresztül a diszperz rendszer stabilitása szempontjából a "poláros" és "apoláros" foltok *közepes mérete*. Minél nagyobbak ezek a foltok, annál több szubrétegen át éreztetik hatásukat, vagyis annál stabilabb a rendszer az azeotrópos összetétel környékén.



8.7a-b ábra: Heterogén felületek esete, reális elegyben, szételegyedéstől távol. Eredő többletizotermák szabad felületeken, a "poláros" felületrészek különböző részarányai mellett (a). Eredő átfedési potenciál függvények két molekularéteg ($L=2$) távolságban, a "poláros" felületrészek különböző részarányai mellett (b).

8.5. Az átfedési potenciál és a Hamaker kölcsönhatások viszonya

Az Olvasóban joggal merülhet fel a kérdés a fentiek után, hogy miként viszonyulnak egymáshoz a folyadékban diszpergált részecskék közötti Hamaker típusú diszperziós- és a rácsmodell alapján becsült átfedési potenciálok értékei. A kérdés részletes taglalása igen hosszadalmas lenne, itt csak egy gyors próbaszámolásra van lehetőség. Az összefüggéseket, alapegyenleteket és más részleteket illetően hadd utaljak csupán a szakirodalomra [102-104].

Tegyük fel, hogy a közeg Hamaker-állandója 6E-20 J, a szilárd felületé 15E-20 J, az effektív Hamaker állandó így kb. 2E-20 J. Ez 298 K hőmérsékleten

mintegy 4.9 kT értéknek felel meg. Legyen mindkét komponens sűrűsége 1 g/cm^3, moláris tömegük 100 g/mol, molekuláik gömb alakúak, FCC illeszkedésűek. A molekuláris felületigény ekkor 0.33 nm^2, a monoréteg-vastagság pedig 0.504 nm. Számoljunk végtelen kiterjedésű, végtelen vastagságú szilárd felületekkel, ekkor a Hamaker (vonzási) potenciál egy "pozíció" keresztmetszeten, egy monorétegnyi felület-felület távolság mellett -0.169 kT, mely a felületeket elválasztó monorétegek számának (L) négyzetével fordított arányban csökken. Ez $x_1=0.5$ tömbfázis-összetételnél, szételegyedéstől távol álló, reális elegyben ($\alpha/kT=1.4$) azt jelenti, hogy az átfedési potenciál abszolút értéke *3-4 molekularétegnyi* felület-felület távolság esetén lesz egyenlő a Hamaker potenciál abszolút értékével. E távolság alatt az átfedési potenciál, felette pedig a Hamaker potenciál dominál. Szételegyedéshez közel álló elegyben ($\alpha/kT=1.95$) viszont *11-13 molekularétegnyi* (!) felület-felület távolság adódik eredményként. Az effektus tehát igen erősen függ a biner elegy *szételegyedési hajlamától.*

9. AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

1) Az S/L határfelületi adszorpció vizsgálatakor kulcsfontosságú feladat a többletizotermák kellő pontosságú meghatározása, mert néhány százaléknál nagyobb kísérleti hiba az izotermák analízise során levont következtetéseket jelentősen befolyásolhatja. Megkíséreltem az interferometriás valamint a sűrűségmérésen alapuló módszer pontosságát javítani. A sűrűségméréses eljárásnál mindenekelőtt a kalibrációs görbe meredekségét kell pontosan ismernünk. Az eddig alkalmazott polinomillesztésről kimutattam, hogy a sűrűségfüggvény gyakorta sajátos alakja miatt pontos illesztés polinommal nem lehetséges, mert a jól ismert "behullámosodás" következtében a kiértékelés pontossága szempontjából mérvadó első derivált értéke bizonytalan, ami jelentős járulékos hibát okoz. Sokkal jobb eredményt értem el *harmadfokú spline-ok* használatával, egy optimális, *változó sűrűségű pontelosztás* révén. A spline-ról az egyensúlyi tömbfázis koncentrációját a mért sűrűség ismeretében közvetlenül keressük vissza. Ezt az elvet használtam az interferometriás kiértékelésnél is.

2) A hagyományos interferometriás méréseknél kísérleti úton meghatározott ún. kalibrációs függvény használatos, amely megadja, hogy 1% tömegtört-változás 1 cm küvettahossznál mekkora interferométer-skálarészt eredményez. Ez a módszer jelentős elvi és kísérleti hibával terhelt. Kimutattam, hogy eme függvény helyett a törésmutató vs. tömegtört függvény is használható, ugyancsak harmadfokú spline-nal illesztve. Megvizsgáltam, hogy mikor és mekkora hiba árán lehet kiszámítani az elegy sűrűségéből annak törésmutatóját a *Lorentz & Lorenz egyenlet* segítségével. Megállapítottam, hogy hidrogénhidakat létesítő komponensek elegyeiben a közelítés nem elég pontos. A cserélhető prizmás Zeiss merülő refraktométer ±0.02 K pontosságú termosztálásával és a párolgási hiba csökkentésével elértem, hogy a törésmutató-mérés várható hibája 10^{-5} *értékre* redukálódjék, mely pontosság kalibrációs célokra elegendő.

Kimutattam, hogy a Zeiss interferométeren leolvasható skálarész nemlineáris függvénye a törésmutató-különbség és a küvettahossz szorzatának. Megállapítottam, hogy a kalibrálás céljára jól használhatók a *m-xilol/p-xilol elegyek.* Törésmutató-különbségük optimális, optikai diszperziójuk csaknem azonos, így igen nagy skálarészek is biztonsággal leolvashatók. Járulékos előny a viszonylag magas és egymáshoz közelálló forráspontjaik következtében tapasztalható csekély párolgási hiba, valamint a levegő vízgőztartalmával szembeni relatív érzéketlenség.

Az interferometriás mérés egyik legnehezebb problémája az ún. küvetta-zéró korrekció pontos kivitelezése. Kimutattam, hogy az effektus *lineáris függvénye* a törésmutatónak, valamint azt, hogy a két oldalon található folyadék törésmutatójának *számtani közepével* kell a korrekciót elvégezni.

3) Az adszorpciós többletizoterma mellett kitüntetett jelentőségű a belőle a Gibbs-egyenlet szerinti integrálással kapott $\Delta_{21}G$ *vs.* x_1 adszorpciós (cserélődési) szabadentalpia-függvény. Kimutattam, hogy az integrálás mikéntje messze nem közömbös, a korlátozott számú mérési pontban rejlő információt ismét harmadfokú spline-ok alkalmazásával sikerült a legpontosabban kihozni. Rácsmodellel generált tesztizotermán vizsgáltam a speciális polinomokkal ill. négy különböző peremfeltétel alkalmazásával a harmadfokú spline-okkal történő illesztés jóságát. Megállapítottam, hogy erre a célra a polinomillesztés alkalmatlan, a spline sokkal jobban követi a görbét, de a körülményektől függ, hogy melyik peremfeltétel alkalmazása optimális. Az itt megfogalmazott szabályokat más illesztéseknél is felhasználtam.

4) Számítási módszert dolgoztam ki a biner elegyből történő multimolekulás adszorpció követésére az $n_1^{\sigma(n)}$ *vs.* x_1 többletizoterma- valamint a $\Delta_{21}G$ *vs.* x_1 adszorpciós cserélődési szabadentalpia-függvény felhasználásával. Az eljárás során az ún. *atermális párhuzamos réteg modell* egyenletei alapján iteratív úton kiszámítjuk a homogén sík felülettel érintkező (kontakt) molekularéteg $x_{1,1}^s$ összetételét, abból a kontakt réteghez rendelhető $n_{1,1}^{\sigma(n)}$ többletmennyiséget, majd a teljes többlet és a kontakt többlet hányadosa gyanánt az L_{equ} ún. ekvivalens

rétegszámot, végül a monomolekulás rétegvastagsággal történő szorzás után a t_{equ} ún.ekvivalens rétegvastagságot. A módszert előzetesen az adszorpciós térkitöltő modell szerint generált szintetikus izotermákon teszteltem, hogy ellenőrizzem: visszaadja-e az eredeti, önkényesen generált, különféle t_{equ} *vs.* x_1 rétegvastagság-függvényeket, mennyire érzékeny a molekulaméretek különbözőségére ill az egyensúlyi állandó változására. Az atermális párhuzamos réteg modellre alapozott rétegvastagság-számítási eljárást néhány olyan kísérleti rendszeren is teszteltem, amelynél rendelkezésre állnak a rétegvastagsággal kapcsolatba hozható kísérleti adatok. Közel atermális biner elegy gyanánt a benzol/n-heptán rendszert választottam.

Jó közelítéssel sík felületű adszorbensen (Aerosil R-972) a benzol moltörtjével növekvő ekvivalens rétegvastagság-függvényt kaptam. Ez összhangban van mind a Rusanov-féle termodinamikai konzisztencia-kritériummal, mind ugyanezen rendszer reológiai viselkedésével.

Második adszorbensként az ebben az elegyben duzzadó és lépcsős többletizotermát produkáló dodecil-ammónium-vermikulitot választottam. A röntgendiffrakciós adatokból kiszámítottam az adszorpciós réteg vastagságát, mely jó egyezést mutatott a többletizotermából számított ekvivalens rétegvastagsággal, továbbá együtt fut az R-972 adszorbens rétegvastagság-függvényével.

Harmadik adszorbensként az alumínium-oxiddal pillérezett montmorillonitot vizsgáltam, ahol röntgendiffrakciós adatok alapján a bázislap távolságból számítható interlamelláris hézag nagysága. A többletizotermából számított rétegvastagság-függvény a teljes koncentráció-tartományban jó közelítéssel visszadta a várt monomolekulás rétegvastagságot.

5) A biner elegyek és szilárd felület érintkezésekor képződő multimolekulás adszorpciós rétegek struktúrájának és termodinamikájának értelmezéséhez szükség van egy olyan modellre, amely a legtöbb szakember számára elfogadható kompromisszumot jelent az igényesség és az érthetőség között. A szakirodalomban

fellelhető adatok alapján a rácsmodell Bragg-Williams-közelítést a "közvetlen szomszéd"-közelítéssel kombináló változatát tartottam erre legalkalmasabbnak. Kidolgoztam egy statisztikus mechanikai fogalmakat teljesen mellőző, kizárólag ismert termodinamikai összefüggéseket és egyszerű valószínűségszámítási egyenleteket használó levezetést és formularendszert. Az eredetileg 5 kiindulási paramétert 2 paraméterre redukáltam: a jól ismert α/kT kölcsönhatási paraméterre valamint az ugyancsak jól ismert K adszorpciós egyensúlyi állandóra. A termodinamikai függvényeket a *szubrétegek szerint particionáltam.*

Kimutattam, hogy a szubrétegek termodinamikai viselkedése csak akkor írható le a tömbfázisra vonatkozó megfelelő egyenletekkel, ha a belső energiából elkülönítünk "*gradiens belső energia*" tagokat, melyek különböző összetételű rétegek érintkezésekor lépnek fel, a moltörtkülönbségek *négyzetével* arányosak, és növelik a rendszer belső energiáját. Az összes gradiens belső energia minimalizálása a rendszert a tömbfázis irányában ellaposodó koncentrációprofil kialakítására sarkallja. Ezt a tényt az empirikus Ostwald-Buzágh féle "kontinuitási elv" kvantitatív megfogalmazásaként is felfoghatjuk.

6) Feltérképeztem azt a háromdimenziós paraméterteret, melynek független változói az α/kT kölcsönhatási paraméter, a K egyensúlyi állandó és az x_1 tömbfázis-összetétel. Kiszámítottam az adszorpciós többlet,az ekvivalens rétegvastagság, az adszorpciós belső energia (hő), az adszorpciós entrópia valamint az adszorpciós szabadenergia ezen paraméterektől való függését. Néhány jellegzetes esetben megvizsgáltam a koncentráció és a termodinamikai paraméterek változását a felülettől mért távolság függvényében. A tökéletes biner elegyből kiindulva fokozatosan növekvő α/kT értékekkel számoltam a korlátlan elegyedés határáig.

A korlátlan elegyedés zónájában az ekvivalens rétegszám maximuma $x_1 \approx 0.5$ környékén található, kevéssé függ a felülettől, azaz az egyensúlyi állandótól. Az adszorpciós belső energia (hő) függvény az adszorpció multimolekulás jellegének erősödésével egyre inkább eltér a tökéletes elegyben mutatott telítési jellegtől,

visszahajló alakú, a maximális meredekség helye, azaz az inflexiós pont nagyjából egybeesik a rétegvastagság maximumhelyével. Ugyancsak inflexiós ponttal bír az adszorpciós szabadenergia függvény is, de ennek meredeksége minimális a rétegvastagság maximumánál. Az effektus az adszorpciós hő függvénynél a legkifejezettebb, ami felhívja a figyelmet a multimolekulás adszorpció *kalorimetrikus* követésének különös jelentőségére. Az adszorpciós entrópia függvény lefutásában egy feltűnő "váll" jelzi a multimolekulás adszorpció jelenlétét. A koncentráció a felülettől távolodva közel exponenciális függvény szerint cseng le.

Aszimptotikusan növekvő vastagságú adszorpciós réteg lép fel a szételegyedési zóna határához közeledve ($\alpha/kT \to 2$). Ennek dacára az adszorpciós szabadenergia szinte teljes egészében a kontakt szubrétegben koncentrálódik a rétegvastagság maximumánál, mert a könnyen perturbálható összetételű elegyben a perturbációt kísérő entrópia-csökkenés és az exoterm hőeffektus egymást nagymértékben kompenzálja.

7) Az adszorpciós réteg termodinamikai jellemzése céljából célszerűnek láttam a gradiens belső energiával szembeállítani a *perturbációs szabadenergiának* elnevezett mennyiséget. Az adszorpciós réteg struktúrájának szemléletessé tétele céljából a koncentrációprofillal együtt ábrázoltam a szubrétegeken belüli perturbációs szabadenergia- és a szubrétegek közötti gradiens belső energia tagokat. *Egyedülálló felület esetén* ezek a tagok harmonikusan illeszkednek egymáshoz, mintha *egyetlen burkológörbe* írná le mindkettőt. A függvény alakja szempontjából a perturbációs energia koncentráció-kitéréstől való függése a meghatározó. Minél nagyobb a perturbációs energia az adott koncentrációnál, annál nagyobb a gradiens-energia is az adott helyen, azaz annál nagyobb a koncentráció-gradiens. Kis perturbáció esetén a koncentráció *mértani sorozat szerint* cseng le. Mértani sorozat szerint csengenek le az említett energiatagok is, csak (a koncentrációtól való négyzetes függésüknek megfelelően) kétszer olyan gyorsan.

8) Megvizsgáltam, hogy milyen változások következnek be a multimolekulás

adszorpciós réteg szerkezetében és termodinamikai tulajdonságaiban, ha azonos ill. ellentétes adszorpciós karakterű felületeket közelítünk egymáshoz. Az adszorpciós rétegek átfedése következtében fellépő ún. átfedési potenciál azonos karakterű felületek között vonzó-, ellentétes karakterű felületek között taszító jellegű. A vonzás maximumhelye a preferáltan adszorbeálódó komponens aránylag kis moltörtjénél található, míg a taszításé közepes moltörtnél. Az átfedési potenciál a felületeket elválasztó szubrétegek számával a kis perturbációk tartományában mértani haladvány szerint változik, vagyis féllogaritmikus ábrázolásban egyenest kapunk. Az egyenes meredeksége szoros kapcsolatban áll az ekvivalens rétegszámmal. Minél vastagabb az adszorpciós réteg, annál nagyobb a kérdéses erők hatótávolsága. Kis távolságban az átfedési potenciál dominál, azonban egy bizonyos távolságon túl az exponenciálisnál kisebb sebességgel csökkenő Hamaker-potenciálok válnak uralkodóvá.

9) Két szembenálló felület esetén a perturbációs- és gradiens energia tagok *harmonikus illeszkedése megszűnik*, nem ugyanaz a burkológörbe írja le őket. Az eltérés a folyadékréteg közepén a legnagyobb. Azonos adszorpciós karakterű felületek esetén itt a gradiens energia tag, ellentétes karakterű felületek esetén a perturbációs energia tag vesz fel minimális vagy zérus értéket.

10) A heterogén felületek között fellépő átfedési potenciálok viselkedését egymástól 2 molekularéteg távolságban elhelyezkedő, ellentétes adszorpciós karakterű foltokkal statisztikus eloszlásban, különböző részarányokban borított felületek révén tanulmányoztam. Megállapítottam, hogy ilyenkor a rendszer S-alakú (IV-es típusú), azeotrópos ponttal bíró többletizotermát produkál. Az átfedési potenciál függvény az azeotrópos pont környezetében taszítást, a koncentrációtartomány két szélén vonzást jelez. Ez megmagyarázhatja azt a kísérleti tapasztalatot, hogy diszperz rendszerek stabilitásmaximuma az azeotrópos pont közelében van.

10. ÖSSZEFOGLALÁS

A Bevezetésben 5 fő célt tűztem ki a jelen disszertáció keretében megoldandó feladatként. Nem az én dolgom, hogy megítéljem, mennyire lényegesek ezek a célok a szakterület fejlődése szempontjából, ill. mennyire sikerült megközelíteni őket, viszont sokat tanultam e munka során. Meglepő volt tapasztalnom, hogy milyen könnyű elrontani a fáradságos kísérleti munkával meghatározott primer mérési eredményeket egy rosszul megválasztott kiértékelési módszerrel. Úgy szokás tekinteni a hangosan reklámozott táblázatkezelő programok sokadik verzióinak illesztő eljárásaira, mint a tökéletesség megtestesítőire. Ezekről szerencsére eleve tudtam, hogy céljaimra alkalmatlanok, de hogy a speciális polinomokról is ez derül ki, arra nem számítottam. A spline-okat mindenki ismeri a különféle rajzoló programokból, de sietve jegyzem meg, hogy sajnos *ezek* a spline-ok nem *azok* a spline-ok, és a méregdrága tudományos rajzolóprogram spline-illesztő rutinja súlyos hibát tartalmaz. Sok még a tennivaló ezen a téren. Elgondolkodtató az is, hogy míg a közleményekben fontosnak tartjuk a készülékek típusának és a vegyszerek gyártóinak pontos megadását, addig a kiértékelés módjáról nem vagy alig esik szó.

Az atermális párhuzamos réteg modell révén végzett adszorpciós rétegvastagság-számítás során kiderült az elegyedési hőt alig mutató benzol / n-heptán elegyről, hogy a tiszta benzolt jelentő összetétel felé közeledve növekszik az ekvivalens rétegvastagság, és durván 3 molekularéteg alakul ki a felületen. Így egyszerre sikerült kimutatni tiszta komponensben fellépő, minden valószínűség szerint strukturális rendeződésen alapuló, tágabb értelemben multimolekulás adszorpciós réteget, és azt, hogy a strukturálódás kizárja a másik komponenst a strukturálódott tartományból, vagyis nyomot hagy a többletizotermán. A két elvileg különböző folyamat - strukturálódás és feldúsulás - tehát nem független egymástól.

A rácsmodellel végzett számítások során beigazolódott, hogy az adszorpciós szabadenergia (szabadentalpia) valóban nagyrészt a kontakt molekularéteghez

rendelhető. Ez a hagyományos szemlélet alapján sem meglepő, de az igen, hogy ez az állítás épp a vastag adszorpciós rétegekre érvényes leginkább, a vastag diffúz rétegek kontakt szubréteg feletti részének adszorpciós szabadenergia-tartalma minimális. Érdekes az adszorpciós hő függvény hirtelen visszahajló formája is vastag rétegeknél, és rávilágít a kalorimetriás vizsgálatok különös jelentőségére a multimolekulás adszorpció tanulmányozása során.

Kolloidikai szemszögből talán a felületek közötti, egymást átfedő adszorpciós rétegek kölcsönhatásának vizsgálata a legizgalmasabb. Míg a Hamaker-típusú kölcsönhatások széles körben ismertek és használatosak a diszperz rendszerek stabilitásának elméletében, addig az átfedési potenciálok nem. Kiderült, hogy a szételegyedéshez közeli biner elegyekben ez utóbbiak abszolút értéke messze meghaladhatja a Hamaker potenciálokét. Még érdekesebb, hogy heterogén felületek között az adszorpciós azeotrópos összetételnél taszító potenciált jósol a modell.

Az elméleti számítások eredményeinek kísérleti ellenőrzését megnehezíti, hogy igazán nagy effektus csak szételegyedéshez közeli biner elegyben várható, ilyenek ismertek ugyan (pl. etanol / ciklohexán), de a komponensek tulajdonságai nem elégítik ki a rácsmodell kívánalmait, és lehetséges kölcsönhatásaik köre túl tág. Elméletileg ígéretes rendszer lenne pl. a CBr_4 vagy CI_4 mint polárosabb- és a $C(CH_3)_4$ mint apolárosabb komponens elegye. Azonban légköri nyomáson az egyik már forr, amikor a másik még meg sem olvadt. Túlnyomás alatt dolgozni ma már technikailag lehetséges, de talán létezik szerencsésebb tulajdonságokkal rendelkező vegyületpár is. A probléma megoldásának elméleti-didaktikai jelentősége igen nagy, mert csak ezután lehet továbblépni a különböző méretű, nem gömb alakú ill. aszimmetrikus polaritású molekulák elegyei felé.

Végül hadd említsem röviden azt, ami kimaradt ebből a disszertációból: a *korlátozottan* elegyedő biner rendszerek S/L, G/L és L/L határfelületein kialakuló multimolekulás adszorpciós rétegek szerkezetének és termodinamikájának problémakörét. Mint láthatja az Olvasó, van még tennivaló bőven.

11. IRODALOMJEGYZÉK

[1] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)

[2] Everett, D. H., *Langmuir*, **6**, 1729 (1990)

[3] Aranovich, G. L., *J. Colloid Interface Sci.* **141**, 30-43 (1991)

[4] Tóth, J., *J. Colloid Interface Sci.* **163**, 299-302 (1994)

[5] Tóth, J., *Adv. Colloid Interface Sci.* **55**, 1-239 (1995)

[6] Tóth, J., *J. Colloid Interface Sci.* **185**, 228-235 (1997)

[7] Tóth, J., Berger, F., Dékány, I., *J. Colloid Interface Sci.*, accepted for pub.

[8] Tóth, J., Berger, F., Dékány, I., *J. Colloid Interface Sci.*, accepted for pub.

[9] Harkins, W. D. and Jura, G., *J. Chem. Phys.* **11**, 431-432 (1943)

[10] Halsey, G., *J. Chem. Phys.* **16**, 931-932 (1948)

[11] Derjaguin, B. V., *Acta Phys. Chem. USSR*, **12**, 181 (1940)

[12] Frenkel, J., *Kinetic Theory of Liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1946.)

[13] Hill, T. L., *J. Chem. Phys.* **17**, 590; 668 (1949)

[14] McMillan, W. G., Teller, E., *J. Chem. Phys.* **19**, 25 (1951)

[15] Redhead, P. A., *Langmuir* **12**, 763-767 (1996)

[16] Gregg, S. J., Sing, K. S., *Surface and Colloid Sci.*, Vol. 9. (Ed. Matijević, E., Wiley, London, 1976.) P. 231-359.

[17] Cerofolini, G. F., Meda, L., *J. Coll. Interface Sci.*, **202**, 104-123 (1998)

[18] Machula, G., Dékány, I., *Colloids and Surfaces A*, **61**, 331-348 (1991)

[19] Machula, G., Dékány, I., Nagy, L. Gy., *Colloids and Surfaces A*, **71**, 219-231 (1991)

[20] Király, Z., Túri, L., Dékány, I., Bean, K., Vincent, B., *Colloid and Polymer Sci.*, **274**, 779-789 (1996)

[21] Vold, M. J., *J. Colloid Sci.* **16**, 1-16 (1961)

[22] Kipling, J. J., *Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes* (Acad. Press, London, 1965)

[23] Everett, D. H., *Trans. Faraday Soc.* **60**, 1803 (1964)

[24] Schay, G., Nagy, L. Gy., *Periodica Polytechnica* **4**, 45 (1960)

[25] Schay, G., *Surface and Colloid Science*, Vol. 2., 155-211 (Ed.: E. Matijević, Wiley, London, 1969)

[26] Vincent, B., *J. Colloid Interface Sci.* **112**, 270-278 (1973)

[27] Rudziński, W., Ościk, J., Dąbrowski, A., *Chem. Phys. Letters* **20**, 444-447 (1973)

[28] Schay, G., *Surface Area Determination*, Proc. Int. Symp. 1969. P. 273 (Ed.: Everett, D. H., Butterworths, London 1970)

[29] Everett, D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2478 (1965)

[30] Billett, D. H., Everett, D. H., Wright, E. E. H., Proc. Chem. Soc., 216 (1964)

[31] Everett, D. H., *Pure & Applied Chem.*, **53**, 2181-2198 (1981)

[32] Everett, D. H.: in *Colloid Science*, Vol. 3., p. 66. Chem. Soc., London 1979.

[33] Everett, D. H., *Progr. colloid Polym. Sci.*, **65**, 103 (1978)

[34] Dąbrowski, A., Jaroniec, M., *J. Colloid Interface Sci.*, 77, 571 (1980)

[35] Dąbrowski, A., *Monatshefte f. Chemie*, **114**, 875 (1983)

[36] Dąbrowski, A., *Monatshefte f. Chemie*, 117 (1986) 139.

[37] Schay, G., *Pure & Applied Chem.*, **48**, 393-400 (1976)

[38] Schay, G., Nagy, L. Gy., Szekrényesy, T., *Periodica Polytechnica* **6**, 91-111 (1962)

[39] Larionov, O. G., Myers, A. L., *Chem. Eng. Sci.* **26**, 1025-1030 (1971)

[40] Suri, S. K., Ramakrishna, V., *J. Phys. Chem.* **72**, 3073-3079 (1968)

[41] Wright, E. H. M., *Trans. Faraday Soc.* **63**, 3026-3038 (1967)

[42] Everett, D. H., in *Adsorption from solution and gas adsorption*, (Eds. Rouquerol, J. and Sing, K. S. W.) Elsevier, Amsterdam, 1982. P. 1-20.

[43] Kiselev, A. V., Pavlova, L. F., *Izvestia Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim.*, 18-27 (1965)

[44] Zhukovitskii, A. A., *Zhur. Fiz. Khim.* **18**, 214-233 (1944)

[45] Everett, D. H., in *Colloidal Dispersions*, *Spec. Pub. Royal Soc. Chem.* **43**, 71-97 (1982)

[46] Rusanov, A. I., *Phase Equilibrium and Surface Phenomena* (Chimia, Leningrad, 1967.)

[47] Rusanov, A. I., in: *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 4, 57-114 (Academic Press, London, 1971)

[48] Rusanov, A. I., *Thermodynamics of Surface Phenomena*, p. 92 (Univ. Press, Leningrad, 1960) (in Russian)

[49] Tóth, J., *Acta Chim. Hung.*, **63**, 67-85 (1970)

[50] Tóth, J., *Acta Chim. Hung.*, **63**, 179-192 (1970)

[51] Tóth, J., *J. Coll. Interface Sci.*, **46**, 38-45 (1973)

[52] Brown, Ch. E., Everett, D. H., Morgan, Ch. J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 883-892 (1975)

[53] Ościk, J., Goworek, K., Kusak, R., *J. Coll. Interface Sci.*, **84**, 308-312 (1981)

[54] Jarionec, M., Dąbrowski, A., Tóth, J., *Chem. Eng. Sci.* **39**, 65-70 (1984)

[55] Dąbrowski, A., Jarionec, M., Tóth, J., *J. Coll. Interface Sci.*, **94**, 573-576 (1983)

[56] Ash, S. G., Findenegg, G. H., *Spec. Discuss. Faraday Soc.* **1**, 105-117 (1970)

[57] Findenegg, G. H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**, 1069-1078 (1973)

[58] Dąbrowski, A., Jarionec, M., Ościk, J., *Surface and Colloid Science*, Vol. 14. P. 83. (Ed.: E. Matijević, Plenum Press, New York, 1987)

[59] Dékány, I., Szántó, F., Weiss, A., Nagy, L. Gy., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89**, 62-67 (1985)

[60] Dékány, I., Szántó, F., Weiss, A., Lagaly, G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 427-431 (1986)

[61] Dékány, I., Szántó, F., Weiss, A., Lagaly, G., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 422-427 (1986)

[62] Rushbrook, G. S., *Introduction to Statistical Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 1949)

[63] Guggenheim, E.A., *Mixtures* (Oxford University Press, Oxford, 1952)

[64] Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A., Everett, D. H., *Surface Tension and Adsorption*, (Longmans, London, 1966.) P. 172.

[65] Prigogine, I., Maréchal, J., *J. Coll. Sci.*, **7**, 122 (1952)

[66] Sardéa-Marhot, L., *Bull. Ac. Poly. Belg.*, **40**, 1120 (1954).

[67] Ono, S., *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, **10**, 195-204 (1947)

[68] Ono, S., *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, **12**, 1-8 (1950)

[69] Ono, S., *J. Phys. Soc Japan*, **5**, 232-237 (1950)

[70] Ono, S., Kondo, S., in *Handbuch der Physik*, (Ed. S. Flügge) Vol. 10, 267-270 (Springer, Berlin, 1960)

[71] Ono, S., Kondo, S., *Molecular Theory of Surface Tension*, (Springer, Berlin, 1960)

[72] Lane, J. E., Johnson, C. H. J., *Austral. J. Chem.* **20**, 611-621 (1967)

[73] Altenberger, A. R., Stecki, J., *Chem. Phys. Letters* **5**, 29-33 (1970)

[74] Dąbrowski, A., Jarionec, M., Garbacz, K. J., *Thin Solid Films* **103**, 399-415 (1983)

[75] Aranovich, G. L., Donohue, M. D., *J. Coll. Interface Sci.*, **178**, 204-208 (1996)

[76] Aranovich, G. L., Donohue, M. D., *J. Coll. Interface Sci.*, **189**, 101 (1997)

[77] Aranovich, G. L., Donohue, M. D., *J. Coll. Interface Sci.*, **200**, 273-290 (1998)

[78] Barker, J. A., *Proc. R. Soc.* A, **216**, 45 (1953)

[79] Lane, J. E., *Austral. J. Chem.* **21**, 827-851 (1968)

[80] Lane, J. E., in *Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface*, (Ed. Parfitt, G. D., and Rochester, C. H.) Chap. 2. (Academic Press, London, 1983)

[81] Nicholson, D., and Parsonage, N. G., *Computer simulation and the statistical*

mechanics of adsorption (Academic Press, London, 1982)

[82] Everett, D. H., *Pure & Applied Chem.*, **58**, 967-984 (1986)

[83] Redlich, O., Kister, A. T., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 341 (1948).

[84] Hála, E., Pick, J., Fried, V., Vilím, O.: *Gőz-folyadék egyensúlyok* (Műszaki, Bp., 1965)

[85] Király, Z., Dékány, I., *Colloids and Surfaces* **34** , 1-11 (1988/89)

[86] Wisniak, J., Tamir, A., *Mixing and excess thermodynamic properties* (Elsevier, Amsterdam, 1978)

[87] Wichterle, I., Linek, J., Hála, E., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Bibliography & Supplement I-III* (Elsevier, Amsterdam, 1973)

[88] De Boor, C., *A practical Guide to Splines* (Springer, New York, 1978)

[89] Forsythe, G. E., Malcolm, M. A., Moler, C. B., *Computer Methods for Mathematical Computations* (NJ: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1977) §§4.4-4.5

[90] Stoer, J., Bulirsch, R., *Inntroduction to Numerical Analysis* (Springer, New York, 1980) §2.4

[91] Ralston, A., Rabinowitz, P., *A first Course in Numerical Analysis*, 2nd ed. (McGraw-Hill, New York, 1978) §3.8

[92] Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. Gy., Schay, G., *J. Colloid Interface Sci.*, **93**, 151 (1983)

[93] Dékány, I., Nagy, L. Gy., Schay, G., *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 197-200 (1978)

[94] Mc.Clellan, A. L., Harnsberger, H. F., *J. Coll. Int. Sci.*, **23**, 577 (1967)

[95] Scatchard, G., Ticknor, L. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3724 (1952)

[96] Everett, D. H., Findenegg, G. H., *Nature*, **223**, 52 (1969)

[97] Findenegg, G. H., *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 249 (1971)

[98] Rudzinski, S. W., Partyka, S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **77**, 2577 (1981)

[99] Rudzinski, S. W., Zajac, J., Dékány, I., Szántó, F., *J. Colloid Interface Sci.*,

112, 473 (1986)

[100] Berger, F., Dékány, I., *Colloid and Polymer Sci.*, **275**, 876-882 (1997)

[101] Berger, F., Dékány, I., *Colloids and Surfaces A*, **141**, 319-325 (1998)

[102] Csapó, K., Kálmán, K., *Elegyek és oldatok Hamaker-állandóinak számolása*, szakdolgozat, JATE, Kolloidkémiai Tanszék, Szeged, 1995.

[103] Vincent, B., *J. Colloid and Int. Science*, **42**, 270-285 (1973)

[104] Lyklema, J., *Foundamentals of Interface and Coll. Sci.*, Vol. 1 (Academic Press, London, 1991)

Multimolekulás adszorpciós rétegek szerkezete, termodinamikája és szerepe a kolloid stabilitásban

Kulcsszavak: multimolekulás adszorpciós réteg, adszorpciós rétegvastagság, biner elegy, adszorpciós hő, adszorpciós szabadenergia, többletizoterma integrálása, kolloid stabilitás

A disszertáció tárgya a korlátlanul elegyedő nemelektrolit biner folyadékok határfelületén kialakuló multimolekulás adszorpciós rétegek szerkezetének és termodinamikai jellemzőinek vizsgálata, továbbá az egymással szembenálló felületek között, az adszorpciós rétegek átfedése következtében kialakuló átfedési potenciál tanulmányozása.

Javítottam az adszorpciós többletek interferometriás, refraktometriás és sűrűségméréses meghatározásának pontosságán, úgy, hogy a kalibrációs görbére nem polinomot, hanem harmadfokú spline-t illesztettem. Javítottam az interferometriás mérés során igen fontos ún. "követta zéró" korrekció pontosságán. Kimutattam, hogy az interferométer kalibrációjára jól használhatók a meta- és para-xilolok valamint elegyeik.

Egyszerű és univerzális numerikus eljárást dolgoztam ki a többletizotermák Gibbs egyenlet szerinti integrálására. Kimutattam, hogy még speciális polinomok is alkalmatlanok az izoterma pontjainak illesztésére, de itt is jó eredményt értem el harmadfokú spline-ok használatával.

Az atermális párhuzamos réteg modell alapegyenleteiből kiindulva eljárást dolgoztam ki az adszorpciós réteg ekvivalens vastagságát a tömbfázis koncentrációjának függvényében leíró függvény kiszámítására, a többletizotermából és az aktivitási függvényekből kiindulva. Összehasonlító modellszámításokkal és megfelelő kísérleti rendszereken bizonyítottam az eljárás használhatóságát.

Számításokat végeztem a rácsmodell segítségével. 12-es koordinációs számot használtam, a Bragg-Williams közelítést a legközelebbi szomszéd közelítéssel kombináltam. Kimutattam, hogy az adszorpciós szabadenergia nagyrészt az első molekularéteghez rendelhető.

Megállapítottam, hogy hasonló adszorpciós karakterű felületek között az átfedési potenciál vonzást, ellentétes adszorpciós karakterű felületek között taszítást jelez. Az átfedési potenciál exponenciálisan csökken a távolsággal, és elsősorban szételegyedéshez közel álló elegyekben jelentős. Kimutattam, hogy ellentétes adszorpciós karakterű foltokból mozaikszerűen felépülő heterogén felületek között az adszorpciós azeotrópos összetétel környékén taszítás lép fel.

Structure and Thermodynamics of Multimolecular Adsorption Layers and their Role in Colloid Stability

Keywords: multimolecular adsorption layer, adsorption layer thickness, binary mixture, heat of adsorption, free energy of adsorption, integration of excess isotherm, colloid stability

The goals of the dissertation were to investigate the structure and thermodynamic properties of multimolecular adsorption layers at interfaces of miscible binary nonelectrolytes, and studying the overlap potential arising between surfaces due to the overlap of their adsorption layers.

The accuracy of the experimental determination of excess isotherms by differential interferometry, refractometry and densitometry has been improved by fitting the appropriate calibration curves with cubic splines instead of the traditional polinomials. The correctness of the so called "cuvette zero correction" in the differential interferometry has also been improved. It has been proven that the meta- and para-xylenes and their mixtures are very useful for calibration of the interferometer.

A simple and universal numerical method has been evaluated for the integration of excess isotherms by the Gibbs equation. Even special polinomials were unable to fit the experimental points of the excess isotherm. The use of cubic splines was also successful in this case.

Based on the equations of the athermal parallel layer model, a method has been evaluated for calculating of the function which describes the dependence of the equivalent layer thickness of the adsorption layer on the bulk phase composition. The calculating procedure needs the excess isotherm and the bulk activity functions. The usefulness of the method was investigated by comparative calculations and by appropriate experimental systems.

Calculations were performed by the lattice model, using a coordination number of 12, combining the Bragg-Williams approximation with the "nearest neighbour" approximation. It has been proven that the free energy of adsorption concentrates mostly in the first layer.

The overlap potential between surfaces of similar adsorption character is attractive, while in the dissimilar case is repulsive. It decreases exponential with the distance, and it is significant only in mixtures near to demixing. I have observed repulsive potential - round the adsorption azeotrope composition - between surfaces consisting of mosaik-like patches of opposite adsorption character.