

ОБЩИЙ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ И АБСОРБЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ

А.В. Твардовский

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

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

tvardovskiy@tstu.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321

Аннотация: Вплоть до настоящего времени весьма актуальной задачей является построение общей теории равновесной адсорбции. В представленной работе дан общий феноменологический подход для описания как адсорбционных, так и абсорбционных равновесий. Было показано, что при определенных допущениях полученное уравнение переходит в известные классические уравнения Генри, Лэнгмюра, Брунауэра-Эмметта-Теллера с константами, имеющими ясный физический смысл. Так, константа в уравнении Генри определяется температурой, удельной поверхностью адсорбента, размером молекул адсорбата, молярной массой адсорбата и изостерической теплотой адсорбции (энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента). В выведенном частном уравнении Брунауэра-Эмметта-Теллера, в отличие от классического варианта, впервые указана ясная зависимость константы уравнения от конкретных физических характеристик адсорбционной системы. Она определяется концентрацией молекул адсорбата в жидкой фазе при рассматриваемой температуре, концентрацией молекул адсорбата при образовании плотного монослоя на поверхности адсорбента, энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента и теплотой конденсации. Представленный подход может служить основой для моделирования самых различных адсорбционных и абсорбционных явлений, включая адсорбцию на микропористых адсорбентах.

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

1. Введение

К настоящему времени самыми различными теоретическими методами проведено большое количество исследований адсорбционных равновесий. Более того, число подобных научных работ непрерывно растет (например, [1-10]), поскольку изучаемые системы очень различны и многообразны по своей природе. Представляется очень важным делать попытки построения общей теории адсорбционных явлений.

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

Было показано, что при определенных допущениях полученное уравнение переходит в известные классические уравнения Генри [11], Лэнгмюра [12], Брунауэра – Эмметта – Теллера [13].

2. Результаты и их обсуждение

Рассмотрим некоторую сорбционную систему, состоящую из твердого нелетучего сорбента, сорбированного вещества и его газа (или пара) над ними. Для простоты, объединим понятия «адсорбционная и абсорбционная система» общим термином – «сорбционная система». Система находится в равновесии при температуре T . К такой системе возможно применение распределения Больцмана, но при этом необходимы некоторые пояснения.

Распределение Больцмана относится к идеальному газу, молекулы которого не взаимодействуют между собой и не имеют собственного объема (точнее, этим объемом пренебрегают при решении различных задач). Молекулы же сорбированного вещества и газовой фазы при больших давлениях явно взаимодействуют, и здесь уже необходимо учитывать собственный объем молекул, что вроде бы исключает возможность использования распределения Больцмана для рассматриваемого случая. Но, тем не менее, имеется способ обойти эти трудности.

Действительно, если взять любую молекулу сорбированного вещества, то в приближении среднего неизменяющегося во времени поля ее потенциальная энергия $E_{n,i} = E'_{n,i} + E''_{n,i}$, где $E'_{n,i}$ – энергия связи со своим окружением, а $E''_{n,i}$ – потенциальная энергия молекулы в поле сорбента. Совершенно очевидно, ничто не запрещает нам считать, что эта молекула находится просто в некотором эффективном неизменяющемся во времени поле с энергией $E_{n,i}$. Тем самым мы подразумеваем, с одной стороны, что имеем дело с гипотетическим идеальным газом и это дает нам возможность использовать распределение Больцмана, а с другой стороны, мы не пренебрегаем величиной $E'_{n,i}$: она войдет в величину $E_{n,i}$. Так как сорбированное вещество является неоднородным по плотности, то каждая молекула находится в своем поле и имеет определенное значение потенциальной энергии. Таким образом, мы имеем распределение по потенциальным энергиям молекул гипотетического идеального газа в некотором эффективном поле сорбента. Такое поле является потенциальным, т.е. работа по перемещению молекулы из одной части поля в другую зависит только от начального и конечного положения молекулы. Все это дает основание формально применить к изучаемой системе распределение Больцмана с поправкой на собственный объем молекул.

Теперь, на основании распределения Больцмана, мы можем представить целый ряд соотношений между концентрацией молекул в равновесной объемной газовой фазе и концентрациями молекул

сорбированного вещества (в разных частях системы). Используя двухуровневое распределение Больцмана (первый уровень – газовая фаза, второй – сорбированное вещество; последний описывается дифференциальными термодинамическими характеристиками), запишем лишь одно уравнение, являющееся одной из форм записи условия равновесия:

$$(V_{ads} - F_{ads}) / (\tilde{V}_{gas} - F_{gas}) = \exp(-\Delta E_n / (RT)), \quad (1)$$

где ΔE_n , учитывая равновесие (в частности, равенство кинетических энергий в расчете, например, на моль на этих двух уровнях), можно представить через $\Delta U = Q - p\Delta V$. В последнем выражении Q имеет смысл равновесной теплоты перехода одного моля молекул из газовой фазы в сорбированное состояние, т.е. это изостерическая теплота сорбции q_{st} ; $p\Delta V = p(\tilde{V}_{gas} - V_{ads})$ – работа (в расчете на один моль) против внешнего равновесного давления p газа. В выражении (1) \tilde{V}_{gas} – мольный объем равновесной объемной газовой фазы; V_{ads} – объем одного моля сорбированного вещества, соответствующий при данной величине сорбции a и температуре T равновесной величине q_{st} ; F_{ads} и F_{gas} – недоступные объемы для одного моля молекул на уровнях соответственно сорбированного вещества и газовой фазы. Ясно, что F_{ads} и F_{gas} являются некоторыми функциями p и T .

Понятно, что в левой части выражения (1) по аналогии с распределением Больцмана стоит отношение концентраций (в числителе и знаменателе дроби опущено число Авогадро). Так как мы учитываем собственный объем молекул, то и концентрации приведены в расчете на так называемый свободный объем.

Если теперь предположить, что газовая фаза над сорбированным веществом идеальная, то:

$$n_{gas} = (N_A / (V_{ads} - F_{ads})) \exp[-(q_{st} - p\Delta V) / (RT)], \quad (2)$$

где $n_{gas} = N_A / \tilde{V}_{gas}$ – концентрация молекул в газовой фазе. Домножая левую и правую части (2) на kT и заменяя $p\Delta V$ на RT (считая $\tilde{V}_{gas} \gg V_{ads}$), после преобразования получим:

$$p = (RT / (V_{ads} - F_{ads})) \exp(1 - q_{st} / (RT)). \quad (3)$$

Если газовая фаза над сорбированным веществом неидеальная, тогда

$$p = z (RT / (V_{ads} - F_{ads})) \exp(1 - q_{st} / (RT)), \quad (4)$$

где z – фактор сжимаемости газовой фазы, или можно написать уравнение (1) в виде

$$(V_{ads} - F_{ads}) / (\tilde{V}_{gas} - F_{gas}) = \exp[-(q_{st} - p\Delta V) / (RT)]. \quad (5)$$

Выражение (4) представляет собой одну из возможных форм записи условия межфазового равновесия. Представляется, что в таком виде полученная формула может быть более плодотворно использована, например, при анализе явлений адсорбции и абсорбции.

Следует отметить, что уравнение (4) относится к определенной величине сорбции a . Поэтому такие характеристики, как q_{st} и $N_A / (V_{ads} - F_{ads})$ (концентрация сорбированных молекул в расчете на свободный объем) являются в общем случае некоторыми функциями величины сорбции и температуры.

Все наше рассмотрение справедливо, очевидно, и для неинертных сорбентов, причем самой различной природы. В самом деле, выше речь шла о какой-то определенной величине сорбции a . При этом сорбент создавал определенное поле Π . Если величина сорбции изменяется, то может меняться и Π . И для новой величины a и нового поля Π мы можем записать то же самое уравнение по форме, что и при предыдущем значении a .

В выведенном уравнении (4) энтропийная (предэкспоненциальный множитель) и энергетическая характеристики являются определенными функциями a и T . Используя определенные модельные представления, уравнение (4) можно привести, например, к частным адсорбционным уравнениям. Покажем это на ряде примеров.

2.1. Уравнение Генри [11]

Для этого типа адсорбции мы можем сделать следующие допущения: $z=1$ и $F_{ads} = 0$. Тогда из (4) следует

$$p = (N_A / V_{ads}) kT \exp(1 - q_{st} / (RT)), \quad (6)$$

где $N_A / V_{ads} = n_{ads}$ есть текущее значение концентрации адсорбированных молекул. Здесь концентрация n_{ads} может быть выражена линейной функцией:

$$n_{ads} = (an_{ads}^{mono}) / a_{mono}, \quad (7)$$

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

Поскольку эта простая модель адсорбции игнорирует латеральные взаимодействия адсорбированных молекул и учитывает только связи типа адсорбат-адсорбент при $q_{st} = const$ (поверхность адсорбента однородная), то

$$p = Ka, \quad (8)$$

где

$$K = (n_{ads}^{mono} / a_{mono}) kT \exp(1 - q_{st} / (RT)) = \left[RT / \left[(V^{mono} / m) \mu \right] \right] \exp(1 - q_{st} / (RT)).$$

В последнем выражении $V^{mono} / m = s\tau$, где s – удельная поверхность адсорбента, τ – толщина монослоя, μ – молярная масса адсорбата и K – постоянная Генри.

Формула (8) была получена из (6) при использовании (7).

2.2. Уравнение Лэнгмюра [12]

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

В связи с этим из уравнения (4) следует:

$$p = [RT / (cV_{ads})] \exp(1 - q_{st} / (RT)) = [N_A kT / (cV_{ads})] \exp(1 - q_{st} / (RT)), \quad (9)$$

где $c = (V_{ads} - F_{ads}) / V_{ads}$.

Поскольку латеральное взаимодействие адсорбированных молекул игнорируется и подразумевается, что $q_{st} = const$, уравнение (9) с помощью (7) дает

$$\begin{aligned} p &= a \left(n_{ads}^{mono} / a_{mono} \right) kt \left[\exp(1 - q_{st} / (RT)) \right] / c = \\ &= (Ka) / c = Ka_{mono} \theta / (1 - \theta) = K_a \theta / (1 - \theta) \end{aligned}, \quad (10)$$

где θ – степень заполнения поверхности адсорбента адсорбированными молекулами. Очевидно, что в (10) $K_a = Ka_{mono} = const$ и $(1 - \theta)$ есть ничто иное как $c = (V_{ads} - F_{ads}) / V_{ads}$. Уравнение (10) известно как уравнение Лэнгмюра.

2.3. Уравнение Брунауэра – Эмметта – Теллера (БЭТ) [13]

Как известно, в этой модели рассматривается полимолекулярная адсорбция паров на однородной поверхности адсорбента. Особенностью адсорбции пара здесь принимается переход к объемной конденсации при давлении насыщенного пара $p = p_s$. Модель БЭТ подразумевает, что адсорбция паров жидкости, смачивающей твердое тело, становится бесконечной при $p = p_s$. При выводе уравнения не учитываются латеральные взаимодействия адсорбированных молекул, но рассматриваются межслоевые связи. Также принимается во внимание, что теплота адсорбции является равной молярной теплоте конденсации для всех адсорбированных слоев, кроме первого.

Согласно модели БЭТ, схема адсорбции представляет собой набор невзаимодействующих комплексов адсорбированных молекул различной кратности (высоты) при любом значении величины адсорбции.

Рассмотрение равновесий различных комплексов с газовой фазой на основе (4) с последующим соответствующим суммированием дает уравнение полимолекулярной адсорбции типа БЭТ с константами, имеющими ясный физический смысл.

Итак, воспользуемся (4) для рассмотрения равновесий между одиночными комплексами и газовой фазой. Это приводит к уравнению (см. (9)):

$$p = (n_1 / c_1) kT \exp(1 - q_{st,1} / (RT)). \quad (11)$$

Здесь и ниже фактор сжимаемости газовой фазы z будет подразумеваться равным единице. В (11), $q_{st,1}$ – теплота адсорбции для первого слоя адсорбированных молекул, n_1 – концентрация адсорбированных молекул, принадлежащих одиночным комплексам (одиночным молекулам, непосредственно взаимодействующих с поверхностью адсорбента), $c_1 = (V_1 - F_{ads}) / V_1 = 1 - \theta$, где θ – степень заполнения однородной поверхности адсорбента всеми типами комплексов, V_1 – объем, занимаемый одиночными комплексами (в данном случае это объем монослоя), F_{ads} – недоступный для них объем. Совершенно очевидно, что V_1 зависит от площади поверхности адсорбента и диаметра адсорбированной молекулы. Следует подчеркнуть, что концентрация n_1 включает в себя только те молекулы, которые принадлежат одиночным комплексам, присутствующим в объеме V_1 .

Итак, поскольку латеральные взаимодействия отсутствуют, можно предположить равномерное распределение молекул по поверхности адсорбента. Следовательно

$$n_1(a) = (a_1 n_{ads}^{mono}) / a_{mono}, \quad (12)$$

где a_1 – текущая величина адсорбции, связанная с единичными комплексами; a_{mono} и n_{ads}^{mono} – соответственно предельные величины адсорбции и концентрации при формировании плотного монослоя.

Используя уравнение (12), выражение (11) может быть представлено как

$$\begin{aligned} p &= a_1 (n_{ads}^{mono} / a_{mono}) kT \left[\exp(1 - q_{st,1} / (RT)) \right] / c_1 = \\ &= K a_1 / c_1 = (K \theta_1 a_{mono}) / (1 - \theta) = (K_a \theta_1) / (1 - \theta) = \theta_1 / [K_1 (1 - \theta)], \end{aligned} \quad (13)$$

где $K = K_a / a_{mono}$ – константа Генри, а

$$1 / K_1 = K_a = K a_{mono}. \quad (14)$$

В уравнении (13) разница $(1 - \theta)$ может быть заменена на θ_0 , характеризующей долю свободной поверхности адсорбента. Таким образом, мы имеем лэнгмюровский тип адсорбции, скорректированный присутствием на поверхности адсорбента других комплексов различной кратности.

Теперь рассмотрим такую же адсорбцию лэнгмюровского типа только на молекулах, которые непосредственно взаимодействуют с

поверхностью. В результате получим

$$p = \theta_2 / (K_2 \theta_1),$$

где θ_1 и θ_2 – доли поверхности, покрытые единичными и двойными комплексами соответственно; $1/K_2$ – константа, принимая в расчет модельные допущения, может быть представлена как

$$1/K_2 = n_{liq} kT \exp(1 - q_L / (RT)). \quad (15)$$

В уравнении (15), q_L – молярная теплота испарения жидкости при данной температуре, n_{liq} – концентрация молекул в жидкости. Далее, рассмотрим адсорбцию на молекулах второго, третьего и т.д. слоев. В общем случае мы получим:

$$p = \theta_{i+1} / (K_{i+1} \theta_i). \quad (16)$$

Принимая во внимание допущения модели БЭТ, мы можем записать:

$$K_2 \approx K_3 \approx \dots \approx K_L. \quad (17)$$

Тогда, как следует из общих соображений, поверхностные фракции, покрытые комплексами разного типа, будут стремиться становиться одинаковыми с ростом давления, т.е. $\theta_{i+1} / \theta_i \rightarrow 1$ при $p / p_s \rightarrow 1$. Следовательно, уравнение (16) приводит к выражению:

$$p_s = 1 / K_L.$$

Дальнейший вывод может быть проведен с помощью обычной процедуры. В этой связи адсорбция рассчитывается как:

$$\begin{aligned} a &= a_{mono} (\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = a_{mono} (\theta_1 + 2K_L p \theta_1 + 3(K_L p)^2 \theta_1 + \dots) = \\ &= a_{mono} K_1 p \theta_0 (1 + 2(p / p_s) + 3(p / p_s)^2 + \dots). \end{aligned} \quad (18)$$

Абсолютно ясно, что ряд в скобках в (18) является производным от следующего ряда относительно p / p_s :

$$1 + p / p_s + (p / p_s)^2 + \dots \quad (19)$$

Выражение (19) представляет собой убывающий геометрический ряд, сумма которого равна $1 / (1 - p / p_s)$. Таким образом, беря производную, уравнение (18) принимает следующий вид:

$$a = (a_{mono} K_1 p \theta_0) / (1 - p / p_s)^2. \quad (20)$$

Долю свободной поверхности θ_0 адсорбента можно определить по очевидной формуле:

$$\begin{aligned} \theta_0 &= 1 - (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \dots) = \\ &= 1 - K_1 p \theta_0 (1 + p / p_s + (p / p_s)^2 + \dots) = \\ &= 1 - (K_1 p \theta_0) / (1 - p / p_s). \end{aligned} \quad (21)$$

При выводе (21) убывающий геометрический ряд (19) также был

заменен его суммой. Из (21) следует, что

$$\theta_0 = (1 - p/p_s) / (1 + K_1 p - p/p_s). \quad (22)$$

Подставляя (22) в (20), получаем:

$$a = (a_{mono} K_1 p) / [(1 - p/p_s)(1 + K_1 p - p/p_s)], \quad (23)$$

или

$$a/a_{mono} = (C p/p_s) / [(1 - p/p_s)(1 + (C-1)p/p_s)], \quad (24)$$

где $C = K_1/K_L$. Используя (13) – (15) и (17), мы можем получить:

$$C = (n_{liq}/n_{ads}^{mono}) \exp[(q_{st,1} - q_L)/(RT)]. \quad (25)$$

Как известно, уравнения (23) и (24) соответствуют уравнению полимолекулярной адсорбции БЭТ. Более того, в отличие от классического варианта, предэкспоненциальный множитель или энтропийный фактор в (25) имеет четкое физическое определение.

3. Заключение

На основе феноменологической термодинамики было выведено уравнение, представляющее собой одно из возможных выражений межфазного равновесия и обеспечивающее описание как явлений адсорбции, так и абсорбции с единой точки зрения. В частности, было показано, что из него непосредственно вытекают известные уравнения адсорбции Генри, Ленгмюра, БЭТ, а их константы имеют ясный физический смысл.

Представленное уравнение межфазового равновесия может служить основой для построения новых модельных концепций как в области адсорбции, так и абсорбции.

Библиографический список:

1. **Sanchez-Varretti, F.O.** Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results / F.O. Sanchez-Varretti, F.M. Bulnes, A.J. Ramirez-Pasto // *Adsorption*. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.
2. **Pérez-Chávez, N.A.** Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers / N.A. Pérez-Chávez, A.G. Albasa, G.S. Longo // *Adsorption*. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.
3. **Abbasi, A.** Adsorption of CO and NO molecules on Al,P and Si embedded MoS₂ nanosheets investigated by DFT calculations / A. Abbasi, A. Abdelrasoul, J.J. Sardroodi // *Adsorption*. – 2019. – V. 25. – I. 5. – P. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
4. **Sladekova, K.** The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO₂ and water in metal organic frameworks / K. Sladekova, C. Campbell, C. Grant et al. // *Adsorption*. – 2021. – V. 27. – I. 6. – P. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
5. **Sastre, G.J.** Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes / G.J. Sastre, J. Kärger, D.M. Ruthven // *Adsorption*. – 2021. – V. 27. – I. 5 (Topical Issue: Diffusion in Nanoporous Solids. – V. 2). – P. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
6. **Van Assche, T.R.C.** An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior / T.R.C. Van Assche, G.V. Baron, J.F.M. Denaye // *Adsorption*. – 2018. – V. 24. – I. 6. – P. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.

7. **Dastani, N.** Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier / N. Dastani, A. Arab, H. Raissi // *Adsorption*. – 2020. – V. 26. – I. 6. – P. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
8. **Avijegon, G.** Binary and ternary adsorption equilibria for $CO_2 / CH_4 / N_2$ mixtures on Zeolite 13X beads from 273 to 333 K and pressures to 900 kPa / G. Avijegon, G. Xiao, G. Li, E.F. May // *Adsorption*. – 2018. – V. 24. – I. 4. – P. 381-392. DOI: 10.1007/s10450-018-9952-3.
9. **Ghasemi, A.S.** A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C_{60} fullerene / A.S. Ghasemi, F. Mashhadban, F. Ravari // *Adsorption*. – 2018. – V. 24. – I. 5. – P. 471-480. DOI: 10.1007/s10450-018-9960-3.
10. **Berezovsky, V.** Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model / V. Berezovsky, S. Öberg // *Adsorption*. – 2018. – V. 24. – I. 4. – P. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
11. **Brunauer, S.** Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – V. 60. – I. 2. – P. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
12. **Langmuir, I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // I. Langmuir // *Journal of the American Chemical Society*. – 1918. – V. 40. – I. 9. – P. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
13. **Henry, D.C.** LX. A kinetic theory of adsorption / D.C. Henry // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6*. – 1922. – V. 44. – I. 262. – P. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.

References:

1. Bulnes F.M., Ramirez-Pasto A.J. Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.
2. Pérez-Chávez N.A., Albesa A.G., Longo G.S. Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.
3. Abbasi A., Abdelrasoul A., Sardroodi J.J. Adsorption of CO and NO molecules on Al,P and Si embedded MoS_2 nanosheets investigated by DFT calculations, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 5, pp. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
4. Sladekova K., Campbell C., Grant C. et al. The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO_2 and water in metal organic frameworks, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 6, pp. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
5. Sastre G.J., Kärger J., Ruthven D.M. Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 5 (Topical Issue: Diffusion in Nanoporous Solids, vol. 2), pp. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
6. Van Assche T.R.C., Baron G.V., Denaye J.F.M. An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 6, pp. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.
7. Dastani N., Arab A., Raiss H. Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier, *Adsorption*, 2020, vol. 26, issue 6, pp. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
8. Avijegon G., Xiao G., Li G., May E.F. Binary and ternary adsorption equilibria for $CO_2 / CH_4 / N_2$ mixtures on Zeolite 13X beads from 273 to 333 K and pressures to 900 kPa, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 381-392. DOI: 10.1007/s10450-018-9952-3.
9. Ghasemi A.S., Mashhadban F., Ravari F. A DFT study of penicillamine adsorption over pure and Al-doped C_{60} fullerene, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 5, pp. 471-480. DOI: 10.1007/s10450-018-9960-3.
10. Berezovsky V., Öberg S. Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
11. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, issue 2, pp. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
12. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, vol. 40, issue 9, pp. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
13. Henry D.C. LX. A kinetic theory of adsorption, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6*, 1922, vol. 44, issue 262, pp. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.

**GENERAL PHENOMENOLOGICAL APPROACH FOR THE DESCRIPTION OF
ADSORPTION AND ABSORPTION EQUILIBRIA**

A.V. Tvardovskiy

Tver State Technical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321

Abstract: Up to the present time, the construction of a general theory of the equilibrium adsorption is a very urgent task. In the present paper, a general phenomenological approach is developed to describe both adsorption and absorption equilibria. It was shown that under certain assumptions, the resulting equation transforms into the well-known classical Henry, Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller equations with constants having a clear physical meaning. Thus, the constant in the Henry equation is determined by the temperature, the specific surface of the adsorbent, the size of the adsorbate molecules, the molar mass of the adsorbate and the isosteric heat of adsorption (the energy of interaction of the adsorbate molecules with the surface of the adsorbent). In the derived Brunauer-Emmett-Teller partial equation, in contrast to the classical version, a clear dependence of the equation constant on the specific physical characteristics of the adsorption system is indicated for the first time. It is determined by the concentration of adsorbate molecules in the liquid phase at the temperature under consideration, the concentration of adsorbate molecules during the formation of a dense monolayer on the surface of the adsorbent, the energy of interaction of adsorbate molecules with the surface of the adsorbent and the heat of condensation. The presented approach can serve as a basis for modeling a variety of adsorption and absorption phenomena, including adsorption on microporous adsorbents.

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

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

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

Поступила в редакцию/received: 15.01.2022; после рецензирования/reviced: 16.02.2022; принята/accepted 24.02.2022.