УДК 541.183 *Оригинальная статья*

Уравнение полимолекулярной адсорбции на плоской однородной поверхности адсорбента для конечного числа слоев

А.В. Твардовский

ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»

170100, Россия, Тверь, ул. Советская, 4

tvardovskiy@tstu.tver.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.282

Аннотация: К настоящему времени предложено большое количество различных уравнений адсорбции и абсорбции, описывающие самые различные ситуации равновесий на однородных и неоднородных поверхностях адсорбентов, полимерах, микро-, мезо- и макропористых адсорбентах. Однако, наибольшую ценность представляют те работы, в которых предпринимаются попытки построить общую теорию адсорбции (и абсорбции). Из такого общего уравнения должны в качестве частных случаев следовать, по крайней мере, известные классические адсорбционные уравнения. Ранее такое уравнение было предложено и показано, что из него в качестве частных случаев следуют классические уравнения Генри, Лэнгмюра, Брунауэра – Эмметта – Теллера с константами, имеющими ясный физический смысл. Так, константа в уравнении Генри определяется температурой, удельной поверхностью адсорбента, размером молекул адсорбата, молярной массой адсорбата и изостерической теплотой адсорбции (энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента). В выведенном частном уравнении Брунауэра – Эмметта – Теллера, в отличие от классического варианта, впервые указана ясная зависимость константы уравнения от конкретных физических характеристик адсорбционной системы. Она определяется концентрацией молекул адсорбата в жидкой фазе при рассматриваемой температуре, концентрацией молекул адсорбата при образовании плотного монослоя на поверхности адсорбента, энергией взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью адсорбента и теплотой конденсации. Представленный в этой работе подход может служить основой для моделирования самых различных адсорбционных и абсорбционных явлений, включая адсорбцию на микропористых и деформирующихся адсорбентах. В настоящей работе с учетом полученных ранее результатов проведен вывод уравнения полимолекулярной адсорбции на плоской однородной поверхности для ограниченного числа слоев.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, абсорбция, термодинамика фазовых равновесий, уравнение Генри, уравнение Лэнгмюра, уравнение Брунауэра – Эмметта – Теллера, уравнение полимолекулярной адсорбции, плоская однородная поверхность адсорбента, конечное число слоев.

Твардовский Андрей Викторович – д.ф.-м.н., профессор, профессор кафедры медицинской биофизики ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет»

Original article

Equation of polymolecular adsorption on a flat homogeneous surface of an adsorbent for a finite number of layers

A.V. Tvardovskiy

Tver State Medical University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.282

Abstract: To date, a large number of different adsorption and absorption equations have been proposed, describing a variety of equilibrium situations on homogeneous and inhomogeneous surfaces

© А.В. Твардовский, 2026

of adsorbents as well as polymers, micro-, meso- and macroporous adsorbents. However, the most valuable works are those in which attempts are made to build a general theory of adsorption (and absorption). At least the well-known classical adsorption equations should follow from such a general equation as special cases. Such an equation was previously proposed, and it was shown that the classical Henry, Langmuir, and Brunauer – Emmett – Teller equations with constants having a clear physical meaning follow from the general equation as special cases. Thus, the constant in the Henry equation is determined by the temperature as well as by the specific surface of the adsorbent, the size of the adsorbate molecules, the molar mass of the adsorbate, and the isosteric heat of adsorption (the energy of interaction of the adsorbate molecules with the surface of the adsorbent). In the derived Brunauer – Emmett – Teller partial equation, in contrast to its classical version, a clear dependence of the equation constant on the specific physical characteristics of the adsorption system is provided for the first time. The dependence in question is determined by the concentration of adsorbate molecules in the liquid phase at the temperature under consideration, the concentration of adsorbate molecules during the formation of a dense monolayer on the surface of the adsorbent, and by the energy of interaction of adsorbate molecules with the surface of the adsorbent and the heat of condensation. The presented approach can serve as a basis for modeling a variety of adsorption and absorption phenomena, including adsorption on microporous and deformable adsorbents. In this paper, based on previous investigation, the equation of polymolecular adsorption on a flat homogeneous surface for a limited number of layers is derived.
Keywords: adsorption, adsorbent, absorption, thermodynamics of phase equilibria, Henry equation, Langmuir equation, Brunauer – Emmett – Teller equation, equation of polymolecular adsorption, flat homogeneous surface of an adsorbent, finite number of layers.

Andrey V. Tvardovskiy – Dr. Sc., Professor, Professor of the Department of Medical Biophysics at Tver State Medical University

Поступила в редакцию/received: 17.07.2026; после рецензирования/revised: 07.08.2026; принята/accepted: 09.08.2026.

1. Введение

К настоящему времени самыми различными теоретическими методами проведено большое количество исследований адсорбционных равновесий. Более того, число подобных научных работ непрерывно растет (например, [1-11]), поскольку изучаемые системы очень различны и многообразны по своей природе. Представляется очень важным делать попытки построения общей теории адсорбционных явлений.

В работе [1] на основе феноменологического подхода выведено уравнение, которое является одним из выражений, характеризующих межфазное равновесие. Представленное уравнение описывает равновесные явления как адсорбции, так и абсорбции с единой точки зрения.Было показано [1], что при определенных допущениях полученное уравнение переходит в известные классические уравнения Генри [12], Лэнгмюра [13], Брунауэра – Эмметта – Теллера (БЭТ) [14], константы которых имеют ясный физический смысл. Это уравнение имеет вид:

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

где p – давление равновесной газовой фазы, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, z – фактор сжимаемости газовой фазы, q_{st} – изостерическая теплота адсорбции (абсорбции), V_{ads} – молярный объем

адсорбированного (абсорбированного) вещества, соответствующий теплоте q_{st} при определенной температуре T и величине адсорбции (абсорбции) a, F_{ads} – недоступный объем для движения одного моля адсорбированного (абсорбированного) вещества. В работе [1] было отмечено, что могут быть получены новые частные уравнения адсорбции и абсорбции из уравнения (1) при использовании соответствующих модельных предпосылок.

Покажем, что при определенных модельных предпосылках из уравнения (1) следует уравнение полимолекулярной адсорбции на плоской однородной поверхности для конечного числа слоев.

2. Результаты и их обсуждение

Как известно, модель Брунауэра – Эмметта – Теллера (БЭТ) [14] относится к случаю полимолекулярной адсорбции паров на однородной поверхности адсорбента. Отличительной чертой адсорбции паров в этой модели является переход к объемной конденсации при предельном давлении, равном давлению насыщенного пара жидкости $p = p_s$. В модели БЭТ полагается, что при этих условиях величина адсорбции паров жидкостей, смачивающих твердое тело, становится бесконечной. При выводе уравнения БЭТ не учитывались латеральные взаимодействия адсорбированных молекул, но подразумевались связи между слоями. Причем было сделано допущение, что во всех слоях, кроме первого, теплота адсорбции равна мольной теплоте конденсации.

Адсорбционная картина, по модели БЭТ, при любой величине адсорбции представляет собой совокупность невзаимодействующих комплексов адсорбированных молекул различной степени кратности. Положив в основу допущения модели БЭТ, но рассматривая не бесконечную адсорбцию, а взаимодействие лишь ограниченного числа слоев молекул адсорбата с поверхностью адсорбента, можно получить новое частное уравнение адсорбции, соответствующее принятым допущениям.

На основе выражения (1) было рассмотрено равновесие комплексов разной степени кратности с газовой фазой, проведено соответствующее суммирование и получено уравнение полимолекулярной адсорбции на плоской однородной поверхности для конечного числа слоев с константами, имеющими ясный физический смысл.

Анализ равновесия единичных комплексов с газовой фазой дает следующее выражение [1]:

$$p = \theta_1 / (K_1 \theta_0),$$

где θ_1 – доля поверхности, покрытая единичными комплексами, θ_0 – доля

свободной поверхности адсорбента, а

$$1/K_1 = n_{ads}^{mon} kT \exp(1 - q_{st,1}/(RT)).$$

В последнем выражении n_{ads}^{mon} – предельная величина концентрации молекул при заполнении монослоя, k – постоянная Больцмана, $q_{st,1}$ – теплота адсорбции в монослое, фактор сжимаемости z полагался равным единице. Таким образом, мы имеем адсорбцию лэнгмюровского типа с учетом того, что на поверхности адсорбента находятся комплексы и другой кратности.

Рассмотрение адсорбции также лэнгмюровского типа на молекулах, непосредственно взаимодействующих с поверхностью, приводит к уравнению:

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

где θ_2 – доля поверхности, покрытая двойными комплексами (две молекулы в вертикальном направлении), а $1/K_2$, учитывая модельные допущения, определяется следующим образом:

$$1/K_2 = n_{liq} kT \exp(1 - q_{liq}/(RT)). \quad (2)$$

В выражении (2) q_{liq} – мольная теплота испарения жидкости при данной температуре, n_{liq} – концентрация молекул в этой жидкости соответственно.

При рассмотрении адсорбции на молекулах второго слоя, третьего и т.д. в общем случае можно записать:

$$p = \theta_{i+1} / (K_{i+1} \theta_i). \quad (3)$$

Принимая во внимание допущения рассматриваемой модели, имеем:

$$K_2 \approx K_3 \approx ... \approx K_n \approx K_L,$$

где n – число слоев молекул адсорбированного вещества. Далее, из общих соображений следует, что при росте давления будет происходить выравнивание долей поверхности, покрытых различными типами комплексов, т.е. при $p/p_s \to 1$, $\theta_{i+1}/\theta_i \to 1$. Поэтому из (3) следует:

$$p_s = 1/K_L.$$

В этой связи величина адсорбции рассчитывается следующим образом (здесь a_{mon} – адсорбция (абсорбция) монослоя):

$$\begin{aligned} a &= a_{mon}(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + ... + n\theta_n) = a_{mon}(\theta_1 + 2K_L p\theta_1 + 3(K_L p)^2 \theta_1 + ... + \\ &+ n(K_L p)^{n-1} \theta_1) = a_{mon} K_1 p\theta_0 (1 + 2p/p_s + 3(p/p_s)^2 + ... + n(p/p_s)^{n-1}). \end{aligned} \quad (4)$$

Совершенно очевидно, что ряд, заключенный в круглые скобки в (4), представляет собой производную по p/p_s ряда:

$$1 + p/p_s + (p/p_s)^2 + (p/p_s)^3 + ... + (p/p_s)^n. \quad (5)$$

Выражение (5) является убывающей геометрической прогрессией, сумма которой равна:

$$(1-(p/p_s)^{n+1})/(1-p/p_s).$$

Таким образом, беря производную, (4) можно представить следующим образом (адсорбции (абсорбции) монослоя):

$$a = a_{mon}K_1p\theta_0[1-(p/p_s)^n(1+n-np/p_s]/(1-p/p_s)^2. \quad (6)$$

Доля свободной поверхности θ_0 может быть найдена из очевидной формулы:

$$\begin{aligned}\theta_0 &= 1-(\theta_1+\theta_2+\theta_3+...+\theta_n) = 1-(pK_1\theta_0+p^2K_LK_1\theta_0+p^3K_L^2K_1\theta_0+...+p^nK_L^{n-1}K_1\theta_0) = \\ &= 1-K_1p\theta_0(1+p/p_s+(p/p_s)^2+(p/p_s)^2+...+(p/p_s)^{n-1}).\end{aligned} \quad (7)$$

Выражение в скобках в (7) – убывающая геометрическая прогрессия, сумма которой равна:

$$(1-(p/p_s)^n)/(1-p/p_s).$$

Используя последнее выражение и подставляя его в (7), найдем:

$$\theta_0 = (1-p/p_s)/[1+K_1p(1-(p/p_s)^n)-p/p_s]. \quad (8)$$

Подставив (8) в (6), получим уравнение полимолекулярной адсорбции на плоской однородной поверхности для конечного числа слоев:

$$a = a_{mon}K_1p[1-(p/p_s)^n(1+n-np/p_s]/[(1-p/p_s)(1+K_1p(1-(p/p_s)^n)-p/p_s]. \quad (9)$$

3. Заключение

Таким образом, на основе феноменологической термодинамики получено уравнение (1) [1], которое представляет собой одно из возможных выражений условия межфазного равновесия и позволяет с единой точки зрения описать явления как адсорбции, так и абсорбции. Показано, что из него в качестве частных случаев непосредственно следуют известные уравнения адсорбции Генри, Лэнгмюра, и БЭТ, константы которых имеют ясный физический смысл [1]. Представленный в [1] подход может служить основой для моделирования самых различных адсорбционных и абсорбционных явлений, включая адсорбцию на микропористых и деформирующихся адсорбентах. На факт деформации адсорбентов при адсорбции указывают, к примеру, работы [15-17]. В настоящей работе на основе (1) проведен вывод уравнения полимолекулярной адсорбции на плоской однородной поверхности для ограниченного числа слоев.

Библиографический список:

1. **Твардовский, А.В.** Общий феноменологический подход для описания адсорбционных и абсорбционных равновесий / А.В. Твардовский // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 321-330. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321.

2. **Sanchez-Varretti, F.O.** Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results / F.O. Sanchez-Varretti, F.M. Bulnes, A.J. Ramirez-Pasto // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.

3. **Pérez-Chávez, N.A.** Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers /

N.A. Pérez-Chávez, A.G. Albesa, G.S. Longo // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 7. – P. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.
4. **Abbasi, A.** Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS_2 nanosheets investigated by DFT calculations / A. Abbasi, A. Abdelrasoul, J.J. Sardroodi // Adsorption. – 2019. – V. 25. – I. 5. – P. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
5. **Sladekova, K.** The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO_2 and water in metal organic frameworks / K. Sladekova, C. Campbell, C. Grant et al. // Adsorption. – 2021. – V. 27. – I. 6. – P. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
6. **Sastre, G.J.** Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes / G.J. Sastre, J. Kärger, D.M. Ruthven // Adsorption. – 2021. – V. 27. – I. 5 (Topical issue: Diffusion in nanoporous solids. – V. 2). – P. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
7. **Van Assche, T.R.C.** An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior / T.R.C. Van Assche, G.V. Baron, J.F.M. Denaye // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 6. – P. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.
8. **Dastani, N.** Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier / N. Dastani, A. Arab, H. Raissi // Adsorption. – 2020. – V. 26. – I. 6. – P. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
9. **Avijegon, G.** Binary and ternary adsorption equilibria for $CO_2/CH_4/N_2$ 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.
10. **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.
11. **Berezovsky, V.** Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model / V. Berezovsky, S. Öberg // Adsorption. – 2018. – V. 24. – I. 4. – P. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
12. **Henry, D.C.** A kinetic theory of adsorption / D.C. Henry // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6. – 1922. – V. 44. – I. 262. – P. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
13. **Langmuir, I.** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // Journal of the American Chemical Society. – 1918. – V. 40. – I. 9. – P. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
14. **Brunauer, S.** Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // Journal of the American Chemical Society. – 1938. – V. 60. – I. 2. – P. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
15. **Tvardovskiy, A.V.** Sorbent deformation. – Oxford: Elsevier, 2007. – 278 p.
16. **Школин**, **А.В.** Адсорбционно – стимулированная деформация микропористого углеродного адсорбента с узким распределением пор по размерам при адсорбции углеводородов в широких интервалах давлений и температур: дисс. … канд. хим. наук: 02.00.04 / Школин Андрей Вячеславович. – М.: Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2008, 276 с.
17. **Набиулин, В.В.** Адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента АР-В при адсорбции н – гексана / В.В. Набиулин, А.А. Фомкин, А.В. Твардовский // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85. – № 11. – С. 2100-2104.

References:

1. Tvardovskiy A.V. Obshchij fenomenologicheskij podkhod dlya opisaniya adsorbtsionnykh i absorbtsionnykh ravnovesij [General phenomenological approach for the description of adsorption and absorption equilibria], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 321-330. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.321. (In Russian).
2. Sanchez-Varretti F.O. Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1317-1328. DOI: 10.1007/s10450-019-00093-7.
3. Pérez-Chávez N.A., Albesa A.G., Longo G.S. Molecular theory of glyphosate adsorption to pH-responsive polymer layers, *Adsorption*, 2019, vol. 25, issue 7, pp. 1307-1316. DOI: 10.1007/s10450-019-00091-9.
4. Abbasi A., Abdelrasoul A., Sardroodi J.J. Adsorption of CO and NO molecules on Al, P and Si embedded MoS_2 nanosheets investigated by DFT calculations, *Adsorption*, 2019, vol. 25. issue 5, pp. 1001-1017. DOI: 10.1007/s10450-019-00121-6.
5. Sladekova K., Campbell C., Grant C. et al. The effect of atomic point charges on adsorption isotherms of CO_2

and water in metal organic frameworks, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 6, pp. 995-1000. DOI: 10.1007/s10450-021-00301-3.
6. Sastre G.J., Kärger J., Ruthven D.M. Surface barriers and symmetry of adsorption and desorption processes, *Adsorption*, 2021, vol. 27, issue 5 (Topical issue: Diffusion in nanoporous solids, vol. 2), pp. 777-785. DOI: 10.1007/s10450-020-00260-1.
7. Van Assche T.R.C., Baron G.V., Denaye J.F.M. An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 6, pp. 517-530. DOI: 10.1007/s10450-018-9962-1.
8. Dastani N., Arab A., Raiss H. Adsorption of Ampyra anticancer drug on the graphene and functionalized graphene as template materials with high efficient carrier, *Adsorption*, 2020, vol. 26, issue 6, pp. 879-893. DOI: 10.1007/s10450-019-00142-1.
9. Avijegon G., Xiao G., Li G., May E.F. Binary and ternary adsorption equilibria for $CO_2/CH_4/N_2$ 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.
10. 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.
11. Berezovsky V., Öberg S. Computational study of the CO adsorption and diffusion in zeolites: validating the Reed–Ehrlich model, *Adsorption*, 2018, vol. 24, issue 4, pp. 403-413. DOI: 10.1007/s10450-018-9948-z.
12. Henry D.C. A kinetic theory of adsorption, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. Series 6*, 1922, vol. 44, issue 262, pp. 689-705. DOI: 10.1080/14786441108634035.
13. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918, vol. 40, issue 9, pp. 1361-1403. DOI: 10.1021/ja02242a004.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society*, 1938, vol. 60, issue 2, pp. 309-319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
15. Tvardovskiy A.V. *Sorbent deformation*. Oxford, Elsevier, 2007, 278 p.
16. Shkolin A.V. Adsorbtsionno – stimulirovannaya deformatsiya mikroporistogo uglerodnogo adsorbenta c uzkim raspredeleniem por po razmeram pri adsorbtsii uglevodorodov v shirokih intervalah davlenij [*Adsorption-stimulated deformation of a microporous carbon adsorbent with a narrow pore size distribution during hydrocarbon adsorption in wide ranges of pressures and temperatures*], Cand. chem. sci. diss.: 02.00.04. Moscow, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, 2008, 276 p. (In Russian).
17. Nabiulin V.V., Tvardovskiy A.V., Fomkin A.A. Adsorption deformation of a microporous AR-V carbon adsorbent during the adsorption of N-hexane, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2011 vol. 85, issue 11, pp. 1960-1964.DOI: 10.1134/S0036024411110227.