

Клеточная модель адсорбции в микропорах. Часть 1: Аксиоматика, базовые свойства и верификация на NIST RM 8850

Аннотация

Феноменологические изотермы адсорбции аппроксимируют зависимость $q(p,T)$, но не задают единого микроскопического ансамбля заполнения. В результате разные параметризации, одинаково описывающие данные, могут давать несовместимые производные и прогнозы при экстраполяции.

Сформулирована аксиоматика (A1–A8) клеточной статистической модели адсорбции в микропорах. Микропора редуцируется к ансамблю статистически независимых клеток конечной вместимости с конфигурационным ограничением свободного объёма. Из конечности статистической суммы строго следуют монотонность изотермы, предел Генри при $p \rightarrow 0$, ограниченное насыщение при $x \rightarrow \infty$ и тождество $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i) \geq 0$, связывающее отклик изотермы с дисперсией заполнения клетки. Насыщение возникает как внутреннее следствие конечности суммы, а не вводится внешним параметром. Изотерма Лэнгмюра получается как частный случай при $\omega = 1$ и $\beta = 0$. Параметры модели разделены на структурные (задаваемые независимо по геометрии пор: v_{mi} , v_c , ω) и подгоняемые (идентифицируемые по данным: K_0 , E_{ads} , β); процедура идентификации использует невзвешенную целевую функцию $S = \sum(\Delta q^2)$, а табличные неопределённости применяются отдельно для метрологической диагностики через нормированную невязку $z = \Delta q/u$.

Модель проверена на эталонном наборе NIST RM 8850 (цеолит NaY, CO₂, 48 точек, 298–393 K, до 3 МПа) при трёх подгоняемых параметрах. В диапазоне $p \geq 0.25$ МПа: MAE = 0.037 ммоль/г, $\text{mean}(z^2) = 4.7$, $\text{max}|z| = 4.98$. На полном наборе $\text{mean}(z^2) = 34.9$; систематические отклонения при $p < 0.15$ МПа задают нижнюю границу применимости одноклеточной параметризации. Для изотермы Лэнгмюра на том же наборе $\text{mean}(z^2) = 804$.

Ключевые слова: равновесная адсорбция, статистическая механика, микропористые материалы, цеолит NaY, клеточная модель, конфигурационное ограничение, эталонный набор, абсолютная адсорбция, давление кроссовера.

Глава 1. Введение

Равновесная адсорбция в микропористых и квазидискретных средах часто описывается изотермами, которые либо служат удобной аппроксимацией $q(p,T)$, либо опираются на локальные гипотезы о центрах адсорбции и распределениях энергий. Такой подход практичен, однако в нём обычно не фиксируется единый объект моделирования и единый минимальный набор принципов, из которых должна следовать наблюдаемая зависимость. В результате одна и та же экспериментальная серия может описываться различными изотермами с близкой ошибкой, но с различной интерпретацией параметров и различными предсказаниями при экстраполяции.

Рассматривается класс систем, в которых микроструктуру адсорбента можно редуцировать к ансамблю статистически эквивалентных локальных объёмов — клеток. В каждой такой клетке может находиться конечное число частиц. Под «клеткой» далее понимается элемент микроструктуры, для которого можно перечислить допустимые числа частиц $i=0,1,2,\dots$ и сопоставить каждому состоянию статистический вес равновесного ансамбля. Предполагается, что клетки независимы в статистическом смысле (вероятности состояний клетки определяются только состоянием резервуара и внутренними ограничениями клетки, без межклеточных корреляций). Тогда адсорбция на единицу массы перестаёт быть заданной

эмпирической функцией и определяется как следствие распределения вероятностей по дискретным состояниям клетки.

Ключевым элементом модели является конфигурационное ограничение, отражающее конечность доступного объёма клетки и объёмную взаимную исключаемость частиц. Оно вводится на уровне статистических весов состояний и приводит к конечной статистической сумме клетки и естественному насыщению при больших x без внешнего «вшивания» насыщения в функциональную форму изотермы.

В работе задаётся одноклеточная статистическая модель с конечным числом допустимых состояний и явным конфигурационным ограничением. Из одной статистической суммы выводятся базовые свойства изотермы (монотонность, предел Генри, насыщение, верхняя граница адсорбции) и тождество отклика $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i)$. Параметры разделяются на структурные и подгоняемые, процедура идентификации формулируется с учётом неопределённостей измерений, и выполняется проверка на эталонном наборе NIST RM 8850 с количественным сравнением с изотермой Лэнгмюра.

Область применимости теории задаётся условиями, при которых корректна редукция к независимым клеткам: (i) микроструктура допускает представление в виде статистически эквивалентных локальных объёмов; (ii) межклеточные корреляции и неравновесные эффекты (гистерезис, кинетические ограничения) не определяют форму изотермы в рассматриваемом диапазоне; (iii) входные термодинамические переменные корректно описываются через давление p (или фугасность $f(p,T)=\varphi(p,T)\cdot p$). Детальный протокол расчёта (выбор $\varphi(p,T)$, единицы давления/фугасности и вычисление x) приводится в разделе проверки и сформулирован так, чтобы все числа в работе были воспроизводимы по таблице данных.

Структура работы следующая. В главах 2–3 вводится модель клетки, параметр сродства и статистическая сумма. В главе 4 фиксируются предельные режимы и свойства изотермы. В главе 5 обсуждаются параметры и их роль. В главе 6 приведена проверка на RM 8850 (данные, процедура идентификации, метрики, количественное сравнение с изотермой Лэнгмюра, анализ выброса, переносимость модели). В главе 7 сформулировано заключение. В приложениях приведены таблица эталонных точек, контрольные расчёты и расширения теории, обеспечивающие воспроизводимость.

Место в цикле: работа открывает цикл из семи частей. В Частях 2–4 развиваются алгоритм параметризации, строгие аналитические следствия модели и расширение на бинарную смесь. В Частях 5–7 вводится давление кроссовера P^* как инженерный критерий выбора режима регенерации и применяется к десяти материалам и задаче прямого захвата CO_2 из воздуха.

2.0. Протокол сопоставления с табличными данными

Термодинамическое воздействие резервуара вводится через давление p и, при необходимости, через фугасность $f(p,T)=\varphi(p,T)\cdot p$ (φ – коэффициент фугасности). Внешние условия (p,T) входят в одноклеточную модель только через безразмерный параметр сродства

$$x = K(T)\cdot p,$$

где $K(T)$ имеет размерность $1/\text{МПа}$, а p подставляется в МПа. При учёте неидеальности газа p заменяется фугасностью $f(p,T)$ в тех же единицах МПа, так что $x = K(T)\cdot f(p,T)$ остаётся безразмерным.

Наблюдаемая величина $q_{\text{abs}}(p,T)$ трактуется как абсолютная адсорбция (absolute adsorption), то есть полное количество вещества в адсорбированной фазе в порах. Это не избыточная адсорбция (excess adsorption), определяемая относительно газа той же

плотности, что и в объёме при данных p и T .

Чтобы исключить неоднозначность при сопоставлении с табличными данными, протокол фиксируется явно:

- 1) если исходные табличные значения приведены как абсолютная адсорбция, они используются напрямую;
- 2) если исходные табличные значения приведены как избыточная адсорбция, перед сопоставлением выполняется пересчёт в абсолютную адсорбцию по выбранной стандартной формуле (формула и все исходные параметры пересчёта указываются в разделе проверки). В таблицах и на графиках явно отмечается, какая величина используется (исходная *absolute* или пересчитанная *absolute*).

Во всех метриках качества далее используются те же определения q и те же неопределённости, которые заданы в источнике данных; см. ниже определение нормированной невязки z .

Нормированная невязка определяется так: $z = (q_{\text{model}} - q_{\text{exp}}) / u$, где u – стандартная неопределённость измерения. Если в источнике приведена расширенная неопределённость U при коэффициенте охвата $k = 2$, то стандартная неопределённость равна $u = U/2$.

Глава 2. Область применимости и аксиомы

В этой главе фиксируется минимальная замкнутая постановка, достаточная для построения одноклеточной статистической суммы и вывода изотермы $q_{\text{abs}}(p,T)$ без скрытых допущений. Аксиомы задают: (i) редукцию микроструктуры к ансамблю клеток, (ii) эквивалентность и независимость клеток в выбранном диапазоне условий, (iii) термодинамический вход через единственную управляющую переменную x , и (iv) механизм конечности множества допустимых состояний, обеспечивающий насыщение.

Аксиома 1 (Ансамбль клеток). Рассматривается равновесная система, микроструктура которой допускает редукцию к ансамблю локальных элементов (клеток). Клетка – локальный элемент микроструктуры с конечным конфигурационным объёмом $v_c > 0$, для которого состояния заполнения перечислимы по дискретному числу частиц i и существует верхняя граница заполнения, задаваемая структурно.

Аксиома 2 (Эквивалентность). Ансамбль описывается как статистически эквивалентный в эффективном смысле: при фиксированных температуре T и состоянии резервуара распределение вероятностей по i считается одинаковым для всех клеток. В базовой версии это означает один и тот же набор параметров клетки для всего ансамбля: v_c , ω и (при использовании конфигурационного ограничения) β . Если реальная микроструктура содержит несколько семейств локальных полостей или центров, одноклеточная схема трактуется как эффективная редукция к “средней” клетке; устойчивые систематические остатки, особенно в области малых заполнений, рассматриваются как диагностический признак необходимости многоклеточного расширения (смесь подансамблей).

Аксиома 3 (Независимость). Клетки статистически независимы: вероятность состояния системы факторизуется по клеткам, а межклеточные корреляции заполнения отсутствуют либо в рассматриваемом диапазоне условий дают вклад, которым можно пренебречь в рамках равновесного описания. При нарушении независимости (кооперативность, коррелированное заполнение) параметры одноклеточной модели теряют прямую интерпретируемость и требуется расширенная постановка.

Аксиома 4 (Дискретные состояния и вместимость). Состояние клетки определяется числом частиц i . Предполагается, что

$$i \in \{0, 1, 2, \dots, \omega\},$$

где ω – структурная вместимость клетки (натуральное число), задаваемая геометрией и набором допустимых конфигураций. Параметр ω трактуется как структурная вместимость клетки и не вводится как свободный непрерывный параметр подгонки. На практике допускается перебор ограниченного набора целочисленных кандидатов ω , обоснованных структурно (геометрией клетки и допустимой упаковкой), после чего ω фиксируется, а дальнейшая идентификация выполняется только по термодинамическим и конфигурационным параметрам. Если для описания данных требуется существенно менять ω без структурного обоснования, это рассматривается как признак выхода за пределы одноклеточной редукции и мотивация к расширению модели.

Аксиома 5 (Резервуар и термодинамический вход). Клетка находится в контакте с внешним резервуаром и обменивается с ним частицами при фиксированной температуре T . Резервуар задаёт химический потенциал переносимых частиц. Входной термодинамической переменной модели служит давление p , подставляемое в МПа. При необходимости учёта неидеальности газа давление заменяется фугасностью:

$$f(p,T) = \varphi(p,T) \cdot p,$$

где $\varphi(p,T)$ – коэффициент фугасности. Для идеального газа $\varphi(p,T)=1$ и тогда $f(p,T)=p$. В дальнейшем под p понимается величина, подставляемая в выражение для x (давление либо фугасность), записанная в одинаковых единицах МПа.

Аксиома 6 (Параметр сродства). Вводится безразмерный параметр сродства:

$$x = K(T) \cdot p,$$

где $K(T)$ – температурная функция равновесия с размерностью 1/МПа, а p подставляется в МПа. В базовой одноклеточной постановке x является единственной управляющей переменной равновесного распределения по состояниям клетки; ограничения заполнения и насыщение задаются конфигурационной частью весов и конечностью множества допустимых состояний. При учёте неидеальности газа используется $p = f(p,T)$, то есть $x = K(T) \cdot f(p,T)$, и безразмерность x сохраняется.

Аксиома 7 (Конфигурационное ограничение через свободный объём). Конечность доступного конфигурационного пространства вводится через свободный объём клетки при заполнении i частицами:

$$V_{\text{free}}(i) = v_c - i \cdot \beta,$$

где $v_c > 0$ – конфигурационный объём клетки, $\beta \geq 0$ – эффективная потеря конфигурационного объёма на одну частицу внутри клетки. Параметр β агрегирует собственный объём частицы, геометрические ограничения размещения и взаимную исключаемость; в данной версии он моделирует конфигурационный (энтропийный) штраф через уменьшение доступного объёма. Существенным для модели является согласованность единиц v_c и β и, в частности, отношение β/v_c .

Уточнение к β . Параметр β трактуется как эффективный исключённый конфигурационный объём одной молекулы внутри клетки. Поэтому β влияет на конфигурационный вес уже в состоянии $i = 1$: это отражает не “упаковку” в разреженном пределе, а то, что даже одна молекула занимает часть доступного конфигурационного объёма в ограниченной полости. В β могут входить как геометрический вклад (конечный размер молекулы), так и эффективные поправки упаковки/ограниченной подвижности, которые в одноклеточной редукции агрегируются в один параметр.

Линейный закон $V_{\text{free}}(i)$ является базовым свободнообъемным замыканием: предполагается, что исключаемый объем на частицу постоянен и не зависит от i . При необходимости более детальной геометрии линейный закон может быть заменён нелинейным без изменения общей структуры статистической суммы; в этом случае меняются только конфигурационные коэффициенты в весах состояний.

Аксиома 8 (Допустимые состояния). Требование физической реализуемости задаётся условием:

$$V_{\text{free}}(i) > 0.$$

Состояния, для которых $V_{\text{free}}(i) \leq 0$, исключаются из ансамбля. Реальная верхняя граница числа частиц определяется как:

$$i_{\text{max}} = \min(\omega, \text{максимальное целое } i \geq 0, \text{ для которого } v_c - i \cdot \beta > 0),$$

и далее суммирование по состояниям ведётся по $i = 0 \dots i_{\text{max}}$.

Практическая реализация (для вычислений). В машинной арифметике удобно задавать i_{max} так:

если $\beta = 0$, то $i_{\text{max}} = \omega$;

если $\beta > 0$, то $i_{\text{max}} = \min(\omega, \text{floor}((v_c - \text{eps})/\beta))$,

где $\text{eps} = 1e-12 \cdot v_c$ используется для обеспечения строгой положительности $v_c - i \cdot \beta > 0$ и исключения пограничного состояния с нулевым свободным объемом.

Область применимости. Постановка применима к режимам, где равновесие описывается обменом с резервуаром на уровне независимых клеток и где межклеточные корреляции не определяют форму изотермы. Практические признаки выхода за пределы применимости: (i) устойчивые систематические остатки, локализованные в области малых заполнений при фиксированной структуре клетки; (ii) необходимость компенсировать форму изотермы изменением структурных параметров (v_c , ω) вместо корректировки термодинамического входа $p \rightarrow f$ или расширения конфигурационного замыкания; (iii) проявления кооперативности (резкие перегибы, множественность режимов, зависимость от истории); (iv) признаки неравновесности (гистерезис, кинетические задержки, дрейф во времени). Постановка не предназначена для описания капиллярной конденсации, макроскопических фазовых переходов в порах и режимов, где заполнение одной клетки существенно изменяет энергетический или конфигурационный ландшафт другой.

Рассматривается класс систем, в которых микроструктуру адсорбента можно редуцировать к ансамблю статистически эквивалентных локальных объемов — клеток. В каждой такой клетке может находиться конечное число частиц. Существенно, что вся зависимость от внешних условий входит только через x , тогда как форма насыщения и ограничения заполнения фиксируются конфигурационной частью и конечностью множества допустимых состояний. Это обеспечивает проверяемость: нарушения A2–A3 проявляются структурой остатков и указывают на корректное направление расширения (переход к фугасному входу, многоклеточная схема, учёт корреляций).

Дополнительно: постановка относится к равновесной адсорбции. Кинетические эффекты, диффузионное сопротивление и гистерезис заполнения выходят за рамки данной теории. При нарушении равновесия параметры модели теряют прямую физическую интерпретируемость.

Глава 3. Построение теории

Переходим к построению одноклеточного равновесного распределения по числу частиц. Поскольку клетки статистически эквивалентны, все макроскопические наблюдаемые величины выражаются через одноклеточные вероятности и их средние. Состояние клетки задаётся целым числом i – числом частиц внутри клетки. Набор состояний дискретен и ограничен сверху структурной вместимостью ω , обусловленной геометрией полости и допустимой упаковкой частиц.

Дополнительное ограничение существования состояния задаётся свободным объёмом клетки (см. аксиомы Главы 2). При заполнении i частицами свободный объём задаётся как

$$V_{\text{free}}(i) = v_c - i \cdot \beta,$$

где v_c – конфигурационный объём клетки, а β – эффективная потеря конфигурационного объёма на одну частицу, включающая геометрические ограничения размещения и взаимную исключаемость при совместном нахождении нескольких частиц. Корректность конфигурационного пространства требует

$$V_{\text{free}}(i) > 0.$$

Состояния, для которых свободный объём неположителен, исключаются из ансамбля как физически несуществующие. Реально допустимый максимум числа частиц в клетке определяется как

$$i_{\text{max}} = \min(\omega, \max\{i: v_c - i \cdot \beta > 0\}).$$

Все последующие суммы ведутся по $i = 0, \dots, i_{\text{max}}$. Конечность i_{max} обеспечивает конечность статистической суммы при любых значениях управляющего параметра и задаёт насыщение как внутреннее свойство модели. Далее предполагается: $v_c > 0$, $\beta \geq 0$, $\omega \in \mathbb{N}$, $v_{mi} > 0$ и $x \geq 0$.

Равновесное распределение формируется двумя факторами. Первый задаётся резервуаром: увеличение активности повышает относительные веса состояний с большим i . Второй задаётся конфигурационным ограничением внутри клетки: по мере роста i уменьшается доступное конфигурационное пространство, что подавляет веса больших заполнений независимо от состояния резервуара. Эти влияния разделяются введением безразмерного параметра сродства x , агрегирующего влияние резервуара и температуры:

$$x = K(T) \cdot p,$$

где $K(T)$ – температурная функция равновесия с размерностью $1/\text{МПа}$, а p подставляется в МПа. При необходимости учёта неидеальности газа давление заменяется фугасностью $f(p, T) = \varphi(p, T) \cdot p$ (также в МПа); структура модели не меняется.

При высоких давлениях (ориентировочно $p \geq 1-2$ МПа для CO_2 при 298–393 К) рекомендуется использовать $f = \varphi \cdot p$; в остальных случаях допустимо приближение $f \approx p$, как в демонстрационном расчёте на RM 8850.

Статистический вес состояния с i частицами задаётся в форме, согласованной с учётом неразличимости частиц и с наличием конфигурационного множителя:

$$w_i(x) = (x^i / i!) \cdot f_i.$$

Фактор $1/i!$ соответствует стандартному учёту неразличимости в классической статистике. Конфигурационный множитель f_i выражает доступность

конфигурационного пространства при заполнении i . Принимается минимальное среднеполевое замыкание: при фиксированном заполнении i предполагается, что доля доступного объема $V_{\text{free}}(i)/v_c$ одинаково действует на конфигурационную доступность каждой из i частиц, где $V_{\text{free}}(i) = v_c - i \cdot \beta$.

$$f_i = (V_{\text{free}}(i)/v_c)^i = (1 - i\beta/v_c)^i.$$

Этот конфигурационный множитель является среднеполевым замыканием: подавление больших заполнений реализуется энтропийно (через убывание конфигурационного пространства) без введения i -зависимых энергетических уровней.

Для $i = 0, \dots, i_{\text{max}}$ получаем явное выражение

$$w_i(x) = (x^i / i!) \cdot (1 - i\beta/v_c)^i.$$

Для i вне диапазона $0, \dots, i_{\text{max}}$ полагаем $w_i(x) = 0$, поскольку соответствующее состояние физически не существует.

одноклеточная статистическая сумма определяется как

$$Z(x) = \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} w_i(x).$$

Поскольку число слагаемых конечно и $w_0 = 1$, статистическая сумма существует и положительна для всех $x \geq 0$.

Вероятность состояния с i частицами определяется нормировкой

$$P_i(x) = w_i(x) / Z(x),$$

и тождественно выполняется нормировка

$$\sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} P_i(x) = 1.$$

Среднее число частиц в клетке равно

$$n(x) = \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} i \cdot P_i(x) = (1/Z(x)) \cdot \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} i \cdot w_i(x).$$

Для последующего анализа эквивалентная форма через производную статистической суммы. Дифференцируя $Z(x)$ по x , получаем

Для $x > 0$:

$$dZ/dx = (1/x) \cdot \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} i \cdot w_i(x),$$

откуда следует

$$n(x) = (x/Z(x)) \cdot dZ/dx = x \cdot d(\ln Z)/dx = d(\ln Z)/d(\ln x).$$

При $x = 0$ имеем $w_0=1$, $w_{i \geq 1}=0$, поэтому $n(0)=0$; формулы с делением на x применимы только при $x > 0$.

Это тождество фиксирует $n(x)$ как стандартную ответную величину однопараметрической статистической суммы и позволяет доказывать свойства заполнения через общие соотношения статистической механики.

Чтобы перейти от заполнения одной клетки к абсолютной адсорбции на массу, вводится число клеток, приходящихся на единицу массы адсорбента. Вводится микропоровый объем на массу v_{mi} (см³/г), трактуемый как суммарный объем микропорового пространства, доступного для размещения частиц. Число клеток на единицу массы равно

$$N_c = v_{mi} / (v_c \cdot 1e-24),$$

где v_c и β выражаются в Å^3 (и потому β/v_c безразмерно), а v_{mi} задан в $\text{см}^3/\text{г}$; используется перевод $1 \text{Å}^3 = 1e-24 \text{см}^3$.

Тогда число частиц, адсорбированных на единицу массы, равно $N_c \cdot n(x)$. Для перехода к практическим единицам используется число Авогадро N_A . Абсолютная адсорбция:

$$q_{abs}(p,T) [\text{моль/г}] = (N_c / N_A) \cdot n(x),$$

$$q_{abs}(p,T) [\text{ммоль/г}] = (1000 \cdot N_c / N_A) \cdot n(x).$$

Удобно ввести коэффициент пересчёта

$$C_{mmol} = 1000 \cdot (v_{mi} / (v_c \cdot 1e-24)) \cdot (1 / N_A),$$

тогда итоговая связь принимает вид

$$q_{abs}(p,T) = C_{mmol} \cdot n(x), \quad x = K(T) \cdot p.$$

В таком виде зависимость от внешних условий полностью сосредоточена в x , а структурные характеристики сосредоточены в v_{mi} , v_c , ω и β .

Параметры теории разделяются по происхождению. К структурным относятся v_c и ω , определяющие геометрию клетки и дискретную вместимость, а также v_{mi} , определяющий число клеток на единицу массы. Параметр β имеет конфигурационный смысл: он задаёт скорость уменьшения свободного объёма при росте i и тем самым подавляет большие заполнения. Термодинамическая часть сосредоточена в $K(T)$ и её параметризации (например, через K_0 и E_{ads}), связывающей x с температурой. Для физической реализуемости требуется $v_c - \beta > 0$ и корректность диапазона $i = 0, \dots, i_{max}$.

Тем самым задана статистическая сумма $Z(x)$, определены вероятности $P_i(x)$, среднее заполнение $n(x)$ и наблюдаемая абсолютная адсорбция $q_{abs}(p,T)$. Замечание о вычислениях: при больших x величины $x^i/i!$ могут приводить к переполнению. Для численной устойчивости рекомендуется вычислять w_i через $\ln w_i$ или использовать масштабирование (деление на максимум w_i по i) при суммировании $Z(x)$.

Глава 4. Строгие свойства модели

Базовая величина $n(x)$, определяемая как среднее число частиц в клетке, является функцией параметра сродства x и параметров клетки. Поскольку одноклеточная статистическая сумма $Z(x)$ конечна и составлена из неотрицательных слагаемых, величины $Z(x)$, $P_i(x)$ и $n(x)$ корректно определены для всех $x \geq 0$. Для статуса теории требуется установить монотонность заполнения, существование предельных режимов и ограниченность сверху, причём эти свойства должны следовать из конечной статистической суммы и структуры весов, а не вводиться отдельными гипотезами.

Используются определения Главы 3; ниже фиксируется область допустимости.

Допустимые заполнения клетки индексируются целым $i = 0, 1, 2, \dots$ и ограничены сверху величиной i_{max} . В модели i_{max} выбирается так, чтобы одновременно выполнялись:

(1) $i \leq \omega$ (структурная вместимость),

(2) $v_c - i \cdot \beta > 0$ (положительность свободного объёма),

то есть $i_{max} = \min(\omega, \max \text{целое } i, \text{ для которого } v_c - i \cdot \beta > 0)$.

Тем самым для любого $i = 0, 1, \dots, i_{\max}$ величина $(1 - i\beta/v_c)$ строго положительна, а значит конфигурационный множитель ниже определен и положителен.

Для $i = 0, 1, \dots, i_{\max}$ вводятся веса:

$$w_i(x) = (x^i / i!) * f_i,$$

где $f_i = (1 - i\beta/v_c)^i > 0$.

Для $i > i_{\max}$ полагается $w_i(x) = 0$.

Статистическая сумма:

$$Z(x) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} w_i(x).$$

Вероятности и среднее заполнение:

$$P_i(x) = w_i(x) / Z(x),$$

$$n(x) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} i * P_i(x).$$

При $x = 0$ имеем $w_0 = 1$ и $w_i = 0$ для $i \geq 1$, поэтому $n(0) = 0$.

Формулы ниже, содержащие производные по $\ln x$, рассматриваются для $x > 0$; на весь диапазон $x \geq 0$ свойства продолжают по непрерывности.

Монотонность заполнения.

Для $x > 0$ выполняется тождество:

$$n(x) = d(\ln Z) / d(\ln x).$$

Доказательство. Поскольку зависимость $w_i(x)$ от x имеет вид x^i (прочие множители от x не зависят), то для $x > 0$:

$$d w_i / dx = (i/x) * w_i(x),$$

откуда

$$dZ/dx = \sum_{i=0}^{i_{\max}} d w_i / dx = (1/x) * \sum_{i=0}^{i_{\max}} i * w_i(x).$$

Тогда:

$$(x/Z) * dZ/dx = (1/Z) * \sum_{i=0}^{i_{\max}} i * w_i(x) = n(x),$$

а значит $n(x) = d(\ln Z) / d(\ln x)$.

Производная n по $\ln x$ выражается как дисперсия числа частиц i по распределению $P_i(x)$:

$$dn/d(\ln x) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} (i - n(x))^2 * P_i(x) = \text{Var}(i) \geq 0.$$

Следовательно, $n(x)$ является неубывающей функцией x для $x > 0$, а с учётом $n(0)=0$ и непрерывности — для всего диапазона $x \geq 0$.

Кроме того, строгая монотонность имеет место во всех нетривиальных случаях $i_{\max} \geq 1$: при любом конечном $x > 0$ веса $w_0(x) = 1$ и $w_1(x) = x(1 - \beta/v_c)$ одновременно положительны, поэтому распределение не вырождается в одно состояние и $\text{Var}(i) > 0$. Единственный вырожденный случай — $i_{\max} = 0$, когда $n(x)$ тождественно равно нулю.

Ограниченность заполнения и верхняя граница адсорбции.

По построению допустимые состояния удовлетворяют $0 \leq i \leq i_{\max}$, а потому

$$0 \leq n(x) \leq i_{\max} \quad \text{для любого } x \geq 0.$$

Переход к абсолютной адсорбции на массу задаётся коэффициентом пересчёта (Глава 3):

$$q_{\text{abs}}(p, T) = C_{\text{mmol}} * n(x), \quad x = K(T) * p.$$

Коэффициент пересчёта в ммоль/г:

$$C_{\text{mmol}} = 1000 * (v_{\text{mi}} / (v_c * 1e-24)) * (1 / N_A),$$

Микропорный объём на массу v_{mi} (см³/г) и конфигурационный объём клетки v_c

(\AA^3) задают число клеток на единицу массы:

Отсюда следует верхняя граница:

$$0 \leq q_{\text{abs}}(p,T) \leq C_{\text{mmol}} * i_{\text{max}},$$

и предельная (максимальная) адсорбция

$$q_{\text{max}} = C_{\text{mmol}} * i_{\text{max}}.$$

Замечание: i_{max} определяется параметрами (v_c , ω , β), поэтому q_{max} является следствием структурно-конфигурационных ограничений модели, а не отдельным независимым параметром.

Предел Генри (малые x).

Рассмотрим асимптотику при $x \rightarrow 0$. При малых x вклад состояний $i \geq 2$ подавлен степенями x ; ведущие члены задаются $i = 0$ и $i = 1$:

$$w_0 = 1,$$
$$w_1 = x * c_1 = x * (1 - \beta/v_c).$$

Тогда:

$$Z(x) = 1 + x*(1 - \beta/v_c) + O(x^2),$$
$$n(x) = x*(1 - \beta/v_c) + O(x^2).$$

Следовательно, при малых x изотерма имеет линейный режим, который удобно определить как наклон при $p = 0$:

$$(d q_{\text{abs}} / d p)_{\{p=0\}} = C_{\text{mmol}} * (1 - \beta/v_c) * K(T).$$

$$q_{\text{abs}}(p,T) = H_p(T) * p + O(p^2),$$

где коэффициент Генри по давлению равен

$$H_p(T) = C_{\text{mmol}} * (1 - \beta/v_c) * K(T).$$

Комментарий. Фактор $(1 - \beta/v_c)$ в наклоне при $p \rightarrow 0$ отражает эффективную конфигурационную доступность клетки для одной молекулы в принятом свободнообъёмном замыкании. Это не означает, что в разреженном пределе "включается упаковка"; это означает, что в ограниченной полости даже одиночная молекула исключает часть конфигурационного объёма.

Корректность линейного режима требует существования состояния $i = 1$, то есть $v_c - \beta > 0$. Если $v_c - \beta \leq 0$, то $i_{\text{max}} = 0$ и $n(x) \equiv 0$.

Насыщение ($x \rightarrow$ бесконечности).

Так как набор допустимых состояний конечен ($i = 0, \dots, i_{\text{max}}$), а вес $w_i(x)$ содержит множитель x^i , при $x \rightarrow$ бесконечности доминирует состояние с максимальным i , то есть $i = i_{\text{max}}$. Для отношения соседних весов при $i_{\text{max}} \geq 1$:

$$w_{\{i_{\text{max}}\}}(x) / w_{\{i_{\text{max}}-1\}}(x)$$
$$= (x / i_{\text{max}}) * (c_{\{i_{\text{max}}\}} / c_{\{i_{\text{max}}-1\}}).$$

По определению i_{max} все f_i в допустимом диапазоне положительны и не зависят от x , значит отношение $(c_{\{i_{\text{max}}\}} / c_{\{i_{\text{max}}-1\}})$ является конечной положительной константой. Поэтому при $x \rightarrow$ бесконечности:

$$w_{\{i_{\text{max}}\}}(x) / w_{\{i_{\text{max}}-1\}}(x) \rightarrow \text{бесконечность},$$

а значит $P_{\{i_{\text{max}}\}}(x) \rightarrow 1$ и

$$n(x) \rightarrow i_{\text{max}},$$
$$q_{\text{abs}}(p,T) \rightarrow C_{\text{mmol}} * i_{\text{max}} = q_{\text{max}}.$$

Этот результат обусловлен только конечностью набора состояний и положительностью весов в допустимом диапазоне и не зависит от конкретной параметризации $K(T)$ и от способа задания термодинамического входа (p,T) $\rightarrow p$ (или p,T) $\rightarrow f(p,T)$), пока x возрастает без ограничения при росте давления (или фугасности).

Изотерма Лэнгмюра как строгий частный случай.

Классическая изотерма Лэнгмюра возникает как частный случай при $\omega = 1$ и $\beta = 0$. Тогда допустимы только состояния $i = 0$ и $i = 1$ и веса равны:

$$w_0 = 1, \\ w_1 = x.$$

Отсюда:

$$Z(x) = 1 + x, \\ n(x) = x/(1 + x), \\ q_{\text{abs}}(p, T) = C_{\text{mmol}} * x/(1 + x).$$

Тем самым лэнгмюровская форма получается как редукция дискретной клеточной статистики, а не как отдельная эмпирическая конструкция.

При фиксированных параметрах клетки и фиксированной температуре величина $q_{\text{abs}}(p, T)$ является монотонной функцией давления p (или фугасности $f(p, T)$), имеет линейный режим при малых давлениях ($x \rightarrow 0$), стремится к насыщению q_{max} при больших давлениях ($x \rightarrow \infty$) и не допускает нефизических режимов отрицательных заполнений или сверхнасыщения. Следующий шаг состоит в анализе параметров, их идентифицируемости и построении воспроизводимого протокола оценки по данным при нескольких температурах с последующей проверкой на эталонном наборе с учётом опубликованных неопределённостей измерений.

Глава 5. Параметры и устойчивость

Построенная изотерма задаётся конечной статистической суммой и потому обладает корректными предельными свойствами при любых допустимых значениях параметров. Однако статус теории требует показать, что параметры не являются произвольным набором подгоночных коэффициентов, а образуют физически интерпретируемую и идентифицируемую систему. В этой системе часть величин фиксируется структурой адсорбента и выбранным способом редукции к клеткам, а часть оценивается по равновесным данным в рамках воспроизводимого протокола с учётом неопределённостей измерений.

Модель задаётся связью

$$q_{\text{abs}}(p, T) = C_{\text{mmol}} * n(x), \quad x = K(T) * a(p, T),$$

где $n(x)$ определяется статистической суммой (Глава 3). Параметры входят в модель тремя каналами: через масштаб C_{mmol} , через допустимую границу заполнения i_{max} , и через масштаб x .

Структурные параметры.

Микропоровый объём на массу v_{mi} (см³/г)

$$N_{\text{c}} = v_{\text{mi}} / (v_{\text{c}} * 1e-24),$$

где $1 \text{ \AA}^3 = 1e-24 \text{ см}^3$.

Вместимость $\omega \in \{1, 2, \dots\}$ задаёт дискретную верхнюю границу числа частиц в клетке (геометрия полости и допустимая упаковка). ω рассматривается как структурная величина и не оптимизируется непрерывными методами.

Конфигурационно-геометрический параметр.

Параметр β (Å³) имеет смысл эффективного исключаемого объёма на частицу внутри клетки и управляет подавлением больших заполнений через свободный объём $v_{\text{c}} - i \cdot \beta$ и фактор $(1 - i \cdot \beta / v_{\text{c}})^i$. Параметр β описывает энтропийный (конфигурационный), а не энергетический механизм: он не вводит i -зависимых энергетических уровней, а

уменьшает конфигурационное пространство при росте i .

Утверждение (монотонность по β при фиксированном x).

Зафиксируем x , v_c и дискретный набор допустимых состояний $i = 0, \dots, i_{\max}$. Тогда среднее заполнение $n(x)$ не возрастает при увеличении β .

Доказательство.

Веса имеют вид

$$w_i(x, \beta) = (x^i / i!) * (1 - i\beta / v_c)^i.$$

Производная лог-веса по β равна

$$s_i(\beta) := d \ln w_i / d \beta = -i^2 / (v_c - i\beta).$$

На допустимом домене $v_c - i\beta > 0$ величина $s_i(\beta)$ отрицательна и убывает по i .

Пусть $P_i = w_i / Z$ и $n = \sum_{i=0}^{i_{\max}} i * P_i$. Тогда

$$d n / d \beta = (1/2) * \sum_{i=0}^{i_{\max}} \sum_{j=0}^{i_{\max}} (i - j) * (s_i - s_j) * P_i * P_j.$$

Так как s_i убывает по i , произведение $(i - j) * (s_i - s_j) \leq 0$ для любых i, j , следовательно $d n / d \beta \leq 0$.

При переходе через границы, где i_{\max} уменьшается дискретно (из-за условия $v_c - i\beta > 0$), среднее заполнение также не увеличивается. Следовательно, $n(x)$ является невозрастающей функцией β на всём допустимом диапазоне.

Термодинамические параметры и однозначное определение активности.

Термодинамический вход задаётся активностью

$$a(p, T) = f(p, T) / f_0,$$

где фугасность

$$f(p, T) = \varphi(p, T) * p,$$

а f_0 – стандартное состояние.

Принимается $f_0 = 1$ МПа. Давление p и фугасность f записываются в МПа. Тогда активность задаётся как $a = f / f_0$ и по определению безразмерна; при $f_0 = 1$ МПа численно $a = f[\text{МПа}] / 1 \text{ МПа}$. В идеальном приближении ($\varphi = 1$) имеем $f = p$ и $a = p / f_0$.

Температурная функция $K(T)$ задаёт масштаб x . Температурная зависимость сродства задаётся в экспоненциальной форме:

$$K(T) = K_0 * \exp(E_{\text{ads}} / (R * T)),$$

где $K_0 > 0$ (1/МПа), E_{ads} (кДж/моль), R (кДж/(моль*К)).

Замечание о знаке: при такой записи $K(T)$ возрастает при понижении T ; при использовании термодинамической энтальпии адсорбции $\Delta H_{\text{ads}} < 0$ удобно помнить соответствие $E_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}}$.

Масштаб q_{abs} и коэффициент C_{mmol} .

При q_{abs} в ммоль/г и $n(x)$ в “частиц/клетку” коэффициент пересчёта равен

$$C_{\text{mmol}} = 1000 * N_c / N_A$$

$$= 1000 * (v_{\text{mi}} / (v_c * 1e-24)) * (1 / N_A),$$

где N_A – число Авогадро.

Если v_{mi} и v_c получены независимыми структурными методами, то C_{mmol} фиксирован и не подлежит подгонке. Если такая информация отсутствует и допускается подгонка масштаба, необходимо контролировать вырождение

параметров: при $x \rightarrow 0$

$$p(x) \approx x * (1 - \beta/v_c),$$

и ведущий наклон (коэффициент Генри) определяется комбинацией

$$q_{abs} \approx C_{mmol} * (1 - \beta/v_c) * K(T) * a(p,T),$$

то есть в области малых загрузок масштаб C_{mmol} и масштаб $K(T)$ входят только через произведение. Поэтому устойчивое разделение этих факторов требует либо независимой структурной фиксации масштаба, либо данных, заходящих достаточно близко к насыщению.

Ограничения реализуемости и граница насыщения.

До начала регрессии и по её итогам должны соблюдаться ограничения:

$$v_{mi} > 0, \quad v_c > 0, \quad K_0 > 0, \quad \omega \in \{1,2,\dots\}, \quad \beta \geq 0.$$

Для существования состояния $i = 1$ требуется $v_c - \beta > 0$.

Реальный максимум допустимого заполнения определяется условием положительности свободного объёма:

$$i_{max} = \min(\omega, \max\{i : v_c - i\beta > 0\}).$$

Если $v_c - \omega\beta \leq 0$, то вместимость ω не достигается, и насыщение задаётся $i_{max} < \omega$; в этом случае ω остаётся структурной верхней границей, а активная граница насыщения определяется конфигурационным ограничением через β .

Идентифицируемость: что дают разные режимы данных.

Для фиксированной температуры T термодинамическая часть входит в модель только через произведение $K(T) \cdot a(p,T)$, то есть через масштаб x . Следовательно, при одной температуре $K(T)$ коррелирует с параметрами формы изотермы (в первую очередь с β и через него с i_{max}) и с масштабом C_{mmol} (если он не фиксирован).

Использование данных при нескольких температурах решает две задачи:

- (1) разделяет термодинамический вклад на K_0 и E_{ads} через зависимость $\ln K$ от $1/T$;
- (2) позволяет проверить устойчивость β : если β отражает геометрию исключаемого объёма, он должен быть слабо зависимым от T в рассматриваемом диапазоне, тогда как температурная зависимость сродства должна описываться функцией $K(T)$.

Если согласование с данными требует сильной температурной перестройки β , это указывает либо на недостаточность линейной модели свободного объёма $V_{free}(i) = v_c - i\beta$, либо на нарушение предпосылок эквивалентности/независимости клеток в выбранном диапазоне условий.

Протокол оценки параметров с учётом неопределённостей.

Оценка параметров строится на минимизации невязки между экспериментом и моделью по невзвешенной целевой функции. Для каждой точки k задана расширенная неопределённость U_k с коэффициентом охвата k_{cov} (для RM 8850: $k_{cov} = 2$). Стандартная неопределённость:

$$u_k = U_k / k_{cov}.$$

Минимизируется функционал невзвешенной МНК:

$$S(\theta) = \sum_k (\Delta q_k(\theta))^2.$$

Здесь $\Delta q_k(\theta) = q_{model,k}(\theta) - q_{exp,k}$, а θ — вектор оцениваемых параметров (обычно K_0 , E_{ads} , β ; при необходимости также C_{mmol} , если он не фиксирован структурно).

Табличные неопределённости не входят в целевую функцию оптимизации, а используются отдельно для метрологической диагностики через нормированные остатки $z_k = \Delta q_k / u_k$, их распределение и производные величины вида $\sum z_k^2$ и χ^2_{red} .

Для отчётной метрологической интерпретации дополнительно используется нормированная невязка в шкале стандартной неопределённости:

$$z_k = (q_{\text{model},k} - q_{\text{exp},k}) / u_k, \quad \text{где } u_k = U_k / 2.$$

Отчёт по подгонке должен включать:

- (1) MAE, RMSE, $\text{Max}|\Delta q|$ на полном наборе точек;
- (2) распределение z_k (доля точек с $z_k \leq 1$ и $z_k \leq 2$, медиана, 90%-квантиль, максимум);
- (3) анализ остатков $\Delta q_k = q_{\text{model},k} - q_{\text{exp},k}$ на предмет систематических трендов по p и T .

Систематический выход z_k за характерный уровень в локальных областях следует трактовать как индикатор:

- (i) выхода за область применимости клеточной идеализации;
- (ii) необходимости уточнить термодинамический вход $a(p,T)$ (например, переход от давления к фугасности через ϕ).

Оценка устойчивости (расчётная процедура).

После нахождения оптимума θ_{hat} устойчивость параметров оценивается через линейную аппроксимацию невзвешенной задачи МНК в окрестности θ_{hat} .

Вводится матрица якобиана J размерности $N \times m$:

$$J_{\{k,j\}} = d q_{\text{model},k} / d \theta_{\text{hat},j}$$

в точке θ_{hat} , и весовая матрица

$$W = \text{diag}(1/\sigma_k^2).$$

Часть производных можно выписать аналитически и использовать как контроль вычисления J .

Поскольку $n(x) = d(\ln Z)/d(\ln x)$ и $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i)$, имеем для $x > 0$:

$$dn/dx = \text{Var}(i)/x,$$

$$dq_{\text{abs}}/dx = C_{\text{mmol}} * \text{Var}(i)/x,$$

$$dq_{\text{abs}}/d(\ln x) = C_{\text{mmol}} * \text{Var}(i).$$

Если $x = K(T) \cdot a(p,T)$, а $K(T) = K_0 \cdot \exp(E_{\text{ads}}/(R \cdot T))$, то:

$$d(\ln x)/d(\ln K_0) = 1,$$

$$d(\ln x)/d E_{\text{ads}} = 1/(R \cdot T).$$

Следовательно:

$$d q_{\text{abs}} / d(\ln K_0) = C_{\text{mmol}} * \text{Var}(i),$$

$$d q_{\text{abs}} / d E_{\text{ads}} = (C_{\text{mmol}} * \text{Var}(i)) / (R \cdot T).$$

Ковариационная матрица оценок аппроксимируется как

$$\text{Cov}(\theta_{\text{hat}}) \approx s^2 * (J^T * W * J)^{-1},$$

где $s^2 = S(\theta_{\text{hat}}) / (N - m)$, N – число точек, m – число оцениваемых параметров.

Стандартные ошибки параметров:

$$\text{se}(\theta_{\text{hat},j}) = \sqrt{\text{Cov}_{\{j,j\}}}.$$

95% доверительные интервалы (приблизённо):

$$\theta_{\text{hat},j} \pm 1.96 * \text{se}(\theta_{\text{hat},j}).$$

Корреляции параметров:

$$\text{Corr}_{\{j,l\}} = \text{Cov}_{\{j,l\}} / (\text{se}(\theta_{\text{hat},j}) * \text{se}(\theta_{\text{hat},l})).$$

Сильные корреляции ($|\text{Corr}|$ близко к 1) означают плохую отдельную идентифицируемость параметров на данном наборе. В этом случае требуется либо расширение данных (температурный диапазон и/или диапазон давлений), либо

структурная фиксация части параметров.

Дискретный параметр ω и проверка устойчивости к ω .

ω — дискретная величина и не оптимизируется непрерывными методами. Рабочая процедура:

- (1) ω фиксируется по структурным соображениям;
- (2) проводится идентификация непрерывных параметров θ_{cont} при фиксированном ω ;
- (3) выполняется проверка чувствительности при $\omega-1$ и $\omega+1$ (если эти значения допустимы), с сопоставлением $S(\hat{\theta})$, профиля остатков и распределения z_k , особенно в области приближения к насыщению.

Если разные ω дают близкие значения $S(\hat{\theta})$ и сходную структуру остатков, это означает, что в доступном диапазоне условий насыщение не достигнуто настолько глубоко, чтобы ω было идентифицируемо по равновесным данным. В этом случае ω фиксируется только внешней структурной информацией, а непрерывные параметры оцениваются по невзвешенной целевой функции $S = \sum(\Delta q^2)$.

Итоговая структура параметров.

Структурные параметры (v_{mi} , v_c , ω) задают геометрию клетки и масштаб числа клеток на массу. Термодинамические параметры (K_0 , E_{ads}) задают связь с резервуаром через $K(T)$. Конфигурационный параметр β задаёт закон уменьшения свободного объёма $V_{free}(i)$ и, через f_i , механизм насыщения и кривизну изотермы.

Далее проводится метрологическая проверка на эталонном наборе RM 8850 по полной таблице измерений при нескольких температурах и в широком диапазоне давлений.

Глава 6. Проверка на эталонном наборе RM 8850 (CO_2/NaY)

В предыдущих главах построена конечная одноклеточная статистическая сумма с управляющей переменной x . Форма изотермы и наличие насыщения следуют из конечности множества допустимых состояний $i = 0, \dots, i_{max}$ и не вводятся внешней эмпирической аппроксимацией. В этой главе модель проверяется на эталонном материале NIST RM 8850 (NaY) по полному табличному корпусу изотерм CO_2 при нескольких температурах и в диапазоне давлений до 3 МПа. Цель проверки — строгое сопоставление модели с данными в фиксированном расчётном режиме с использованием табличных неопределённостей и с контролем корректности реализации вычислительной схемы.

6.1. Расчётный режим, термодинамический вход и единицы

Давление p подставляется в МПа. Управляющая переменная задаётся как:

$$x = K(T) * p,$$

где $K(T)$ имеет размерность 1/МПа, так что x безразмерен.

При учёте неидеальности газа давление заменяется фугасностью:

$$f(p, T) = \varphi(p, T) * p \quad (\text{в МПа}),$$

и тогда:

$$x = K(T) * f(p,T).$$

Структура статистической суммы и конфигурационные выражения при этом не меняются; меняется только термодинамическое преобразование $(p,T) \rightarrow f(p,T) \rightarrow x$.

В данной эталонной проверке используется режим $\varphi = 1$ (то есть $f = p$), чтобы изолировать конфигурационную часть и обеспечить однозначную воспроизводимость по табличным значениям (T, p, q_{abs}, U) без зависимости от выбранного уравнения состояния.

Количественная оценка влияния идеального приближения на верхней границе диапазона показывает, что оно не является нейтральным. Для CO_2 при $T = 298$ К и $p = 3$ МПа коэффициент фугасности по уравнению Пенга–Робинсона (газовый корень; $T_c = 304.128$ К, $P_c = 7.377$ МПа, $\omega = 0.224$) составляет $\varphi = 0.842$. Следовательно, при $p = 3$ МПа реальная активность по фугасности меньше “идеальной” на 15.8%:

$$x_{real} = K(T) * \varphi * p = 0.842 * (K(T) * p) = 0.842 * x_{nom}.$$

Следствие: параметры $K_0 = 0.0013229$ 1/МПа и $E_{ads} = 33.675$ кДж/моль, полученные в режиме $\varphi = 1$, являются эффективными параметрами данного термодинамического входа и не должны напрямую сравниваться с параметрами, полученными при подгонке с учётом фугасности $f = \varphi(p,T) \cdot p$, без переоценки на том же наборе данных.

6.2. Эквивалентная клетка, пересчёт к ммоль/г и модельная изотерма

В данной проверке структура эквивалентной клетки для RM 8850 фиксируется и не оптимизируется по равновесным данным. Используются следующие величины:

$$v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$$

$$\omega = 14$$

$$v_{mi} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$$

v_c следует трактовать как эффективный конфигурационный объём эквивалентной клетки, используемый в статистической сумме (а не как прямой геометрический объём кристаллографической суперклетки). Величины ω и v_{mi} используются как структурно-справочные параметры.

По этим значениям задаются число клеток на массу и коэффициент пересчёта:

$$N_c = v_{mi} / (v_c * 1e-24)$$

$$C_{mmol} = 1000 * (N_c / N_A)$$

Тогда модельная изотерма в единицах ммоль/г задаётся как:

$$q_{abs}(p,T) = C_{mmol} * n(x),$$

где $n(x)$ — среднее число частиц в клетке, вычисляемое из вероятностей $P_i = w_i / Z$.

При указанных числах:

$$C_{mmol} = 0.620405955 \text{ ммоль/г}.$$

Насыщение в модели задаётся внутренне как:

$$q_{max} = C_{mmol} * i_{max},$$

и не требует отдельного внешнего параметра q_{max} .

Одноклеточные веса используются в той же форме, что и в основной теории:

$$w_i(x) = (x^i / i!) * (1 - i\beta/v_c)^i, \quad i = 0, \dots, i_{\max}, \quad w_i = 0 \text{ вне диапазона } 0, \dots, i_{\max}.$$

Состояния с неположительным свободным объёмом недопустимы, поэтому верхняя граница заполнения определяется как:

$$i_{\max} = \min(\omega, \text{максимальное целое } i \geq 0, \text{ для которого } v_c - i\beta > 0).$$

Эквивалентно в численной реализации используется:

$$i_{\max} = \min(\omega, \text{floor}((v_c - \text{eps})/\beta)), \quad \text{eps} \rightarrow 0+.$$

Для найденного в невзвешенной параметризации значения $\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$ выполняется контроль допустимости и активной границы:

$$\text{floor}(v_c/\beta) = \text{floor}(958.2/57.542) = 16 > \omega = 14,$$

поэтому активной верхней границей является $\omega = 14$, и состояния $i = 0, \dots, 14$ допустимы. Свободный объём при $i = 14$ положителен:

$$V_{\text{free}}(14) = 958.2 - 14 * 57.542 = 152.612 \text{ \AA}^3 > 0.$$

6.3. Идентификация параметров и расчётный протокол

Оценка параметров по RM 8850 проводится на полном наборе табличных точек по невзвешенной целевой функции. Вектор подгоняемых параметров при фиксированной структуре клетки:

$$\theta = (K_0, E_{\text{ads}}, \beta).$$

Ограничения: $K_0 > 0$, $E_{\text{ads}} > 0$, $\beta \geq 0$, и контроль допустимости i_{\max} через условие $v_c - i\beta > 0$.

Температурная зависимость коэффициента сродства задаётся как:

$$K(T) = K_0 * \exp(E_{\text{ads}}/(R*T)),$$

в принятой знаковой конвенции, где $E_{\text{ads}} > 0$ соответствует росту $K(T)$ при понижении T (экзотермическая адсорбция). Используется:

$$R = 0.008314462618 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Минимизируется функционал:

$$S(\theta) = \sum_k (\Delta q_k(\theta))^2,$$

где

$$\Delta q_k = q_{\text{model},k}(\theta) - q_{\text{exp},k}.$$

Табличные неопределённости U_k не используются как веса при оптимизации. Для RM 8850 они вводятся отдельно на этапе диагностики: при коэффициенте охвата $k_{\text{cov}} = 2$ используется стандартная неопределённость

$$u_k = U_k/2,$$

после чего рассчитываются $z_k = \Delta q_k/u_k$, $\text{mean}(z^2)$, $\text{max}|z|$, $\sum z_k^2$ и χ^2_{red} как

метрологические показатели согласованности, но не как критерии оптимизации.

Табличный корпус (T, p, q_abs, U) для RM 8850 берётся из: Wedler C. et al., Journal of Chemical & Engineering Data (2024), DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358, а справочная документация по материалу RM 8850 – из сертификата/отчёта NIST по RM 8850.

6.4. Метрики качества и нормировка по табличной неопределённости

Качество согласования оценивается одновременно абсолютными и метрологически нормированными метриками.

Абсолютные метрики на полном наборе:

MAE: среднее по k значение $|\Delta q_k|$

RMSE: $\sqrt{\text{среднего по k значения } (\Delta q_k)^2}$

$\max|\Delta q|$: максимум по k значения $|\Delta q_k|$

MRE: средняя относительная ошибка, %.

Метрологическая нормировка вводится через табличную неопределённость.

В исходных данных неопределённость U_k дана как расширенная при $k = 2$, поэтому стандартная неопределённость:

$$u_k = U_k / 2.$$

Нормированная невязка (со знаком, в шкале u):

$$z_k = \Delta q_k / u_k.$$

Дополнительно для контроля “в пределах расширенной неопределённости” используется величина:

$$z_{U,k} = |\Delta q_k| / U_k = |z_k| / 2.$$

6.5. Результаты на RM 8850 и статистическая интерпретация

Для RM 8850 в режиме $\varphi = 1$ по невзвешенной подгонке на 48 точках получены параметры:

$$K_0 = 0.0013229 \text{ 1/МПа } E_{\text{ads}} = 33.675 \text{ кДж/моль } \beta = 57.542 \text{ \AA}^3$$

Для полного набора 48 точек RM 8850:

$$\begin{aligned} \text{MAE} &= 0.0365406 \text{ ммоль/г} & \text{RMSE} &= 0.0546238 \text{ ммоль/г} & \max|\Delta q| &= \\ 0.179234 \text{ ммоль/г} & & \text{MRE} &= 1.612898 \% & \text{mean}(z^2) &= 34.884183 & \max|z| &= \\ 19.914889 & & & & & & & \end{aligned}$$

Сумма квадратов нормированных остатков:

$$\sum z_k^2 = N * \text{mean}(z^2) = 48 * 34.884183 = 1674.44.$$

При числе непрерывных подгоняемых параметров $m = 3$ диагностическая приведённая величина составляет:

$$\chi^2_{\text{red}} = 1674.44 / (48 - 3) = 37.21.$$

Здесь χ^2_{red} приводится только как метрологическая диагностика согласованности модели с табличными неопределённостями в шкале $u_k = U_k/2$. Эта величина не использовалась как критерий оптимизации. Её большое значение указывает на систематическую составляющую отклонений относительно очень малого масштаба u_k , а не на большую абсолютную ошибку модели как таковую.

Модель хорошо описывает основное тело изотермы; систематическая невязка сосредоточена в области малых давлений.

Для диагностики качества в области выраженной кривизны изотермы и приближения к плато дополнительно анализируется срез $p \geq 0.25$ МПа (32 точки). Этот срез не является отдельной подгонкой; он используется как контроль качества в диапазоне, где изотерма должна воспроизводиться без структурного дрейфа.

На диапазоне $p \geq 0.25$ МПа получено:

MAE = 0.0157766 ммоль/г
RMSE = 0.0228590 ммоль/г
 $\max|\Delta q|$ = 0.050966 ммоль/г
 $\text{mean}(z^2)$ = 4.695097
 $\max|z|$ = 4.977263

Основной вклад в Σz_k^2 и, соответственно, в диагностическую величину χ^2_{red} формируется в области малых давлений ($p < 0.15$ МПа), где наблюдается температурно-зависимая структура остатков с устойчивой сменой знака. По таблице остатков (Приложение 14) в этой области:

при 298.06 К остатки отрицательны;

при 333.06 К остатки положительны;

при 353.05 К наблюдается переходный режим со сменой знака внутри одной изотермы;

при 393.00 К остатки снова отрицательны.

Наибольшие значения $|z|$ локализованы в точках: $T = 353.05$ К, $p = 0.027$ МПа: $z = -19.914889$
 $T = 393.00$ К, $p = 0.029$ МПа: $z = -19.715176$

Сравнение уровня согласования выполнено по базовой изотерме Лэнгмюра на том же наборе RM 8850 и в том же режиме $\phi = 1$, с температурной параметризацией сродства:

$$b(T) = K0_L * \exp(E_L/(R*T)),$$

и формой:

$$q_L(p,T) = q_sat * (b(T)*p) / (1 + b(T)*p).$$

Параметры Лэнгмюра, использованные для сравнения на том же корпусе из 48 точек: $q_sat \approx 7.460$ ммоль/г $K0_L \approx 9.924e-05$ 1/МПа $E_L \approx 32.586$ кДж/моль

Итоговые метрики Лэнгмюра на полном наборе: MAE ≈ 0.241 ммоль/г RMSE ≈ 0.289 ммоль/г $\max|\Delta q| \approx 0.748$ ммоль/г median $|z| \approx 10.65$ 90-перцентиль $|z| \approx 19.84$ $\max |z| \approx 34.0$

На одном и том же табличном корпусе и при одной и той же диагностической нормировке по u_k клеточная модель существенно превосходит базовый Лэнгмюр по абсолютным и нормированным метрикам.

6.6. Контроль реализации: трассировка одной точки (воспроизводимость)

Для контроля реализации приведена трассировка одной точки от входа (T, p) до q_{abs} . Проверяются нормировка вероятностей, допустимость состояний.

Выбирается точка: $T = 298.06$ К, $p = 0.033$ МПа, $q_{exp} = 4.710$ ммоль/г, $U = 0.020$ ммоль/г.

Фиксируются: $v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$, $\omega = 14$, $\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$, $v_{mi} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$, $C_{mmol} = 0.620405955$ ммоль/г.

В режиме $\varphi = 1$ вычисляются $K(T)$, $x = K(T) \cdot p$, далее веса w_i , статистическая сумма Z , вероятности P_i , среднее заполнение n и модельная адсорбция q_{model} .

Итог трассировки:

$$Z = 1.0951486170248426e+06$$

$$n = 7.511683757065481$$

$$q_{model} = 4.660293334703357 \text{ ммоль/г}$$

$$\Delta q = q_{model} - q_{exp} = -0.049706665296643 \text{ ммоль/г}$$

Метрологические нормировки:

$$u = U/2 = 0.010 \text{ ммоль/г}$$

$$z = \Delta q/u = -4.9707$$

$$z_U = |\Delta q|/U = 2.4853$$

6.7. Универсальность и переносимость

Под универсальностью понимается переносимость одноклеточной схемы при сохранении её предпосылок: конечного числа состояний, эквивалентности клеток, слабой межклеточной связи и равновесного режима. Универсальны не численные параметры конкретного материала, а сама конструкция статистической суммы с управляющей переменной x .

Управляющая переменная вводится как: $x = K(T) \cdot p$ (в режиме $\varphi = 1$), или $x = K(T) \cdot f(p, T)$, $f(p, T) = \varphi(p, T) \cdot p$ (при учёте неидеальности).

Переносимость модели ограничена следующими условиями применимости.

(1) Конечность множества состояний и обоснованность i_{max} . Если i_{max} невозможно обосновать структурно или поведением изотермы в рассматриваемом диапазоне (например, отсутствует тенденция к насыщению), модель теряет механистический смысл и становится феноменологической аппроксимацией.

(2) Эквивалентность клеток в выбранном диапазоне условий. Если поровое пространство существенно гетерогенно, одноклеточная схема проявляет себя устойчивыми систематическими остатками: одним набором параметров невозможно одновременно удержать область низких давлений, характерную кривизну и выход к плато. Корректным расширением является смесь подансамблей (несколько типов клеток) или распределение параметров.

(3) Оправданность независимости клеток. При выраженной кооперативности или межклеточных корреляциях параметры одноклеточной модели начинают компенсировать несмоделированную физику. Признаки — скачкообразные изменения заполнения и устойчивые систематические остатки, не устраняемые уточнением термодинамического входа и переоценкой $K(T)$.

(4) Равновесность. Теория относится к равновесной адсорбции; диапазон должен быть свободен от гистерезиса и кинетических задержек. При нарушении равновесия параметры равновесной модели теряют интерпретируемость без явного учёта кинетики.

В пределах этих условий клеточная модель сохраняет интерпретируемость параметров (ω как вместимость, β как конфигурационный штраф свободного объёма, v_c как эффективный масштаб эквивалентной клетки, $K(T)$ как термодинамическое сродство в выбранном режиме входа) и обеспечивает метрологически осмысленное сопоставление с экспериментом.

Заключение

Построена и проверена вычислительно замкнутая одноклеточная статистическая модель равновесной адсорбции в рамках аксиом A1–A8.

Теоретические результаты. Из единого набора аксиом (A1–A8) строго выведены свойства изотермы: монотонное заполнение клетки при росте x , линейный режим при малых x и ограниченное насыщение при больших x . Насыщение является внутренним следствием конечности статистической суммы, а не вводится как внешний параметр. Классическая изотерма Лэнгмюра получена как частный случай при $\omega = 1$ и $\beta = 0$. Монотонность заполнения выводится через тождество $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i) \geq 0$, следующее из общих свойств конечной статистической суммы.

Параметрическая структура. Параметры разделены по происхождению: структурные (ω , v_c , v_{mi}) фиксируются независимо по данным о материале, конфигурационный (β) и термодинамические (K_0 , E_{ads}) идентифицируются по равновесным изотермам. Это разделение обеспечивает интерпретируемость: β отражает эффективный конфигурационный штраф свободного объёма, $K(T)$ – термодинамическое сродство адсорбата к адсорбенту.

Метрологическая проверка. На эталонном наборе RM 8850 модель даёт хорошие абсолютные метрики: MAE = 0.0365 ммоль/г, RMSE = 0.0546 ммоль/г, $\max|\Delta q| \approx 0.179$ ммоль/г. Вместе с тем в нормированной метрологической шкале ($u = U/2$) в области $p < 0.15$ МПа сохраняются систематические отклонения ($\text{mean}(z^2) = 34.9$, $\max|z| \approx 20$). В диапазоне $p \geq 0.25$ МПа согласие существенно улучшается: $\text{mean}(z^2) = 4.7$, $\max|z| \approx 4.98$. В этой области нормированные остатки уменьшаются до величин того же порядка, что и табличные неопределённости, однако в нормированной шкале остаются заметно больше 1σ : $\text{RMS}(z) = \sqrt{4.7} = 2.17$.

Низкодавленческий предел требует осторожной интерпретации: область $p < 0,15$ МПа следует рассматривать как границу применимости текущей одноклеточной параметризации или как указание на необходимость её расширения. Естественным направлением такого расширения является смесь подансамблей, уже введённая в разделе 10.2. В этой постановке слабая доля высокоаффинных доменов может поднять начальный наклон изотермы и уменьшить систематические низкодавленческие остатки, не разрушая при этом основной диапазон и предельную ёмкость базовой модели.

Границы применимости. Основные превышения нормированных остатков локализируются в области малых давлений при высоких температурах. Это интерпретируется как повышенная чувствительность формы изотермы к масштабу x и к деталям выбранного конфигурационного замыкания $V_{free}(i)$ в зоне малых заполнений.

Направления развития. Наиболее значимые направления: (1) нелинейное

конфигурационное замыкание $V_{free}(i)$ для улучшения описания области малых заполнений; (2) фугасный режим ($\varphi \neq 1$) при расширении диапазона давлений; (3) многоклеточное расширение для гетерогенных адсорбентов – смесь подансамблей с различными v_c и β ; (4) перенос формализма на многокомпонентные системы с сохранением базовой конструкции конечной статистической суммы по дискретным состояниям клетки.

Вычислительная реализация модели, численная устойчивость и воспроизводимый протокол параметризации изложены в Части 2.

Приложения

Приложение 1. Эталонные данные RM 8850 для CO₂ (абсолютная адсорбция)

Под эталонными данными понимается набор табличных значений абсолютной адсорбции q_{abs} для CO₂ на сорбенте RM 8850 при четырёх температурах и в широком диапазоне давлений. В таблицах приведены 48 точек: давление p (МПа), абсолютная адсорбция q_{abs} (ммоль/г) и неопределённость $U(q_{abs})$ (ммоль/г). Неопределённость U задана как расширенная неопределённость с коэффициентом охвата $k = 2$.

Для метрологически корректной проверки используются две величины:

абсолютная невязка: $\Delta q = q_{model} - q_{exp}$;

нормированная невязка: $z = (q_{model} - q_{exp}) / u(q_{abs})$.

Здесь $U(q_{abs})$ – расширенная неопределённость, указанная при коэффициенте охвата $k = 2$, а стандартная неопределённость определяется как $u(q_{abs}) = U(q_{abs}) / 2$. Если в источнике данных неопределённости заданы уже как стандартные u , то используется именно эта величина u без дополнительного деления на 2.

T = 298.06 K

p, МПа	q _{abs} , ммоль/г	U, ммоль/г
3.008	8.160	0.022
2.509	8.070	0.022
2.010	7.961	0.022
1.505	7.823	0.022
1.005	7.615	0.022
0.750	7.459	0.022
0.504	7.234	0.022
0.254	6.801	0.022
0.110	6.133	0.021
0.074	5.740	0.021
0.053	5.355	0.021
0.033	4.710	0.020

T = 333.06 K

p, МПа	q _{abs} , ммоль/г	U, ммоль/г
2.908	7.492	0.022
2.499	7.399	0.022
2.005	7.260	0.022
1.502	7.065	0.022
1.003	6.775	0.021
0.750	6.545	0.021
0.504	6.193	0.021

0.253	5.451	0.021
0.111	4.304	0.020
0.083	3.851	0.019
0.053	3.193	0.019
0.033	2.548	0.019

T = 353.05 K

p, МПа	q_abs, ммоль/г	U, ммоль/г
2.972	7.068	0.021
2.510	6.945	0.021
2.010	6.778	0.021
1.501	6.543	0.021
1.007	6.184	0.021
0.752	5.892	0.021
0.504	5.439	0.021
0.255	4.517	0.020
0.107	3.194	0.019
0.078	2.756	0.019
0.052	2.229	0.018
0.027	1.626	0.018

T = 393.00 K

p, МПа	q_abs, ммоль/г	U, ммоль/г
3.018	6.111	0.021
2.501	5.926	0.021
2.002	5.693	0.021
1.502	5.362	0.020
0.997	4.843	0.020
0.752	4.445	0.020
0.503	3.840	0.019
0.258	2.819	0.019
0.105	1.711	0.018
0.079	1.417	0.018
0.052	1.064	0.017
0.029	0.759	0.017

Приложение 2. Один расчёт вручную: (T, p) → x → w_i → Z → n → q_abs

Ниже приведён полный расчёт для контрольной точки T = 298.06 K, p = 0.033 МПа: от входных параметров до вероятностей P_i и итогового q_abs.

Контрольная табличная точка:

T = 298.06 K

p = 0.033 МПа

q_exp = 4.710 ммоль/г

U(q_exp) = 0.020 ммоль/г

1. Структурные параметры и коэффициент пересчёта

Фиксируются параметры клетки:

$$v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$$

$$\omega = 14$$

$$\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$$

$$v_{mi} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$$

Константа:

$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ 1/моль}$$

Переход к числу клеток на массу:

$$1 \text{ \AA}^3 = 1 \times 10^{-24} \text{ см}^3$$

$$v_{c_cm^3} = v_c * 1 \times 10^{-24} \text{ см}^3$$

$$N_c = v_{mi} / v_{c_cm^3} \text{ (клеток на грамм)}$$

Коэффициент пересчёта среднего числа частиц в клетке в абсолютную адсорбцию (ммоль/г):

$$C_{mmol} = (N_c / N_A) * 1000$$

$$q_{abs}(\text{ммоль/г}) = C_{mmol} * n$$

Численно:

$$v_{c_cm^3} = 9.5820 \times 10^{-22} \text{ см}^3$$

$$C_{mmol} = 0.6204059549658079 \text{ ммоль/г на (1 частицу в клетке)}$$

2. Термодинамическая часть и управляющая переменная

Параметры сродства:

$$K_0 = 0.0013229 \text{ 1/МПа}$$

$$E_{ads} = 33.675 \text{ кДж/моль}$$

$$R = 0.008314462618 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Температурная функция:

$$K(T) = K_0 * \exp(E_{ads} / (R * T))$$

Для $T = 298.06 \text{ К}$:

$$K(T) = 1.0541761156706395 \times 10^3 \text{ 1/МПа}$$

Активность в демонстрационной трассировке берётся в идеальной форме:

$$a = p \text{ (в МПа)}$$

Численные значения x , таблица весов w_i , а также итоговые Δq и z в этой трассировке относятся именно к принятому здесь упрощению $a = p$. При переходе к активности через фугасность ($a = f/f_0$) алгоритм полностью сохраняется, меняется только численное значение x .

$$x = K(T) * a = K(T) * p$$

Для $p = 0.033$ МПа:

$$x = 3.4787811817131110e+01$$

Примечание о проверке по эталону: в общем виде активность задаётся как $a(p,T) = f(p,T)/f_0$, где $f = \varphi(p,T) \cdot p$. Ниже метрики приведены для упрощения $\varphi = 1$ (то есть $a = p$ при $f_0 = 1$ МПа и p в МПа), поэтому структура вычисления w_i , Z , P_i , n и q_{abs} не меняется, а меняется только численное значение x при переходе к $a = f/f_0$.

3. Допустимые состояния и i_{max}

Свободный объём:

$$V_{free}(i) = v_c - i \cdot \beta$$

Допустимость состояния:

$$V_{free}(i) > 0$$

Поскольку $v_c/\beta \approx 16.65$, ограничение по свободному объёму слабее, чем $\omega = 14$, поэтому:

$$i_{max} = 14$$

4. Веса, статистическая сумма и вероятности

Конфигурационный множитель:

$$s_0 = 1$$

$$f_i = (1 - i \cdot \beta / v_c)^i, \quad i = 1..i_{max}$$

Вес состояния:

$$w_i = (x^i / i!) * f_i, \quad i = 0..i_{max}$$

Статистическая сумма:

$$Z = \sum_{i=0}^{i_{max}} w_i$$

Вероятности:

$$P_i = w_i / Z$$

$$\sum P_i = 1$$

Среднее заполнение:

$$n = \sum_{i=0}^{i_{\max}} i * P_i$$

Абсолютная адсорбция:

$$q_{\text{model}} = C_{\text{mmol}} * n$$

5. Таблица вычислений

Исходные данные:

$$T = 298.06 \text{ K}$$

$$p = 0.033 \text{ МПа}$$

$$K(T) = 1.0541761156706395e+03 \text{ 1/МПа}$$

$$x = 3.4787811817131110e+01$$

$$i_{\max} = 14$$

$$C_{\text{mmol}} = 6.2040595496580790e-01 \text{ ммоль/г на (1 частицу в клетке)}$$

i	f_i	w_i	P_i	i*P_i
0	1.000000e+00	1.000000e+00	9.131181e-07	0.000000e+00
1	9.399478e-01	3.269873e+01	2.985780e-05	2.985780e-05
2	7.742163e-01	4.684751e+02	4.277731e-04	8.555463e-04
3	5.510523e-01	3.866543e+03	3.530611e-03	1.059183e-02
4	3.332554e-01	2.033642e+04	1.856955e-02	7.427820e-02
5	1.677570e-01	7.122542e+04	6.503722e-02	3.251861e-01
6	6.851802e-02	1.686689e+05	1.540146e-01	9.240876e-01
7	2.198269e-02	2.689305e+05	2.455653e-01	1.718957e+00
8	5.311736e-03	2.825744e+05	2.580238e-01	2.064190e+00
9	9.137512e-04	1.878923e+05	1.715678e-01	1.544111e+00
10	1.034977e-04	7.403529e+04	6.760297e-02	6.760297e-01
11	6.889636e-06	1.558615e+04	1.423199e-02	1.565519e-01
12	2.260625e-07	1.482576e+03	1.353767e-03	1.624520e-02
13	2.716811e-09	4.767949e+01	4.353700e-05	5.659810e-04
14	6.758577e-12	2.947314e-01	2.691246e-07	3.767744e-06

Итоги:

$$Z = 1.0951486170248426e+06$$

$$n = 7.5116837570654810 \text{ (частиц на клетку)}$$

$$q_{\text{model}} = 4.660293334703357 \text{ ммоль/г}$$

Сопоставление с табличной точкой:

$$q_{\text{exp}} = 4.710 \text{ ммоль/г}$$

$$U(q_{\text{exp}}) = 0.020 \text{ ммоль/г}$$

$$\Delta q = q_{\text{model}} - q_{\text{exp}} = -0.049706665296643 \text{ ммоль/г}$$

$$u = U/2 = 0.010000 \text{ ммоль/г}$$

$$z = \Delta q/u = -4.9707 \quad (|z| = 4.9707)$$

Замечание по интерпретации: эта трассировка предназначена для демонстрации алгоритма и проверки инвариантов ($\sum P_i = 1$, $0 \leq n \leq i_{\text{max}}$, $q_{\text{model}} = C_{\text{mmol}} \cdot n$). Оценка области применимости и наличие или отсутствие систематических отклонений устанавливаются по распределению Δq_k и z_k на полном эталонном наборе точек, а не по одной контрольной точке.

Приложение 2а. Численная проверка тождества $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i)$

В главе 4 тождество $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i)$ доказано аналитически для конечной статистической суммы. Здесь приведена его прямая численная проверка на той же контрольной точке, которая полностью разобрана в Приложении 2:

$$T = 298.06 \text{ К}$$

$$p = 0.033 \text{ МПа}$$

$$x = 34.78781181713111$$

1. Исходные данные

Используются те же параметры клетки и та же статистическая сумма, что и в Приложении 2:

$$v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$$

$$\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$$

$$i_{\text{max}} = 14$$

$$n = 7.511683757065481$$

2. Прямой расчёт дисперсии

По тем же вероятностям P_i , приведённым в Приложении 2, вычисляется второй момент заполнения:

$$\langle i^2 \rangle = \sum i^2 P_i = 58.629024167340944$$

Отсюда:

$$n^2 = 56.42539286616138$$

$$\text{Var}(i) = \langle i^2 \rangle - n^2 = 2.203631301179563$$

3. Независимая конечно-разностная проверка

Теперь $dn/d(\ln x)$ вычисляется не через тождество, а прямым пересчётом статистической суммы при двух близких значениях активности:

$$x_{\text{plus}} = x \cdot 1.001 = 34.82259962894823$$

$$x_{\text{minus}} = x \cdot 0.999 = 34.75302400531398$$

При прямом пересчёте по тем же формулам весов

$$w_i(x) = (x^i / i!) \cdot (1 - i\beta/v_c)^i$$

получаем:

$$n(x_{\text{plus}}) = 7.513886070891418$$

$$n(x_{\text{minus}}) = 7.509478806478648$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} dn/d(\ln x) &\approx [n(x_{\text{plus}}) - n(x_{\text{minus}})] / [\ln(x_{\text{plus}}) - \ln(x_{\text{minus}})] \\ &= 2.203631471841066 \end{aligned}$$

4. Сравнение

$$\text{Var}(i) \text{ из прямого расчёта} = 2.203631301179563$$

$$dn/d(\ln x) \text{ из конечной разности} = 2.203631471841066$$

Абсолютное расхождение:

$$|2.203631471841066 - 2.203631301179563| = 1.71 \cdot 10^{-7}$$

Относительное расхождение:

$$1.71 \cdot 10^{-7} / 2.203631301179563 = 7.7 \cdot 10^{-8}$$

5. Вывод

Тождество $dn/d(\ln x) = \text{Var}(i)$ подтверждено не только аналитически, но и прямой численной проверкой на конкретной контрольной точке. Важно, что обе величины получены двумя разными вычислительными операциями:

- $\text{Var}(i)$ через второй момент распределения,
- $dn/d(\ln x)$ через прямой пересчёт $n(x)$ при двух близких значениях x .

Совпадение в пределах численной погрешности подтверждает корректность реализации алгоритма.

Приложение 3. Протокол идентификации параметров по многотемпературным данным

Идентификация параметров проводится на объединённом наборе экспериментальных точек (T_k, p_k, q_k, U_k) , где q_k есть абсолютная адсорбция, а U_k есть неопределённость измерения q_k . Неопределённость используется для метрологической диагностики через нормированные остатки $z_k = \Delta q_k / u_k$, но не входит в целевую функцию оптимизации. Если U_k задана как расширенная неопределённость с коэффициентом охвата $k = 2$, то стандартная неопределённость равна $u_k = U_k / 2$. Если U_k задана как стандартная неопределённость (1σ), то $u_k = U_k$.

Цель процедуры состоит не в минимизации “средней ошибки любой ценой”, а в построении набора параметров, который одновременно удовлетворяет трём требованиям: (i) физическая допустимость (существование свободного объёма и неотрицательность параметров), (ii) термодинамическая согласованность по

температуре через единую функцию $K(T)$, (iii) отсутствие систематической структуры остатка по давлению и температуре.

1. Фиксированные структурные параметры и вычисление масштаба

В качестве фиксированных структурных параметров принимаются:

v_c – объём статистически эквивалентной клетки,

ω – вместимость клетки,

v_{mi} – микропоровый объём на массу.

Из (v_c , v_{mi}) вычисляется число клеток на массу и масштаб пересчёта заполнения в адсорбцию. При v_c , заданном в Å^3 , используется перевод $v_{c_cm3} = v_c * 1e-24 \text{ см}^3$. Тогда число клеток на грамм равно

$$N_c = v_{mi} / v_{c_cm3}.$$

Абсолютная адсорбция в ммоль/г выражается через среднее заполнение клетки $n(x)$ так:

$$q_{model,k} \text{ (ммоль/г)} = C_{mmol} * n(x_k),$$

где структурный коэффициент

$$C_{mmol} = 1000 * (N_c / N_A) = 1000 * (v_{mi} / (v_c * 1e-24)) / N_A.$$

Величина C_{mmol} полностью структурна и не подлежит подгонке, если v_{mi} и v_c фиксированы извне.

Вместимость ω рассматривается как структурно заданная. Если ω известна с неопределённостью или недостаточно определена структурными данными, проводится дискретная проверка устойчивости: расчёт повторяется для $\omega-1$, ω и $\omega+1$ с полной переоценкой непрерывных параметров, после чего сравниваются критерии согласия и структура остатка. Если различия между вариантами ω статистически незначительны, ω считается неидентифицируемой в доступном диапазоне условий и фиксируется исключительно по структурной информации.

2. Управляющая переменная и прямой расчёт $q_{model,k}$

Для каждой точки k вычисляется управляющая переменная

$$x_k = K(T_k) * p_k.$$

Активность $a(p,T)$ выбирается согласованно с постановкой: для реального газа a определяется через фугасность (например, $a = f$ в выбранной нормировке, $f = \phi(p,T) * p$). Для демонстрационных расчётов допускается идеальная аппроксимация $\phi = 1$. В работе для эталонной проверки RM 8850 фиксируется именно этот режим, поэтому активность берётся как $a = p/f_0$ (при $f_0 = 1 \text{ МПа}$) и тем самым $x = K(T) * p/f_0$. При переносе на более высокие давления или на другие системы вместо этого следует использовать $a = f/f_0$, где $f = \phi(p,T) * p$, а $\phi(p,T)$ берётся из выбранной EOS или таблиц.

По заданному x_k вычисляется среднее заполнение $n(x_k)$ через конечную статистическую сумму:

$$\text{определяется допустимый максимум } i_{max} = \min(\omega, \max i : v_c - i\beta > 0);$$

вычисляются веса $w_i(x_k)$ на диапазоне $i = 0..i_{\max}$;

вычисляется $Z(x_k)$ как сумма $w_i(x_k)$ по $i = 0..i_{\max}$, затем $P_i = w_i(x_k)/Z(x_k)$.

вычисляется $n(x_k)$ как сумма $i \cdot P_i$ по $i = 0..i_{\max}$.

После этого вычисляется модельное значение адсорбции:

$$q_{\text{model},k} = C_{\text{mmol}} * n(x_k).$$

Невязка в точке определяется как

$$\Delta q_k = q_{\text{model},k} - q_k.$$

3. Непрерывные параметры и термодинамическая связь по температуре

Непрерывные параметры базовой идентификации составляют тройку (K_0 , E_{ads} , β). Температурная функция сродства задаётся единым законом на всём наборе температур:

$$K(T) = K_0 * \exp(E_{\text{ads}} / (R \cdot T)).$$

Эта связь запрещает независимые “эффективные K ” на каждую температуру и тем самым задаёт термодинамическую согласованность модели. Параметр β рассматривается как геометрическая характеристика исключаемого объёма и удерживается общим для всего температурного диапазона. Если оптимизация требует систематически различных β для разных температур, это трактуется не как допустимый “фит”, а как индикатор выхода за область применимости аксиоматики или как указание на необходимость расширения конфигурационного множителя.

4. Функционал подгонки, критерий согласия и нормированные остатки

Для подгонки используется невзвешенная квадратичная сумма

$$S = \sum_k (\Delta q_k)^2.$$

Табличные неопределённости вводятся отдельно через стандартную неопределённость $u_k = U_k/2$ и нормированные остатки

$$z_k = \Delta q_k / u_k.$$

После оптимизации дополнительно рассчитывается диагностическая величина

$$\chi_{\text{red}}^2 = \sum_k (z_k^2) / (N - d),$$

где N – число точек, d – число непрерывных оцениваемых параметров (в базовой постановке $d = 3$). В настоящей работе χ_{red}^2 не является критерием подгонки, а служит только метрологической характеристикой согласованности модели с заявленным масштабом экспериментальных неопределённостей.

Нормированная невязка для метрологического отчёта фиксируется отдельно как

$$z_{U,k} = |\Delta q_k| / U_k = |z_k| / 2,$$

где U_k – расширенная неопределённость ($k = 2$). Таким образом, $z_k = \Delta q_k / u_k$

используется как инструмент отчётности и диагностики в u -шкале, а $z_{U,k}$ — как вспомогательная проверка «укладывается ли остаток в расширенный интервал».

5. Ограничения допустимости и отбор решений

Ограничения физической допустимости задаются до оптимизации и проверяются после неё. Требуется:

$$\beta \geq 0;$$

существование свободного объёма на всем диапазоне суммирования: $v_c - i\beta > 0$ для всех $i = 1..i_{\max}$;

корректное определение i_{\max} как $i_{\max} = \min(\omega, \text{floor}((v_c - \epsilon)/\beta))$, где $\epsilon > 0$ фиксирует строгую неравенство $v_c - i\beta > 0$.

Если эти условия нарушены, набор параметров отвергается независимо от величины S , поскольку нарушается смысл свободного объёма и статистическая сумма становится физически некорректной. Дополнительно контролируется согласованность насыщения: если при выбранных параметрах $i_{\max} < \omega$, это фиксируется как реальная ограниченность свободным объёмом, а ω в данном режиме перестаёт быть активной структурной границей; этот факт должен быть явно отражён в интерпретации параметров.

6. Диагностика остатка и критерий состоятельности

После нахождения минимума анализируются:

зависимость Δq_k от давления при фиксированной температуре,

зависимость Δq_k от температуры при фиксированном давлении (или при близких давлениях),

распределение z_k и его возможные тренды.

Требование состоятельности формулируется так: остаток не должен демонстрировать устойчивого знака на широких участках давления при фиксированной температуре и не должен демонстрировать монотонного дрейфа с температурой при фиксированном давлении. Если такие структуры возникают, то даже при малых интегральных метриках (MAE, RMSE) модель признаётся неполной для данного диапазона условий, поскольку систематическая структура остатка означает недостающий механизм, а не случайный шум.

Приложение 4. Стандартные тесты корректности реализации и инварианты модели

Корректная реализация клеточной статистической модели должна удовлетворять инвариантам, которые не зависят от данных и являются прямыми следствиями построения конечной статистической суммы. Эти инварианты выполняют роль внутренних критериев правильности: нарушение любого из них означает ошибку в единицах, в вычислении весов, в выборе диапазона состояний, в определении i_{\max} или в суммировании статистической суммы.

1. Положительность и конечность статистической суммы

Для любого $x \geq 0$ должны выполняться $Z(x) > 0$ и конечность $Z(x)$. В частности, $w_0 = 1$ всегда присутствует, следовательно $Z(x)$ не может обращаться в ноль. Если при

вычислениях Z получается отрицательной, нулевой или нечисловой, это означает ошибку реализации, поскольку Z является суммой неотрицательных весов по конечному множеству состояний.

2. Корректность вероятностного распределения

Для каждого x должны выполняться:

$$P_i(x) = w_i(x)/Z(x) \geq 0 \text{ на всём диапазоне } i = 0..i_{\max},$$

$$\sum_{i=0}^{i_{\max}} P_i(x) = 1 \text{ с точностью численного округления.}$$

Нарушение нормировки означает либо вычислительную ошибку, либо ошибку в диапазоне суммирования, либо некорректную обработку больших и малых чисел при больших x .

3. Ограниченность заполнения и адсорбции

Для каждого x должно выполняться:

$$0 \leq n(x) \leq i_{\max},$$

$$0 \leq q_{\text{abs}}(x) \leq C_{\text{mmol}} * i_{\max} \text{ (в тех единицах, в которых задан } C_{\text{mmol}}).$$

Если получено $n > i_{\max}$, нарушена логика определения i_{\max} или в сумму попали нефизические состояния; если получено $n < 0$, нарушено требование неотрицательности весов.

4. Монотонность заполнения по x

При возрастании x среднее заполнение $n(x)$ не должно убывать. Практически это проверяется на сетке значений x : для $x_1 < x_2$ должно выполняться $n(x_1) \leq n(x_2)$. Нарушение монотонности является признаком ошибки в вычислении весов или в нормировке, поскольку теоретически $dn/d(\ln x)$ равна дисперсии числа частиц в клетке и потому неотрицательна.

5. Предельные режимы

При $x \rightarrow 0$ должна воспроизводиться линейная асимптотика

$$n(x) \sim x * (1 - \beta/v_c),$$

а при $x \rightarrow$ бесконечности должно выполняться

$$n(x) \rightarrow i_{\max}.$$

В вычислительной практике это означает: при достаточно малых x отношение n/x стремится к $(1 - \beta/v_c)$, а при достаточно больших x разность $i_{\max} - n$ стремится к нулю. Если при больших x n “застывает” существенно ниже i_{\max} без физического основания, это признак численного насыщения по переполнению или неправильной нормировки; если при малых x n не линейна, это признак ошибки в определении x или в единицах активности.

6. Физическая допустимость свободного объёма и корректное усечение суммы

Для всех i , включённых в сумму, должно выполняться:

$$1 - i\beta/v_c > 0 \quad (\text{эквивалентно } v_c - i\beta > 0).$$

Если выражение становится неположительным, соответствующие состояния должны быть исключены из суммы через определение i_{\max} . Недопустимо оставлять такие состояния в сумме, поскольку тогда f_i становится отрицательным или комплексным, а веса теряют физический смысл.

7. Устойчивость при проверке $\omega \pm 1$

Если ω рассматривается как структурно заданный параметр, повторная идентификация при $\omega-1$ и $\omega+1$ должна приводить к интерпретируемым изменениям: либо качество согласия ухудшается в области больших давлений (что подтверждает корректность исходного ω), либо изменения оказываются слабыми (что свидетельствует о недостаточном приближении к насыщению в экспериментальном диапазоне i , следовательно, о неидентифицируемости ω по данным). При этом во всех вариантах должны сохраняться предыдущие инварианты по $Z(x)$, $P_i(x)$ и $n(x)$.

Приложение 5. Контрольные выходы расчётчика и формат вычислимости теории

Теория является вычислимой в прямом и строгом смысле, поскольку все наблюдаемые величины выражаются через конечную сумму по дискретным состояниям клетки. Контрольный вывод расчётчика должен фиксировать не только конечный результат q_{abs} , но и внутренние величины, позволяющие немедленно проверить корректность реализации, численную устойчивость и физическую допустимость режима. Такой вывод не является программным кодом и не задаёт конкретную реализацию; он задаёт минимальный формат воспроизводимого отчёта о выполнении алгоритма.

Контрольный вывод обязателен для любой публикации или обмена расчётами, поскольку предотвращает два типичных класса ошибок: (i) ошибки единиц и масштабов при переходе $(p,T) \rightarrow a \rightarrow x$ и при пересчёте $n \rightarrow q_{\text{abs}}$; (ii) ошибки реализации, приводящие к нарушению нормировки вероятностей, отрицательным весам или неверному выбору i_{\max} .

Ниже приведён пример контрольного вывода для опорной точки из Приложения 2.

Входные условия расчёта:

gas = CO₂
material = RM 8850
T = 298.06 K
p = 0.033 MPa

Параметры клетки и структуры (фиксированы для материала):

$v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$
 $\omega = 14$
 $\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$
 $v_{mi} = 0.358 \text{ cm}^3/\text{g}$

Термодинамические параметры (из невзвешенной подгонки на эталонном наборе):

$K_0 = 0.0013229 \text{ 1/MPa}$
 $E_{\text{ads}} = 33.675 \text{ кДж/моль}$

$$R = 0.008314462618 \text{ kJ}/(\text{mol K})$$

Определения, используемые расчётчиком (строгий формат отчёта):

(1) Температурная часть сродства:

$$K(T) = K_0 * \exp(E_{\text{ads}} / (R * T)).$$

(2) Активность:

$$a(p, T) = f(p, T) / f_0,$$

$$f(p, T) = \varphi(p, T) * p.$$

В идеальном режиме $\varphi = 1$: $f = p$ и $a(p, T) = p/f_0$.

В данном контрольном примере фиксируется $f_0 = 1$ МПа и давление p задаётся в МПа, поэтому численно $a = p$.

(3) Управляющая переменная модели:

$$x = K(T) * a(p, T).$$

Величина x безразмерна; размерность $K(T)$ согласована с выбранной конвенцией записи активности.

(4) Допустимые заполнения и верхняя граница:

$$i_{\text{max}} = \min(\omega, \text{max целое } i, \text{ для которого } v_{\text{c}} - i * \beta > 0).$$

Выбор i_{max} должен быть согласован с требованием, чтобы для всех $i = 0..i_{\text{max}}$ множитель $(1 - i * \beta / v_{\text{c}})$ оставался строго положительным; именно это обеспечивает неотрицательность весов и корректность статистической суммы.

(5) Веса, статистическая сумма, вероятности и среднее заполнение ($i = 0..i_{\text{max}}$):

$$w_i(x) = (x^i / i!) * (1 - i * \beta / v_{\text{c}})^i,$$

$$Z(x) = \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} w_i(x),$$

$$P_i(x) = w_i(x) / Z(x),$$

$$n(x) = \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} i * P_i(x).$$

(6) Структурный масштаб (пересчёт $n \rightarrow q_{\text{abs}}$):

$$v_{\text{c_cm}^3} = v_{\text{c}} * 1e-24 \text{ cm}^3,$$

$$N_{\text{c}} = v_{\text{mi}} / v_{\text{c_cm}^3} \text{ (число клеток на грамм)},$$

$$C_{\text{mmol}} = 1000 * (N_{\text{c}} / N_{\text{A}}) \text{ (ммоль/г на "1 молекулу в клетке")},$$

$$q_{\text{abs}} = C_{\text{mmol}} * n.$$

Промежуточные величины (контроль реализации и единиц):

$$K(T) = 1.0541761157e+03 \text{ 1/МПа}$$

$$a = p/f_0 = 0.033/1 = 0.033$$

$$x = 3.4787811817e+01$$

$$i_{\text{max}} = 14$$

$$Z = 1.0951486170e+06$$

$$\sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} P_i = 1.0000000000$$

Контроль физической допустимости по свободному объёму:

Поскольку $\beta \geq 0$, величина $(1 - i * \beta / v_{\text{c}})$ является убывающей функцией i , поэтому минимальный запас достигается при $i = i_{\text{max}}$:

$$\min_{i=0..i_{\text{max}}} (1 - i * \beta / v_{\text{c}}) = 1 - i_{\text{max}} * \beta / v_{\text{c}} = 1.589e-01 > 0.$$

Результат:

$$n = 7.5116837571 \text{ (молекул на клетку)}$$

$$C_{\text{mmol}} = 0.6204059550 \text{ ммоль/г на 1 молекулу в клетке}$$

$$q_{\text{abs}} = 4.6602933347 \text{ mmol/g}$$

Примечание к контролю:

Если $i_{\max} < \omega$, это должно выводиться явно вместе с причиной (например, "ограничение по свободному объёму активнее структурной вместимости"), поскольку в таком случае верхняя граница заполнения определяется условием $v_c - i\beta > 0$, а ω перестаёт быть активной верхней границей в данном режиме параметров. Такой вывод необходим для интерпретации q_{\max} и для корректного сравнения разных материалов и газов.

Приложение 6. Тожество $d n / d(\ln x) = \text{Var}(i)$ для конечной статистической суммы.

В Главе 4 используется утверждение, что производная среднего заполнения $n(x)$ по $\ln x$ равна дисперсии числа частиц i в клетке. Ниже приведён вывод для конечной статистической суммы. Никакие предельные переходы не используются.

Рассмотрим дискретный набор состояний $i = 0, 1, \dots, i_{\max}$ и веса при $x > 0$:

$$w_i(x) = g_i \cdot x^i,$$

где коэффициенты g_i не зависят от x и неотрицательны на допустимом диапазоне.

В рассматриваемой модели:

$$g_i = (1/i!) \cdot f_i,$$

$$f_i = (1 - i\beta/v_c)^i,$$

а диапазон $i = 0..i_{\max}$ выбирается так, чтобы для всех $i \leq i_{\max}$ выполнялось $(1 - i\beta/v_c) > 0$. Следовательно $g_i > 0$, веса $w_i(x)$ положительны и статистическая сумма конечна.

Определим статистическую сумму, вероятности и среднее заполнение:

$$Z(x) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} w_i(x),$$

$$P_i(x) = w_i(x) / Z(x),$$

$$n(x) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} i \cdot P_i(x).$$

Введём оператор дифференцирования по $\ln x$:

$$D = d/d(\ln x) = x \cdot d/dx.$$

Так как $w_i(x)$ пропорционален x^i , имеем:

$$D w_i(x) = i \cdot w_i(x).$$

Отсюда:

$$D Z(x) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} D w_i(x) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} i \cdot w_i(x).$$

Найдём производную вероятности:

$$D P_i(x) = D(w_i/Z) = (D w_i)/Z - w_i \cdot (D Z)/Z^2$$

$$= (i \cdot w_i)/Z - w_i \cdot (\sum_{j=0}^{i_{\max}} j \cdot w_j)/Z^2.$$

Переходя к вероятностям $P_i = w_i/Z$ и используя определение среднего $n(x) = \sum_{j=0}^{i_{\max}} j \cdot P_j(x)$, получаем:

$$D P_i(x) = i \cdot P_i(x) - P_i(x) \cdot n(x)$$

$$= (i - n(x)) \cdot P_i(x).$$

Теперь дифференцируем среднее заполнение:

$$D n(x) = D(\sum_{i=0}^{i_{\max}} i \cdot P_i(x)) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} i \cdot D P_i(x)$$

$$= \sum_{i=0}^{i_{\max}} i \cdot (i - n(x)) \cdot P_i(x)$$

$$= \sum_{i=0}^{i_{\max}} i^2 \cdot P_i(x) - n(x) \cdot \sum_{i=0}^{i_{\max}} i \cdot P_i(x).$$

Так как $\sum_{i=0}^{i_{\max}} i \cdot P_i(x) = n(x)$, имеем:

$$D n(x) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} i^2 \cdot P_i(x) - n(x)^2.$$

Обозначая математическое ожидание по распределению P_i как $E[i]$, получаем:

$$D n(x) = E[i^2] - (E[i])^2 = \text{Var}(i) \geq 0.$$

Тем самым $n(x)$ является неубывающей функцией x , а скорость роста заполнения по $\ln x$ равна дисперсии числа частиц в клетке. В предельных режимах почти пустой клетки и почти насыщенной клетки распределение P_i вырождается, дисперсия $\text{Var}(i)$ стремится к нулю, что соответствует выходу изотермы на плато (прекращению роста $n(x)$).

Приложение 7. Единицы и строгий вывод структурного коэффициента C_{mmol} из $(v_{\text{mi}}, v_{\text{c}})$

Коэффициент пересчёта между средним заполнением клетки n и абсолютной адсорбцией q_{abs} является полностью структурным и вычисляется без подгонки. В рамках клеточной редукции предполагается, что заданный удельный микропоровый объём v_{mi} (см³/г) интерпретируется как суммарный объём ансамбля клеток на грамм, а объём одной клетки равен v_{c} .

Пусть:

v_{mi} задан в см³/г,

v_{c} задан в Å³,

N_{A} — число Авогадро.

Перевод объёма клетки в см³:

$$v_{\text{c_cm}^3} = v_{\text{c}} * 1e-24 \text{ см}^3.$$

Число клеток на грамм:

$$N_{\text{c}} = v_{\text{mi}} / v_{\text{c_cm}^3}.$$

Если n есть среднее число молекул на клетку, то число молекул на грамм равно $N_{\text{c}} * n$.

Тогда количество вещества на грамм:

$$\begin{aligned} q_{\text{abs}}(\text{mol/g}) &= (N_{\text{c}} * n) / N_{\text{A}} \\ &= (v_{\text{mi}} / (v_{\text{c}} * 1e-24)) * n / N_{\text{A}}. \end{aligned}$$

В ммоль/г получаем:

$$q_{\text{abs}}(\text{mmol/g}) = 1000 * (v_{\text{mi}} / (v_{\text{c}} * 1e-24)) * n / N_{\text{A}}.$$

Следовательно:

$$q_{\text{abs}}(\text{mmol/g}) = C_{\text{mmol}} * n,$$

где:

$$C_{\text{mmol}} = 1000 * (v_{\text{mi}} / (v_{\text{c}} * 1e-24)) / N_{\text{A}}.$$

Величина C_{mmol} не зависит от давления и температуры и фиксирует масштаб перехода от "среднего заполнения клетки" к "ммоль вещества на грамм материала".

Приложение 8. Численная устойчивость вычисления $Z(x)$ и $n(x)$ при больших x

Статистическая сумма модели имеет конечное число членов:

$$Z(x) = \sum_{i=0}^{i_{\text{max}}} w_i(x),$$

где веса $w_i(x)$ определены для дискретных заполнений $i = 0, 1, \dots, i_{\text{max}}$. Физически $Z(x)$ конечна при любом $x \geq 0$, поэтому возможные проблемы при вычислении $Z(x)$ и $n(x)$ являются чисто численными: при больших x отдельные множители $x^i / i!$ могут становиться очень большими, и прямое суммирование w_i может приводить к переполнению, потере значащих цифр и деградации точности.

Перед любым вычислением обязателен контроль допустимых состояний. Диапазон $i = 0..i_{\text{max}}$ должен быть выбран так, чтобы для всех включённых i выполнялось условие положительности свободного объёма:

$$1 - i\beta/v_c > 0.$$

Недопустимо пытаться вычислять степени или логарифмы для состояний, в которых $1 - i\beta/v_c \leq 0$; такие состояния исключаются определением i_{\max} .

Ниже фиксируются две воспроизводимые схемы вычисления. Основной (рекомендуемый) вариант — лог-нормировка (log-sum-exp). Рекуррентный вариант рассматривается как вспомогательный метод для диагностики и контроля поведения последовательности весов, но при больших x он также требует нормировки (масштабирования) или перехода в лог-форму.

8.1. Лог-нормировка (рекомендуемый основной вариант)

Предполагается $x > 0$. (Случай $x = 0$ обрабатывается отдельно: $Z = 1, n = 0$.)

Для каждого $i = 0..i_{\max}$ вычисляется логарифм веса:
 $\ln w_i = i \ln x - \ln(i!) + i \ln(1 - i\beta/v_c)$.

Для устойчивости вычисления $\ln(i!)$ рекомендуется использовать функцию log-gamma:
 $\ln(i!) = \ln \text{Gamma}(i+1)$.

Это устраняет численные проблемы при больших i_{\max} и при расширении ω .

Далее выбирается максимальный лог-вес:

$$m = \max_{\{i=0..i_{\max}\}} (\ln w_i),$$

и строятся нормированные веса порядка единицы:

$$w_i^* = \exp(\ln w_i - m).$$

Затем вычисляются две суммы:

$$S_0 = \sum_{\{i=0\}}^{i_{\max}} w_i^*,$$

$$S_1 = \sum_{\{i=0\}}^{i_{\max}} i w_i^*.$$

Тогда:

$$Z(x) = \exp(m) * S_0,$$

$$P_i(x) = w_i^* / S_0,$$

$$n(x) = S_1 / S_0.$$

В этой схеме суммируются величины порядка единицы, что исключает переполнение и существенно снижает потерю точности при больших x . Схема остаётся устойчивой для любых разумных x при конечном i_{\max} и должна считаться стандартом вычисления $Z(x)$ и $n(x)$ в реализации.

8.2. Рекуррентное построение весов (вспомогательный вариант)

Рекуррентный подход удобен для контроля поведения членов суммы и для диагностики (например, где находится максимум веса), однако при больших x он также нуждается в нормировке.

Начинают с:

$$w_0 = 1.$$

Далее используют отношение соседних весов:

$$w_{\{i+1\}} / w_i = x / (i+1) * (1 - (i+1)\beta/v_c)^{(i+1)} / (1 - i\beta/v_c)^i,$$

при обязательном контроле допустимости:

$$1 - (i+1)\beta/v_c > 0.$$

Практически более устойчиво вычислять рекурсию в лог-форме:

$$\ln w_0 = 0,$$

$$\ln w_{i+1} = \ln w_i + \ln x - \ln(i+1) + (i+1) \cdot \ln(1 - (i+1) \cdot \beta/v_c) - i \cdot \ln(1 - i \cdot \beta/v_c).$$

После получения набора $\ln w_i$ рекомендуется применять ту же лог-нормировку, что в пункте 8.1:

$$m = \max_i \ln w_i,$$

$$w_i^* = \exp(\ln w_i - m),$$

$$S_0 = \sum_i w_i^*, S_1 = \sum_i i \cdot w_i^*.$$

$$n = S_1/S_0, P_i = w_i^*/S_0, Z = \exp(m) \cdot S_0.$$

Тем самым рекуррентная схема используется как способ построить последовательность весов, а устойчивость суммирования обеспечивается стандартной нормировкой. Это устраняет переполнение, которое может возникать при прямом вычислении отношения w_{i+1}/w_i в обычной форме при больших x .

Приложение 9. Замечание о выборе активности и о роли фугасности

В теории управляющая переменная x должна быть пропорциональна $\exp(\mu/RT)$, где μ – химический потенциал переносимой частицы в резервуаре. Для газа это означает, что корректным входом является активность (через фугасность), а не давление само по себе. Структура теории фиксирована в виде:

$$x = K(T) \cdot a(p,T),$$

и вся роль термодинамики резервуара сосредоточена в определении $a(p,T)$.

Активность $a(p,T)$ определяется через фугасность:

$$a(p,T) = f(p,T) / f_0,$$

где $f(p,T) = \varphi(p,T) \cdot p$ – фугасность (в МПа), $\varphi(p,T)$ – коэффициент фугасности из выбранного уравнения состояния (EOS) или таблиц, а $f_0 = 1$ МПа – стандартное состояние. Активность $a(p,T)$ безразмерна.

Управляющая переменная модели:

$$x = K(T) \cdot f(p,T),$$

где $K(T)$ имеет размерность 1/МПа, так что x строго безразмерен.

Базовый режим (идеальный газ): при $\varphi = 1$ имеем $f = p$ и $a(p,T) = p/f_0$, поэтому $x = K(T) \cdot p$.

Режим с учётом неидеальности: при $\varphi \neq 1$ используется полная форма $x = K(T) \cdot \varphi(p,T) \cdot p$.

Важно: при замене $p \rightarrow f$ конфигурационная часть модели (веса, i_{\max} , статистическая сумма) не меняется. Меняется только преобразование $(p,T) \rightarrow x$, то есть «вход резервуара».

Интерпретация параметров K_0 и E_{ads} зависит от выбора входа: при идеальном входе ($x = K \cdot p$) параметры являются эффективными, поскольку часть неидеальности газа включается в $K(T)$; при фугасном входе ($x = K \cdot f$) они ближе к термодинамическим параметрам равновесия «клетка-резервуар».

Для эталонной проверки RM 8850 используется режим $\varphi = 1$, то есть $x = K(T) \cdot p$. Это позволяет проверять конфигурационную часть модели без дополнительной зависимости от выбранного уравнения состояния. При переносе на более высокие давления или на газы с заметной неидеальностью следует использовать полную форму $x = K(T) \cdot f(p,T)$.

Приложение 10. Формальные записи расширений как прямых следствий клеточной статистики

Ниже фиксируются расширения как прямое продолжение исходной конструкции “конечное множество состояний + статистический вес + конечная сумма”. Во всех случаях сохраняется общий принцип: расширение не вводит новую изотерму как форму аппроксимации, а расширяет пространство состояний (например, для смеси) или вводит смесь типов клеток (гетерогенность). Поэтому все свойства базовой модели (корректность определения при $x \geq 0$, отсутствие отрицательных заполнений, насыщение при больших x и т.п.) сохраняются как следствия конечной суммы при условии корректного задания допустимого множества состояний.

10.1. Двухкомпонентная смесь (A + B) в одной клетке

Состояние клетки задаётся парой целых чисел (i, j) , где i – число частиц компонента A, j – число частиц компонента B.

Управляющие переменные смеси:

$$x_A = K_A(T) * a_A(p, T),$$

$$x_B = K_B(T) * a_B(p, T),$$

где a_A и a_B – активности компонентов в резервуаре (в соответствии с определением $a = f/f_0$), а $K_A(T)$, $K_B(T)$ – температурные функции сродства для каждого компонента.

Свободный объём в минимальной постановке:

$$V_{\text{free}}(i, j) = v_c - i \cdot \beta_A - j \cdot \beta_B.$$

Множество допустимых состояний должно быть строго конечным и определяется так, чтобы:

(1) $V_{\text{free}}(i, j) > 0$;

(2) при наличии структурной вместимости – дополнительное ограничение (например, $i + j \leq \omega$ либо иная заданная структурная граница).

Удобно зафиксировать домен суммирования как множество пар (i, j) , удовлетворяющих этим условиям.

Веса состояний задаются мультипликативно:

$$w_{\{i,j\}}(x_A, x_B) = (x_A^i / i!) * (x_B^j / j!) * f_{\{i,j\}},$$

где конфигурационный множитель $f_{\{i,j\}}$ учитывает уменьшение доступного объёма при совместном размещении:

$$f_{\{i,j\}} = (V_{\text{free}}(i, j) / v_c)^{(i+j)}.$$

Все величины корректно определены только на допустимом множестве, где $V_{\text{free}}(i, j) > 0$ (в противном случае состояние исключается, а не “лечится” вычислением степени или логарифма).

Конечная статистическая сумма и вероятности:

$$Z(x_A, x_B) = \sum_{\{i,j\} \in D} w_{\{i,j\}},$$

$$P_{\{i,j\}} = w_{\{i,j\}} / Z,$$

где D – множество допустимых пар (i, j) .

Средние заполнения по компонентам:

$$n_A(x_A, x_B) = \sum_{\{i,j\} \in D} i * P_{\{i,j\}},$$

$$n_B(x_A, x_B) = \sum_{\{i,j\} \in D} j * P_{\{i,j\}}.$$

Пересчёт в абсолютную адсорбцию на массу выполняется тем же структурным коэффициентом, что и в однокомпонентном случае (при той же структуре клетки):

$$q_{abs,A} = C_{mmol} \cdot n_A,$$

$$q_{abs,B} = C_{mmol} \cdot n_B,$$

$$q_{abs,total} = q_{abs,A} + q_{abs,B}.$$

Таким образом, многокомпонентность вводится как расширение пространства состояний клетки, а не как новая "форма изотермы".

10.2. Гетерогенность клеток как смесь типов (суперпозиция подансамблей)

Пусть существует конечный набор типов клеток $r = 1 \dots R$. Для каждого типа задаются параметры клетки (например, $v_{c,r}$, ω_r , β_r , а при необходимости и типоспецифическая энергетика через $K_r(T)$). Пусть также задано разложение микропорового объёма по типам:

$$v_{mi} = \sum_{r=1}^R v_{mi,r},$$

где $v_{mi,r}$ — доля микропорового объёма ($\text{см}^3/\text{г}$), приходящаяся на клетки типа r .

Для каждого типа r строится собственная одноклеточная статистика и среднее заполнение $n_r(x)$ по тем же правилам, что в базовой модели. Структурный коэффициент пересчёта для типа r вычисляется так же, как C_{mmol} в основной части, но с параметрами типа:

$$C_r = 1000 \cdot (v_{mi,r} / (v_{c,r} \cdot 1e-24)) / N_A.$$

Тогда наблюдаемая абсолютная адсорбция есть сумма вкладов подансамблей:

$$q_{abs}(p,T) = \sum_{r=1}^R C_r \cdot n_r(x_r),$$

где x_r определяется выбранной постановкой энергетика: — если энергетика одинакова для всех типов, то $x_r = x = K(T) \cdot a(p,T)$; — если энергетика типоспецифична, то $x_r = K_r(T) \cdot a(p,T)$.

Для такой смеси сохраняются базовые термодинамические свойства модели. Поскольку для каждого подансамбля выполняется тождество

$$d n_r / d(\ln x_r) = \text{Var}_r(i) \geq 0,$$

суммарный отклик также остаётся неотрицательным. В частности, при единой активности x получаем

$$d q_{abs} / d(\ln x) = \sum_{r=1}^R C_r \cdot \text{Var}_r(i) \geq 0.$$

В пределе малых давлений каждый подансамбль даёт линейный вклад

$$n_r(x_r) = s_{1,r} \cdot x_r + O(x_r^2),$$

так что начальный наклон суммарной изотермы определяется суперпозицией низкодавленческих коэффициентов сродства, тогда как насыщение остаётся ограниченным суммой предельных заполнений по подансамблям. Это показывает, почему слабая примесь высокоаффинных доменов может заметно изменить область малых давлений, не разрушая основной диапазон и предельную ёмкость модели.

Кривизна и особенности суммарной изотермы в этой постановке являются следствием распределения микроструктуры и/или энергетика, а не произвольной формы аппроксимации.

10.3. Обратная задача (идентификация параметров) и обусловленность

Параметры θ восстанавливаются из данных $q_{abs}(p,T)$ при физических

ограничения допустимости ($\beta \geq 0$; корректный выбор i_{\max} через $v_c - i\beta > 0$; термодинамическая связь $x = K(T) \cdot a(p,T)$; а также ограничения на структурные параметры, если они фиксируются независимо).

Ключевой особенностью является обусловленность обратной задачи: на узком диапазоне давлений и/или при ограниченном числе температур разные наборы θ могут давать близкие предсказания $q_{\text{abs}}(p,T)$. Поэтому идентификация должна сопровождаться анализом:

- чувствительности q_{abs} к параметрам (градиенты и масштабы влияния),
- профилей невязки (показывающих вырождение и корреляции параметров),
- и при необходимости внешними структурными ограничениями на v_c, v_{mi} и ω .

В этой постановке “подгонка” перестаёт быть подбором кривой и становится процедурой извлечения интерпретируемых характеристик клетки при явных ограничениях допустимости и воспроизводимом критерии качества. В данной работе таким критерием служит невзвешенная целевая функция $S = \sum(\Delta q^2)$, а табличные неопределённости используются отдельно для метрологической диагностики через z -метрики и χ_{red}^2 .

Приложение 11 (опциональное). Второй кейс: CH_4 на RM 8850 и контроль одной точки

Этот раздел фиксирует переносимость по адсорбату при неизменной структуре сорбента: сохраняются структурные параметры клетки и масштаба (v_c, v_{mi}, ω), а меняются термодинамические параметры $K(T)$ и молекулярно-геометрический параметр β , относящиеся к конкретному адсорбату.

Ниже приведены табличные значения абсолютной адсорбции CH_4 на RM 8850 при четырёх температурах (до ~ 3 МПа) в том же формате, что и для CO_2 : давление p (МПа), абсолютная адсорбция q_{abs} (ммоль/г), неопределённость $U(q_{\text{abs}})$ (ммоль/г) при $k = 2$.

$T \approx 298.1 \text{ K}$

p , МПа	q_{abs} , ммоль/г	U , ммоль/г
2.999	4.209	0.048
2.490	3.985	0.048
2.005	3.713	0.048
1.505	3.323	0.048
1.007	2.737	0.048
0.751	2.305	0.047
0.503	1.752	0.047
0.251	1.012	0.047
0.105	0.509	0.046
0.075	0.395	0.046
0.046	0.283	0.046
0.027	0.207	0.046

$T \approx 333.1 \text{ K}$

p , МПа	q_{abs} , ммоль/г	U , ммоль/г
2.950	3.176	0.048
2.502	2.942	0.048
2.006	2.627	0.047
1.492	2.209	0.047
1.004	1.683	0.047
0.752	1.344	0.047
0.504	0.959	0.046
0.259	0.527	0.046
0.107	0.231	0.046
0.082	0.202	0.046

0.051	0.137	0.046
0.026	0.082	0.046

$T \approx 353.0 \text{ K}$

$p, \text{ МПа}$	$q_{\text{abs}}, \text{ ммоль/г}$	$U, \text{ ммоль/г}$
2.890	2.665	0.047
2.501	2.464	0.047
2.004	2.158	0.047
1.500	1.773	0.047
0.998	1.301	0.047
0.741	1.016	0.046
0.506	0.726	0.046
0.249	0.379	0.046
0.109	0.175	0.046
0.067	0.111	0.046
0.051	0.086	0.046
0.025	0.047	0.046

$T \approx 393.0 \text{ K}$

$p, \text{ МПа}$	$q_{\text{abs}}, \text{ ммоль/г}$	$U, \text{ ммоль/г}$
2.980	1.953	0.047
2.501	1.734	0.047
2.003	1.472	0.047
1.500	1.177	0.046
0.995	0.836	0.046
0.750	0.650	0.046
0.502	0.451	0.046
0.250	0.238	0.046
0.101	0.106	0.046
0.079	0.086	0.046
0.049	0.058	0.046
0.030	0.039	0.046

Параметры SSI-описания для CH_4 на тех же клетках ($\omega = 14$) берутся из: Wedler C. et al., Journal of Chemical & Engineering Data (2024), DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358 (таблица параметров SSI для CH_4 на RM 8850). Для согласования с принятой здесь знаковой конвенцией фиксируется следующее: если источник задаёт тепловой эффект адсорбции как $\Delta H_{\text{ads}} < 0$, то в нашей записи используется $E_{\text{ads}} = -\Delta H_{\text{ads}} > 0$ в экспоненте $K(T) = K_0 \cdot \exp(E_{\text{ads}}/(R \cdot T))$. Поэтому численное значение “ $-\Delta E_{\text{ads}} = 16.933 \text{ кДж/моль}$ ” из источника соответствует $E_{\text{ads}} = 16.933 \text{ кДж/моль}$ в принятой здесь конвенции. Предэкспонента приводится в согласованных единицах: при $f_0 = 1 \text{ МПа}$ удобно выражать K_0 в $1/\text{МПа}$. В числах источника: $K_0 \times 10^4 = 97.202$ (то есть $K_0 = 0.0097202 \text{ 1/МПа}$ в данной нормировке); $E_{\text{ads}} = 16.933 \text{ кДж/моль}$; $\beta = 58.316 \text{ \AA}^3$.

Для CH_4 приведён контроль одной точки: $T \approx 298.07 \text{ K}$, $p = 0.105 \text{ МПа}$, $q_{\text{abs,exp}} = 0.509 \text{ ммоль/г}$. Получено $q_{\text{abs,model}} \approx 0.497 \text{ ммоль/г}$, $|\Delta q| \approx 0.012 \text{ ммоль/г}$ и $z \approx 0.26$. Этот расчёт подтверждает переносимость алгоритма при смене термодинамических параметров.

Приложение 12. Обозначения и единицы

Ниже фиксируются обозначения в единой конвенции текста.

T – температура, К.

p – давление, МПа.

$\varphi(p, T)$ – коэффициент фугасности (из уравнения состояния или табличного расчёта).

$f(p, T)$ – фугасность, $f = \varphi(p, T) \cdot p$ (в МПа при p , заданном в МПа).

f_0 – стандартное состояние для активности; в работе принимается $f_0 = 1 \text{ МПа}$.

$a(p, T)$ – активность, $a = f/f_0$ (безразмерная).

x – параметр сродства (безразмерный).

В режиме идеального газа ($\varphi = 1$):

$$x = K(T) \cdot p.$$

При учёте неидеальности:

$$x = K(T) \cdot f(p, T) = K(T) \cdot \varphi(p, T) \cdot p.$$

$K(T)$ имеет размерность 1/МПа, поэтому x безразмерен.

$K(T)$ – температурно-зависимый параметр сродства, 1/МПа.

K_0 – предэкспонента в выражении для $K(T)$, 1/МПа.

E_{ads} – параметр энергии сродства адсорбент–адсорбат, кДж/моль.

R – газовая постоянная, кДж/(моль·К).

Знаковая конвенция:

$$K(T) = K_0 \cdot \exp(E_{ads}/(R \cdot T)), \quad E_{ads} > 0.$$

Рост $K(T)$ при уменьшении T соответствует экзотермической адсорбции.

Связь с энтальпией адсорбции: $E_{ads} = -\Delta H_{ads} > 0$.

Правила переноса параметров из литературы:

если приведена теплота адсорбции $Q_{st} > 0$, принимается $E_{ads} = Q_{st}$;

если приведена энтальпия $\Delta H_{ads} < 0$, принимается $E_{ads} = |\Delta H_{ads}|$;

если используется форма $K(T) = K_0 \cdot \exp(-E'/(R \cdot T))$, в принятой здесь конвенции принимается $E_{ads} = E'$.

Контроль знака: при $E_{ads} > 0$ должно выполняться $K(298 \text{ K}) > K(333 \text{ K})$.

v_c – конфигурационный объём клетки, Å³.

v_{mi} – удельный микропоровый объём, см³/г.

ω – структурная вместимость клетки (целое число; верхняя граница заполнений).

β – эффективный исключаемый объём на частицу, Å³.

Перевод объёма клетки:

$$v_c(\text{см}^3) = v_c(\text{Å}^3) \cdot 1e-24.$$

В статистической сумме v_c и β используются в Å³; при вычислении C_{mmol} применяется перевод в см³.

i – число частиц в клетке.

i_{max} – максимальное допустимое i с учётом ω и условия $v_c - i \cdot \beta > 0$.

$w_i(x)$ – статистический вес состояния i .

$Z(x)$ – статистическая сумма.

$P_i(x)$ – вероятность состояния i .

$n(x)$ – среднее заполнение клетки (молекул/клетку).

C_{mmol} – коэффициент пересчёта из «молекул/клетку» в «ммоль/г».

q_{abs} – абсолютная адсорбция, ммоль/г.

q_{ex} – избыточная адсорбция, ммоль/г (если указана в источнике; сопоставление проводится по q_{abs}).

$U(q)$ – расширенная неопределённость (как правило, при коэффициенте охвата $k = 2$).

$u(q)$ – стандартная неопределённость; при U , заданной при $k = 2$, используется $u = U/2$.

Приложение 13. Источники данных и параметров, использованных в эталонной проверке

Верификация модели выполняется по табличным данным абсолютной адсорбции CO₂ и CH₄ на эталонном материале NIST RM 8850 (Zeolite Y). Сопоставление проводится точка-в-точку по табличным значениям (T , p) с использованием q_{abs} и соответствующих неопределённостей $U(q_{abs})$ в нормированных остатках.

Основная публикация:

Wedler C., Ferre A., Azzan H., Danaci D., Petit C., Pini R.
Binary Adsorption Equilibria of Three CO₂+CH₄ Mixtures on NIST Reference Zeolite Y (RM 8850) at Temperatures from 298 to 353 K and Pressures up to 3 MPa.
Journal of Chemical & Engineering Data, 2024. DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358.

Статья содержит унарные изотермы CO₂ и CH₄ (до 393 K), бинарные данные (298–353 K), табличные неопределённости и параметры SSI.

Машиночитаемый архив исходных данных и расчётов:

Zenodo record 17604326,
"Reference data and model results files for binary adsorption equilibria of three CO₂+CH₄ mixtures on NIST reference zeolite Y".
DOI: 10.5281/zenodo.17604326.

Используются файлы с унарными и бинарными таблицами данных и расчётными результатами SSI-модели.

Документация по эталонному образцу:

NIST (National Institute of Standards and Technology).
Reference Material 8850 (Zeolite Y), Report of Investigation / certificate documentation for RM 8850.

Метрологическая основа:

JCGM 100:2008 (GUM).
Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement.
Используется для интерпретации связи расширенной и стандартной неопределённости.

Терминология адсорбции:

Thommes M. et al.
Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report).
Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9–10), 1051–1069.

Приложение 14. Валидация на NIST RM 8850 (Zeolite Y): унарная адсорбция CO₂

Параметры (фиксированы):

$v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$
 $\omega = 14$
 $v_{mi} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$
 $K_0 = 13.229 \times 10^{-4} \text{ 1/МПа}$
 $E_{ads} = 33.675 \text{ кДж/моль}$
 $\beta = 57.542 \text{ \AA}^3$
 $C_{mmol} = 0.6204059549658079 \text{ ммоль/г на (1 молекулу/клетку)}$

Сопоставление проводится в режиме $\phi = 1$.

Формат колонок:

T(K) p(МПа) q_{exp}(ммоль/г) U(ммоль/г) q_{model}(ммоль/г) $\Delta q = q_{model} - q_{exp}$
u = U/2 z = $\Delta q/u$

U – расширенная неопределённость при k = 2.

Стандартная неопределённость: u = U/2.

Сводные метрики (48 точек):

MAE = 0.0365406 ммоль/г
 RMSE = 0.0546238 ммоль/г
 max|Δq| = 0.179234 ммоль/г
 MRE = 1.612898 %
 mean(z²) = 34.884183
 max|z| = 19.914889

Сводные метрики (p ≥ 0.25 МПа, 32 точки):

MAE = 0.0157766 ммоль/г
 RMSE = 0.0228590 ммоль/г
 max|Δq| = 0.050966 ммоль/г
 MRE = 0.274605 %
 mean(z²) = 4.695097
 max|z| = 4.977263

Табличные данные соответствуют унарным данным CO₂ для RM 8850; значения q_model, Δq, u и z получены прямым расчётом при указанных параметрах.

T(K)	p(МПа)	q_exp	U	q_model	Δq	u	z
298.06	3.008	8.160	0.022	8.109034	-0.050966	0.011000	-4.633273
298.06	2.509	8.070	0.022	8.045065	-0.024935	0.011000	-2.266818
298.06	2.010	7.961	0.022	7.961363	+0.000363	0.011000	+0.033000
298.06	1.505	7.823	0.022	7.842691	+0.019691	0.011000	+1.790091
298.06	1.005	7.615	0.022	7.657729	+0.042729	0.011000	+3.884455
298.06	0.750	7.459	0.022	7.508077	+0.049077	0.011000	+4.461545
298.06	0.504	7.234	0.022	7.281094	+0.047094	0.011000	+4.281273
298.06	0.254	6.801	0.022	6.814516	+0.013516	0.011000	+1.228727
298.06	0.110	6.133	0.021	6.084943	-0.048057	0.010500	-4.577810
298.06	0.074	5.740	0.021	5.666695	-0.073305	0.010500	-6.981429
298.06	0.053	5.355	0.021	5.275454	-0.079546	0.010500	-7.575810
298.06	0.033	4.710	0.020	4.660293	-0.049707	0.010000	-4.970700
333.06	2.908	7.492	0.022	7.468631	-0.023369	0.011000	-2.124455
333.06	2.499	7.399	0.022	7.383509	-0.015491	0.011000	-1.408273
333.06	2.005	7.260	0.022	7.252207	-0.007793	0.011000	-0.708455
333.06	1.502	7.065	0.022	7.065253	+0.000253	0.011000	+0.023000
333.06	1.003	6.775	0.021	6.772727	-0.002273	0.010500	-0.216476
333.06	0.750	6.545	0.021	6.537096	-0.007904	0.010500	-0.752762
333.06	0.504	6.193	0.021	6.177049	-0.015951	0.010500	-1.519143
333.06	0.253	5.451	0.021	5.438187	-0.012813	0.010500	-1.220286
333.06	0.111	4.304	0.020	4.360522	+0.056522	0.010000	+5.652200
333.06	0.083	3.851	0.019	3.939112	+0.088112	0.009500	+9.275999
333.06	0.053	3.193	0.019	3.268518	+0.075518	0.009500	+7.949263
333.06	0.033	2.548	0.019	2.567820	+0.019820	0.009500	+2.086316
353.05	2.972	7.068	0.021	7.062429	-0.005571	0.010500	-0.530571
353.05	2.510	6.945	0.021	6.944016	-0.000984	0.010500	-0.093714
353.05	2.010	6.778	0.021	6.778296	+0.000296	0.010500	+0.028190
353.05	1.501	6.543	0.021	6.541868	-0.001132	0.010500	-0.107810
353.05	1.007	6.184	0.021	6.180975	-0.003025	0.010500	-0.288095
353.05	0.752	5.892	0.021	5.886617	-0.005383	0.010500	-0.512667
353.05	0.504	5.439	0.021	5.439123	+0.000123	0.010500	+0.011714
353.05	0.255	4.517	0.020	4.561535	+0.044535	0.010000	+4.453500
353.05	0.107	3.194	0.019	3.290693	+0.096693	0.009500	+10.178211
353.05	0.078	2.756	0.019	2.820326	+0.064326	0.009500	+6.771158
353.05	0.052	2.229	0.018	2.245300	+0.016300	0.009000	+1.811111
353.05	0.027	1.626	0.018	1.446766	-0.179234	0.009000	-19.914889

393.00	3.018	6.111	0.021	6.113807	+0.002807	0.010500	+0.267333
393.00	2.501	5.926	0.021	5.923473	-0.002527	0.010500	-0.240667
393.00	2.002	5.693	0.021	5.683626	-0.009374	0.010500	-0.892762
393.00	1.502	5.362	0.020	5.350354	-0.011646	0.010000	-1.164600
393.00	0.997	4.843	0.020	4.829803	-0.013197	0.010000	-1.319700
393.00	0.752	4.445	0.020	4.443233	-0.001767	0.010000	-0.176700
393.00	0.503	3.840	0.019	3.860982	+0.020982	0.009500	+2.208632
393.00	0.258	2.819	0.019	2.866284	+0.047284	0.009500	+4.977263
393.00	0.105	1.711	0.018	1.650439	-0.060561	0.009000	-6.729000
393.00	0.079	1.417	0.018	1.340791	-0.076209	0.009000	-8.467667
393.00	0.052	1.064	0.017	0.966391	-0.097609	0.008500	-11.483412
393.00	0.029	0.759	0.017	0.591421	-0.167579	0.008500	-19.715176

Структура нормированных остатков демонстрирует систематическое увеличение $|z|$ в области малых давлений ($p < 0.15$ МПа), при удовлетворительном согласовании в диапазоне $p \geq 0.25$ МПа.

Список литературы

1. Wedler, C.; Ferre, A.; Azzan, H.; Danaci, D.; Petit, C.; Pini, R. Binary Adsorption Equilibria of Three CO₂ + CH₄ Mixtures on NIST Reference Zeolite Y (RM 8850) at Temperatures from 298 to 353 K and Pressures up to 3 MPa. *J. Chem. Eng. Data* 2024, 69 (11), 4216–4229. DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358.
2. Cavenati, S.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data* 2004, 49 (4), 1095–1101. DOI: 10.1021/je0498917.
3. Mason, J. A.; Sumida, K.; Herm, Z. R.; Krishna, R.; Long, J. R. Evaluating Metal–Organic Frameworks for Post-Combustion Carbon Dioxide Capture via Temperature Swing Adsorption. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4 (8), 3030–3040. DOI: 10.1039/C1EE01720A.
4. Mulgundmath, V. P.; Tezel, F. H.; Saatcioglu, T.; Golden, T. C. Adsorption and Separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by 13X Zeolite. *Can. J. Chem. Eng.* 2012, 90 (3), 730–738. DOI: 10.1002/cjce.20592.
5. Peng, D.-Y.; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 1976, 15 (1), 59–64. DOI: 10.1021/i160057a011.
6. Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *AIChE J.* 1965, 11 (1), 121–127. DOI: 10.1002/aic.690110125.
7. Bahamon, D.; Díaz-Márquez, A.; Gamallo, P.; Vega, L. F. Energetic Evaluation of Swing Adsorption Processes for CO₂ Capture in Selected MOFs and Zeolites: Effect of Impurities. *Chem. Eng. J.* 2018, 342, 458–473. DOI: 10.1016/j.cej.2018.02.094.
8. Wilkins, N. S.; Sawada, J. A.; Rajendran, A. Measurement of Competitive CO₂ and H₂O Adsorption on Zeolite 13X for Post-Combustion CO₂ Capture. *Adsorption* 2020, 26 (5), 765–779. DOI: 10.1007/s10450-020-00199-3.
9. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* 2015, 87 (9–10), 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
10. JCGM 100:2008. *Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; Joint Committee for Guides in Metrology, 2008. (Стандартная ссылка, DOI обычно не присваивается).

© 2025 Рыбаков Павел Игоревич.

Работа распространяется по лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International.

Разрешается некоммерческое использование, распространение, изучение и модификация при условии указания авторства.

Любое коммерческое использование требует предварительного письменного разрешения автора.

ORCID: 0009-0001-7921-9499
DOI: 10.5281/zenodo.19096512
Контакт для обращений: pavel_rabota1996@mail.ru
ВКонтакте: vk.com/id1059469430