

Клеточная модель адсорбции в микропорах. Часть 3: Тожества флуктуация–отклик, неэквивалентность парной модели и пороги бинарной смеси

Аннотация

Клеточная модель с конечной статистической суммой порождает точные связи между изотермой и её откликами, которые выполняются тождественно и не зависят от конкретных значений параметров. В этой работе такие связи систематически выведены и проверены.

В унарном случае доказано: $dn/d(\ln x) \equiv \text{Var}(i)$, то есть производная среднего заполнения по логарифму активности тождественно равна дисперсии заполнения клетки. Отсюда следуют монотонность изотермы и строгие границы отклика (оценка Поповичу: $\text{Var}(i) \leq \omega^2/4$). Для бинарной смеси матрица отклика по логарифмам активностей тождественно совпадает с ковариационной матрицей заполнений (i, j) , что обеспечивает симметрию перекрёстных откликов $J_{12} = J_{21}$ и положительную полуопределённость; в частности, $\text{Cov}(i,j)^2 \leq \text{Var}(i)\text{Var}(j)$. Выведена универсальная асимптотика насыщения: дефицит до предельного заполнения убывает как $1/x$, а коэффициент определяется отношением двух старших членов статсуммы.

Для свободнообъёмного конфигурационного множителя $f(i) = (1 - \alpha_i)^{i}$ доказана строгая неэквивалентность парной модели решёточного газа: третья конечная разность $\Delta^3 L(i)$ редуцированного лог-вклада $L(i) = \ln f(i)$ отлична от нуля при допустимых $\alpha = \beta/v_c$ (на RM 8850 для CO_2 $\alpha \approx 0.060$). Следовательно, точная редукция к чисто парным взаимодействиям невозможна без многочастичных эффективных вкладов.

Для бинарной смеси CO_2/CH_4 получены аналитические пороги смены доминирующего насыщенного микросостояния на границе $i + j = \omega$. Для RM 8850 при $\omega = 14$ рассчитаны пороговые составы газовой фазы $y^*_{\text{CO}_2}$ (при 298 К диапазон от $\sim 5.65 \times 10^{-4}$ до $\sim 1.002 \times 10^{-1}$). Модель сопоставлена с изотермами Лэнгмюра, Тота и Сипса по данным RM 8850; приведены сравнительные таблицы производных и кривизн.

Верификация на унарных данных CO_2 для RM 8850 (48 точек, 298–393 К): MAE = 0.0365 ммоль/г, RMSE = 0.0546 ммоль/г. В диапазоне $p \geq 0.25$ МПа: $\text{mean}(z^2) = 4.7$, $\text{max}|z| = 4.98$. Замена p на фугасность изменяет интерпретацию активности, но не нарушает доказанных тождеств.

Ключевые слова

адсорбция; микропоры; цеолит Y; NIST RM 8850; клеточная статистическая модель; конечная вместимость; свободный объём; гранд-канонический ансамбль; флуктуация–отклик; ковариационная матрица отклика; решёточный газ; парные взаимодействия; многочастичные эффективные взаимодействия; бинарная смесь; CO_2/CH_4 ; пороги состава.

Место в цикле: работа опирается на теоретический фундамент работ [Ч.1, Ч.2] и развивает строгие следствия клеточной модели – тождества отклика, кривизны изотермы и матричную структуру бинарных откликов. Сравнение с феноменологическими изотермами выполнено на едином наборе NIST RM 8850. Результаты используются в работах [Ч.4]–[Ч.6].

1. Введение

Клеточная модель с конечной статистической суммой, введённая в Частях 1–2, порождает точные связи между средними заполнениями и их откликами – связи,

которые не зависят от значений параметров и не имеют аналогов в феноменологических изотермах. В частности, при одинаково хорошем воспроизведении $q(p,T)$ изотермы Лэнгмюра, Тота и Сипса могут существенно различаться по производным $dq/d(\ln p)$, тогда как клеточная модель фиксирует отклик тождественно через дисперсию заполнения.

В классических решёточных постановках неидеальность обычно параметризуют через парные взаимодействия, то есть через энергию, квадратично зависящую от числа частиц. Для микропористых материалов существен ещё один фактор – конечный свободный объём характерной поры, который в клеточной модели вводится через конфигурационный множитель. Возникает вопрос: эквивалентно ли свободнообъёмное подавление чисто парной схеме? В этой работе показано, что нет.

В работе получены пять основных результатов.

Во-первых, для класса клеточных моделей с конечной статистической суммой выведены строгие тождества флуктуация–отклик: в унарном случае производная среднего заполнения по \ln активности тождественно равна дисперсии, а в бинарном случае матрица отклика по \ln активностям совпадает с ковариационной матрицей заполнений.

Во-вторых, доказана универсальная предельная структура насыщения: дефицит до насыщения убывает как $1/x$, а коэффициент определяется отношением двух старших коэффициентов статистической суммы.

В-третьих, для свободнообъёмного конфигурационного множителя сформулирован строгий дискретный критерий неэквивалентности чисто парной модели решёточного газа: ненулевая третья конечная разность редуцированного лог-вклада означает, что точная редукция к одной лишь парной энергии невозможна без введения эффективных многочастичных взаимодействий.

В-четвёртых, для бинарной смеси CO_2/CH_4 получены аналитические пороги смены доминирующего насыщенного микросостояния на границе $i + j = \omega$.

В-пятых, модель параметризована и проверена на эталонном материале NIST RM 8850.

Следовательно, свободнообъёмное подавление эквивалентно решёточной модели только при введении эффективных многочастичных вкладов (кубических и выше по заполнению); чисто парной редукции недостаточно.

Активности задаются в приближении идеальной активности: для унарного случая $x = K(T)p$, для смеси $x_k = K_k(T)p y_k$. При учёте неидеальности газа давление заменяется фугасностью; при этом структура статистической суммы и выводимые тождества отклика сохраняются, изменяется лишь термодинамическая интерпретация активности и, соответственно, связь пороговых условий с составом газовой фазы.

В разделе 2 вводятся обозначения и формулируется клеточная модель для унарного случая и смеси CO_2/CH_4 . В разделе 3 доказываются тождества отклика. В разделе 4 выводится универсальная асимптотика насыщения. Используется свободнообъёмная форма конфигурационного множителя. В разделе 6 выводятся пороги смены доминирующего насыщенного микросостояния для смеси и приводятся численные значения для RM 8850. В разделах 7–10 описываются данные, алгоритм расчёта и проводится сверка на RM 8850 с сопоставлением с изотермами Langmuir/Tóth/Sips. Заключительные разделы посвящены обсуждению и выводам.

2. Обозначения, единицы и режим активности

2.1. Термодинамические переменные и активности

p – давление, МПа.
 T – температура, К.
 $R = 0.008314462618$ кДж/(моль·К).

Рассматривается бинарная газовая смесь CO_2/CH_4 . Для компонента $k \in \{\text{CO}_2, \text{CH}_4\}$
 y_k – мольная доля компонента k в газовой фазе; выполняется $y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CH}_4} = 1$.

Термодинамическая движущая сила адсорбции вводится через безразмерные активности: x в унарном случае и x_k в случае смеси. В приближении идеальной активности (идеального газа) принимается

унарный случай:
 $x = K(T) \cdot p$,

бинарная смесь:
 $x_k = K_k(T) \cdot p \cdot y_k$.

Температурная зависимость коэффициентов сродства задаётся параметризацией

$$K_k(T) = K0_k \cdot \exp(E_k / (R \cdot T)),$$

где $K0_k$ имеет размерность 1/МПа, а E_k – кДж/моль.

При необходимости учёта неидеальности газа давление $p \cdot y_k$ в определении активности заменяется фугасностью компонента f_k (в тех же единицах, что и давление, МПа):

$$f_k = \varphi_k(p, T, y) \cdot p \cdot y_k,$$
$$x_k = K_k(T) \cdot f_k.$$

В унарном случае аналогично: $f = \varphi(p, T) \cdot p$ и $x = K(T) \cdot f$. Замена p на f изменяет численные значения активностей, но не изменяет форму статистических весов и тождества отклика, выводимые из статистической суммы; меняется только термодинамическая интерпретация параметра активности.

2.2. Параметры клетки и пересчёт к ммоль/г

v_c – объём клетки (элементарного микропорового объёма), Å^3 .
 ω – номинальная максимальная вместимость клетки (целое).
 v_{mi} – микропоровый объём на единицу массы сорбента, $\text{см}^3/\text{г}$.

β_k – эффективный параметр объёмного исключения (упаковки) для компонента k , Å^3 ;
параметр используется в конфигурационном множителе свободного объёма и задаёт геометрическое подавление многократной загрузки клетки.

n_k – среднее число молекул компонента k в клетке (молекул/клетку).
 q_k – абсолютная адсорбция компонента k , ммоль/г.

Пересчёт среднего заполнения клетки в абсолютную адсорбцию задаётся линейным соотношением

$$q_k = C_{\text{mmol}} \cdot n_k,$$

где C_{mmol} – коэффициент пересчёта “молекулы/клетку \rightarrow ммоль/г” (ммоль/г на 1 молекулу/клетку). Коэффициент C_{mmol} определяется структурными параметрами v_{mi} и v_c с учётом перевода $1 \text{ Å}^3 = 10^{-24} \text{ см}^3$; явная формула и численный расчёт C_{mmol} приведены в Приложении А.

В последующих разделах ограничения допустимости микросостояний формулируются как совместное выполнение условия вместимости $i + j \leq \omega$ и геометрического условия положительного свободного объёма (например, $i\beta < v_c$ в унарном случае и $i\beta_{CO_2} + j\beta_{CH_4} < v_c$ в бинарном случае), что задаёт фактически допустимый набор микросостояний, суммируемых в статистической сумме.

3. Клеточная статистическая модель

3.1. Унарный случай

Рассматривается клетка объёма v_c с номинальной вместимостью ω . Микросостояние характеризуется целым числом молекул i .

Допустимые микросостояния определяются условиями:

i принимает значения $0, 1, \dots, \omega$;

выполняется геометрическое ограничение $i\beta < v_c$.

Если $i\beta$ больше либо равно v_c , состояние считается недопустимым и исключается из статистической суммы (его вес принимается равным нулю). Удобно ввести фактически допустимый максимум заполнения i_{\max} как наибольшее целое i , не превосходящее ω , для которого выполняется $i\beta < v_c$:

$i_{\max} = \max(i)$, где $i \leq \omega$ и $i\beta < v_c$.

Статистический вес микросостояния при безразмерной активности x задаётся:

$$w(i; x) = (x^i / i!) \cdot f(i),$$

где $i!$ — фактор неразличимости частиц (фиксирует выбранную нормировку микровесов), а $f(i)$ — конфигурационный множитель, не зависящий от x . Для дальнейших преобразований удобно также определить коэффициенты:

$$a(i) = f(i) / i!, \text{ так что } w(i; x) = x^i \cdot a(i).$$

Используется свободнообъёмная форма конфигурационного множителя. Вводится параметр $\alpha = \beta / v_c$. Тогда:

$$f(0) = 1;$$

$$\text{для } i \geq 1 \text{ при условии } i\beta < v_c: f(i) = (1 - \alpha \cdot i)^i;$$

$$\text{для } i, \text{ нарушающих } i\beta < v_c: f(i) = 0.$$

Статистическая сумма (конечная) определяется как сумма весов по всем номинально возможным состояниям, при этом недопустимые состояния автоматически исключаются из-за $f(i)=0$:

$$Z(x) = \text{сумма } w(i; x) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega.$$

Эквивалентно, поскольку вклад дают только допустимые i , можно писать:

$$Z(x) = \text{сумма } w(i; x) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } i_{\max}.$$

Вероятность микросостояния:

$$P(i; x) = w(i; x) / Z(x).$$

Среднее заполнение клетки:

$n(x) = \text{сумма } i \cdot P(i; x) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega$ (или по i от 0 до i_{\max} — эквивалентно при принятой конвенции $f(i)=0$ для недопустимых i).

Второй момент и дисперсия заполнения:

$$m_2(x) = \text{сумма } i^2 \cdot P(i; x) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega,$$

$$\text{Var}(i; x) = m_2(x) - [n(x)]^2.$$

3.2. Бинарная смесь CO_2/CH_4

Микросостояние задаётся парой целых чисел (i, j) , где:

i — число молекул CO_2 в клетке,

j — число молекул CH_4 в клетке.

Состояние (i, j) считается допустимым, если одновременно выполнены условия:

1. $i \geq 0, j \geq 0$, и $i + j \leq \omega$;

2. $i \cdot \beta_{\text{CO}_2} + j \cdot \beta_{\text{CH}_4} < v_{\text{с}}$.

Если хотя бы одно условие нарушено, состояние считается недопустимым и исключается из статистической суммы (его вес принимается равным нулю).

Статистический вес микросостояния при активностях x_{CO_2} и x_{CH_4} задаётся:

$$w(i, j) = (x_{\text{CO}_2}^i / i!) \cdot (x_{\text{CH}_4}^j / j!) \cdot f(i, j),$$

где $i!$ и $j!$ — факторы неразличимости частиц. Для удобства вводится:

$$a(i, j) = f(i, j) / (i! \cdot j!), \text{ так что } w(i, j) = x_{\text{CO}_2}^i \cdot x_{\text{CH}_4}^j \cdot a(i, j).$$

Свободнообъёмный конфигурационный множитель задаётся через долю свободного объёма, зависящую от суммарного исключённого объёма в клетке. Определим:

$$s(i, j) = (i \cdot \beta_{\text{CO}_2} + j \cdot \beta_{\text{CH}_4}) / v_{\text{с}}.$$

Тогда принимается:

$$f(0, 0) = 1;$$

для допустимых (i, j) : $f(i, j) = (1 - s(i, j))$ в степени $(i + j)$;

для недопустимых (i, j) : $f(i, j) = 0$.

Выбранное правило для $f(i, j)$ является минимальным свободнообъёмным замыканием: суммарный исключённый объём уменьшает долю доступного объёма, а показатель $(i + j)$ отражает подавление конфигурационной доступности по мере роста общего числа молекул в клетке. Это замыкание не является единственно возможным: допустимы более детальные варианты (например, с иной зависимостью свободного объёма от заполнения). Такие варианты меняют численные значения порогов и форму изотерм смеси, но не меняют общую структуру конечной статистической суммы и сохраняют тождества отклика для класса степенных весов по активностям.

Статистическая сумма (конечная) записывается как сумма по всем парам (i, j) , удовлетворяющим ограничению $i + j \leq \omega$; недопустимые пары автоматически исключаются за счёт $f(i, j) = 0$:

$Z(x_{\text{CO}_2}, x_{\text{CH}_4}) = \text{сумма } w(i, j) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega \text{ и по } j \text{ от } 0 \text{ до } (\omega - i)$.

Вероятность микросостояния:

$P(i, j) = w(i, j) / Z(x_{\text{CO}_2}, x_{\text{CH}_4})$.

Средние заполнения по компонентам:

$n_{\text{CO}_2} = \text{сумма } i \cdot P(i, j) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega \text{ и по } j \text{ от } 0 \text{ до } (\omega - i)$;

$n_{\text{CH}_4} = \text{сумма } j \cdot P(i, j) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega \text{ и по } j \text{ от } 0 \text{ до } (\omega - i)$.

Вторые моменты:

$m_{2\text{CO}_2} = \text{сумма } i^2 \cdot P(i, j) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega \text{ и по } j \text{ от } 0 \text{ до } (\omega - i)$;

$m_{2\text{CH}_4} = \text{сумма } j^2 \cdot P(i, j) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega \text{ и по } j \text{ от } 0 \text{ до } (\omega - i)$;

$m_{11} = \text{сумма } (i \cdot j) \cdot P(i, j) \text{ по } i \text{ от } 0 \text{ до } \omega \text{ и по } j \text{ от } 0 \text{ до } (\omega - i)$.

Дисперсии и ковариация:

$\text{VarCO}_2 = m_{2\text{CO}_2} - (n_{\text{CO}_2})^2$;

$\text{VarCH}_4 = m_{2\text{CH}_4} - (n_{\text{CH}_4})^2$;

$\text{CovCO}_2\text{CH}_4 = m_{11} - n_{\text{CO}_2} \cdot n_{\text{CH}_4}$.

4. Инварианты отклика (строгие тождества)

4.1. Унарный случай: производная n по $\ln x$ равна дисперсии заполнения

В унарной модели веса микросостояний имеют вид $w_i(x) = x$ в степени i , умножить на a_i , где коэффициенты a_i не зависят от x и определяются как $a_i = f(i) / i!$.

Статистическая сумма является конечной суммой по допустимым i : $Z(x) = \text{сумма по всем допустимым } i \text{ величин } x \text{ в степени } i, \text{ умножить на } a_i$.

Распределение по микросостояниям: $P(i) = w_i(x) / Z(x)$.

Среднее заполнение: $n(x) = \text{сумма по всем допустимым } i \text{ величин } i * P(i)$.

Ключевое тождество получается из того, что x входит в веса только степенным образом. Производная логарифма статистической суммы по $\ln x$ равна среднему заполнению: производная $\ln Z(x)$ по $\ln x$ равна $n(x)$.

Действительно, производная Z по x равна сумме $i * x$ в степени $(i-1) * a_i$ по допустимым i , поэтому $x/Z * dZ/dx$ равна сумме $i * (x \text{ в степени } i * a_i) / Z$, то есть сумме $i * P(i)$, что и есть $n(x)$. Следовательно: $d \ln Z / d \ln x = n(x)$.

Вторая производная даёт дисперсию целочисленного заполнения: производная $n(x)$ по $\ln x$ равна дисперсии заполнения.

То есть строго выполняется: $dn / d(\ln x) = \text{Var}$, где $\text{Var} = \text{сумма } i^2 * P(i) \text{ по допустимым } i \text{ минус } n(x)^2$.

Поскольку дисперсия неотрицательна, сразу следует: $dn / d(\ln x) \geq 0$.

Следствия для унарного случая:

1. Монотонность.

$n(x)$ не убывает при росте x .

2. Ограниченность отклика сверху.

Заполнение i принимает значения на конечном отрезке $0 \dots i_{\text{max}}$. Поэтому дисперсия ограничена универсальной оценкой Поповичу для случайной величины на отрезке $[0, i_{\text{max}}]$: $\text{Var}(i) \leq (i_{\text{max}})^2 / 4$. Поскольку $i_{\text{max}} \leq \omega$, также $\text{Var}(i) \leq \omega^2 / 4$.

3. Связь с откликом по давлению при фиксированной температуре.

При фиксированной температуре T и выборе $x = K(T) \cdot p$ выполняется $\ln x = \ln p + \text{const}$, поэтому $dn/d(\ln p) = dn/d(\ln x) = \text{Var}(i)$. При учёте неидеальности газа вместо p используется фугасность $f(p, T) = \phi(p, T) \cdot p$. В этом случае производные по $\ln x$ и по $\ln f$ совпадают, поскольку $x = K(T) \cdot f$. Для абсолютной адсорбции $q = C_{\text{mmol}} * n$ получаем строго: $dq / d(\ln p) = C_{\text{mmol}} * \text{Var}(i)$.

4.2. Бинарный случай: матрица отклика по \ln активностей равна ковариационной матрице заполнений

В бинарной модели веса микросостояний имеют вид $w(i, j) = x_{\text{CO}_2}$ в степени i умножить на x_{CH_4} в степени j умножить на $a(i, j)$, где $a(i, j)$ не зависит от активностей и задаётся как $a(i, j) = f(i, j) / (i! * j!)$.

Статистическая сумма: $Z(x_{\text{CO}_2}, x_{\text{CH}_4}) = \text{сумма } w(i, j) \text{ по всем допустимым парам } (i, j)$.

Распределение: $P(i, j) = w(i, j) / Z$.

Средние заполнения: $n_{\text{CO}_2} = \text{сумма } i * P(i, j) \text{ по всем допустимым } (i, j)$;

$n_{\text{CH}_4} = \text{сумма } j * P(i, j) \text{ по всем допустимым } (i, j)$.

Как и в унарном случае, логарифм статистической суммы является генератором моментов по параметрам $\ln x_{\text{CO}_2}$ и $\ln x_{\text{CH}_4}$. Отсюда получаются строгие тождества:

- производная $\ln Z$ по $\ln x_{\text{CO}_2}$ равна n_{CO_2} ;
- производная $\ln Z$ по $\ln x_{\text{CH}_4}$ равна n_{CH_4} .

Вторые производные дают элементы матрицы отклика по лог-активностям. Обозначим матрицу отклика J как 2×2 матрицу производных средних заполнений по лог-активностям:

J_{11} = частная производная n_{CO_2} по $\ln x_{\text{CO}_2}$ при фиксированном $\ln x_{\text{CH}_4}$;
 J_{22} = частная производная n_{CH_4} по $\ln x_{\text{CH}_4}$ при фиксированном $\ln x_{\text{CO}_2}$;
 J_{12} = частная производная n_{CO_2} по $\ln x_{\text{CH}_4}$ при фиксированном $\ln x_{\text{CO}_2}$;
 J_{21} = частная производная n_{CH_4} по $\ln x_{\text{CO}_2}$ при фиксированном $\ln x_{\text{CH}_4}$.

Тогда строго выполняется:

$J_{11} = \text{VarCO}_2$,
 $J_{22} = \text{VarCH}_4$,
 $J_{12} = J_{21} = \text{CovCO}_2\text{CH}_4$,

где $\text{VarCO}_2 = \sum i^2 * P(i, j)$ по допустимым (i, j) минус $n_{\text{CO}_2}^2$;
 $\text{VarCH}_4 = \sum j^2 * P(i, j)$ по допустимым (i, j) минус $n_{\text{CH}_4}^2$;
 $\text{CovCO}_2\text{CH}_4 = \sum (i * j) * P(i, j)$ по допустимым (i, j) минус $n_{\text{CO}_2} * n_{\text{CH}_4}$.

То есть матрица отклика по лог-активностям совпадает с ковариационной матрицей случайного вектора заполнений (i, j) относительно распределения $P(i, j)$.

Следствия для бинарного случая:

1. Симметрия перекрёстных откликов.

Производная n_{CO_2} по $\ln x_{\text{CH}_4}$ равна производной n_{CH_4} по $\ln x_{\text{CO}_2}$, то есть $J_{12} = J_{21}$.

2. Положительная полуопределённость матрицы отклика.

Матрица ковариаций всегда положительно полуопределена, следовательно то же верно для J .

3. Неравенство Коши–Шварца для перекрёстных флуктуаций.

$\text{CovCO}_2\text{CH}_4$ в квадрате не превосходит произведения дисперсий: $(\text{CovCO}_2\text{CH}_4)^2 \leq \text{VarCO}_2 * \text{VarCH}_4$.

Эквивалентная форма: определитель матрицы J неотрицателен.

Эти ограничения являются прямыми проверяемыми условиями самосогласованности для любых расчётов смеси в рамках данной клеточной постановки и выбранного набора параметров.

5. Универсальная предельная структура насыщения для конечных сумм

Рассмотрим унарную статистическую сумму как конечную сумму степеней активности x :

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

где a_i неотрицательны, а коэффициент при старшей степени $a_{i_{\text{max}}}$ строго положителен. Индекс i_{max} соответствует максимально допустимому заполнению, которое даёт ненулевой вклад в статистическую сумму (в частности, i_{max} может совпадать с ω , либо быть меньше из-за геометрического ограничения).

При $x \rightarrow$ бесконечности доминируют старшие степени. Введём коэффициент

отношения двух старших вкладов:

$$A = a_{(i_{\max}-1)} / a_{i_{\max}}.$$

Тогда статистическая сумма имеет асимптотическое представление:

$$Z(x) = a_{i_{\max}} \cdot x \text{ в степени } i_{\max} \cdot (1 + A/x + \text{члены порядка } 1/x^2).$$

Среднее заполнение $n(x)$ выражается через статистическую сумму как производная $\ln Z$ по $\ln x$ (см. раздел 4). Подставляя асимптотику для $Z(x)$, получаем универсальную структуру насыщения:

$$n(x) = i_{\max} - A/x + \text{члены порядка } 1/x^2.$$

Эквивалентно, дефицит до насыщения убывает обратно пропорционально активности:

$$i_{\max} - n(x) = A/x + \text{члены порядка } 1/x^2.$$

Таким образом, показатель “хвоста” равен 1 и не зависит от деталей микровесов; это прямое следствие конечности статистической суммы. Вся специфика конкретной модели входит только в коэффициент A , который определяется отношением двух старших коэффициентов статистической суммы и, следовательно, зависит только от вкладов уровней заполнения i_{\max} и $i_{\max}-1$.

Для используемой нормировки весов $w_i(x) = (x \text{ в степени } i / i!) \cdot f(i)$ коэффициенты суммы имеют вид $a_i = f(i)/i!$. Тогда:

$$A = (f(i_{\max}-1)/(i_{\max}-1)!)/(f(i_{\max})/i_{\max}!) = i_{\max} \cdot f(i_{\max}-1)/f(i_{\max}).$$

Для свободнообъёмной формы $f(i) = (1 - i \cdot \alpha)^i$, где $\alpha = \beta/v_c$, коэффициент A можно записать явно:

$$A = i_{\max} \cdot (1 - (i_{\max}-1) \cdot \alpha)^{(i_{\max}-1)} / (1 - i_{\max} \cdot \alpha)^{i_{\max}}.$$

Практическая интерпретация в режиме идеальной активности следующая. При фиксированной температуре x пропорциональна давлению p , то есть $x = K(T) \cdot p$. Абсолютная адсорбция выражается как $q(p) = C_{\text{mmol}} \cdot n(x)$, а предельная ёмкость равна $q_{\text{max}} = C_{\text{mmol}} \cdot i_{\max}$. Тогда при достаточно больших давлениях:

$$\begin{aligned} q_{\text{max}} - q(p) &= C_{\text{mmol}} \cdot (i_{\max} - n(x)) \\ &= C_{\text{mmol}} \cdot A/x + \text{члены порядка } 1/x^2 \\ &= (C_{\text{mmol}} \cdot A / K(T)) \cdot (1/p) + \text{члены порядка } 1/p^2. \end{aligned}$$

Следовательно, в высокодавленной области зависимость $(q_{\text{max}} - q)$ от $1/p$ должна быть близка к линейной, а наклон определяется коэффициентом A и параметрами пересчёта; в рамках модели он фиксируется только двумя старшими микровкладами статистической суммы.

6. Строгая неэквивалентность свободнообъёмной клетки парной решёточной модели

6.1. Парная (двухчастичная) форма и критерий квадратичности

Рассмотрим решёточную постановку, в которой вклад взаимодействий внутри одной клетки зависит только от числа частиц i и учитывает только парные (двухчастичные) взаимодействия. Тогда, с точностью до добавления константы, внутренняя энергия взаимодействий имеет вид

$$E_{\text{int}}(i) = u_1 \cdot i + u_2 \cdot [i \cdot (i - 1) / 2],$$

поскольку число неупорядоченных пар среди i частиц равно $i \cdot (i - 1) / 2$.

Соответствующий множитель в статистическом весе можно записать как $g(i)$, а его редуцированный лог-вклад определить как

$$L_{\text{pair}}(i) = \ln g(i).$$

Поскольку $E_{\text{int}}(i)$ является квадратичной функцией i , то и $L_{\text{pair}}(i)$ (с точностью до линейного преобразования и добавления константы) является квадратичной функцией i на целой сетке.

Для функции, являющейся квадратичной по целочисленному аргументу, третья конечная разность тождественно равна нулю. Введём конечные разности для произвольной функции $L(i)$, определённой на целых i :

$$\text{первая конечная разность: } D1 L(i) = L(i + 1) - L(i);$$

$$\text{вторая конечная разность: } D2 L(i) = L(i + 2) - 2 L(i + 1) + L(i);$$

$$\text{третья конечная разность: } D3 L(i) = L(i + 3) - 3 L(i + 2) + 3 L(i + 1) - L(i).$$

Тогда для любой квадратичной функции выполняется $D3 L(i) = 0$ для всех i . Обратно, если $D3 L(i) = 0$ для всех i на целой сетке, то $L(i)$ является полиномом степени не выше 2 (квадратичной функцией на сетке).

Отсюда следует строгий критерий парности: если существует хотя бы одно допустимое i , для которого $D3 L(i)$ не равно нулю, то $L(i)$ не является квадратичной функцией i и не может быть получено из модели, содержащей только парные взаимодействия внутри клетки.

6.2. Применение к свободнообъёмному конфигурационному множителю

В рассматриваемой клеточной модели вся неидеальность сосредоточена в конфигурационном множителе $f(i)$. Для свободнообъёмной формы принимается

$$f(i) = (1 - \alpha * i) \text{ в степени } i,$$

где $\alpha = \beta / v_c > 0$. Функция определена только на допустимых i , для которых свободный объём положителен, то есть $1 - \alpha * i > 0$ (эквивалентно $i * \beta < v_c$); при нарушении этого условия $f(i)$ полагается равным нулю.

Рассмотрим редуцированный лог-вклад свободнообъёмного множителя:

$$L(i) = \ln f(i) = i * \ln(1 - \alpha * i),$$

определённый на целых допустимых i . Проверим критерий квадратичности через третью конечную разность в точке $i = 0$ (при условии, что состояния $i = 1, 2, 3$ допустимы, то есть $3 * \alpha < 1$).

Сначала выпишем значения: $L(0) = 0$;

$$L(1) = \ln(1 - \alpha);$$

$$L(2) = 2 * \ln(1 - 2 * \alpha);$$

$$L(3) = 3 * \ln(1 - 3 * \alpha).$$

$$\begin{aligned} \text{Тогда третья конечная разность в нуле равна: } D3 L(0) &= L(3) - 3 L(2) + 3 L(1) - L(0) \\ &= 3 * [\ln(1 - 3 * \alpha) - 2 * \ln(1 - 2 * \alpha) + \ln(1 - \alpha)] \\ &= 3 * [h(3 * \alpha) - 2 * h(2 * \alpha) + h(\alpha)]. \end{aligned}$$

Рассмотрим функцию $h(t) = \ln(1 - t)$ на интервале $(0, 1)$. Она строго вогнута, поскольку её вторая производная отрицательна: $h''(t) = -1/(1 - t)^2 < 0$. Для строго вогнутой

функции вторая конечная разность на равноотстоящих узлах строго отрицательна, то есть величина

$$h(3a) - 2h(2a) + h(a)$$

строго меньше нуля при $0 < 3a < 1$. Следовательно $D^2 L(0) = 3 \cdot h$ (вторая конечная разность h на шагах a) < 0 , то есть $D^2 L(0)$ не равна нулю. Следовательно функция $L(i)$ не является квадратичной на целочисленной сетке допустимых i , поскольку для любой квадратичной функции третья конечная разность тождественно равна нулю.

Вывод: свободнообъёмный конфигурационный множитель принципиально не может быть представлен как результат действия только парных (двухчастичных) взаимодействий внутри клетки. Любая точная редукция такого множителя к эквивалентной "решёточной" форме требует эффективных многочастичных взаимодействий (трёхчастичных и выше).

7. Смесь CO_2/CH_4 : пороги смены доминирующего насыщенного микросостояния.

Средние заполнения n_{CO_2} и n_{CH_4} являются гладкими функциями активностей, поскольку определяются усреднением по распределению $P(i, j)$. Однако сама форма распределения $P(i, j)$ может существенно перестраиваться: при изменении условий максимум вероятности (мода) может переходить от одного микросостояния к другому. В дальнейшем под доминирующим микросостоянием понимается допустимая пара (i, j) , для которой вероятность $P(i, j)$ максимальна.

Для диагностики таких перестроек вводятся пороги смены доминирующего микросостояния, определяемые как линии равенства статистических весов двух соседних состояний на насыщенной границе по суммарному заполнению. В общем случае насыщенная граница трактуется как максимальный достижимый уровень $i + j = n_{\text{max}}$, где n_{max} — максимум $i + j$ среди допустимых состояний с учётом геометрического ограничения. Для RM 8850 при параметрах, приведённых ниже, все состояния на линии $i + j = \omega$ допустимы, поэтому в дальнейшем насыщенная граница берётся как $i + j = \omega$.

7.1. Порог по отношению активностей

Рассмотрим два соседних состояния на насыщенной границе $i + j = \omega$: (i, j) и $(i + 1, j - 1)$, где j не меньше 1.

Введём отношение активностей $r = x_{\text{CO}_2} / x_{\text{CH}_4}$.

Пороговое значение r^* задаётся равенством весов двух соседних состояний: $w(i + 1, j - 1) = w(i, j)$.

Вес микросостояния в модели имеет вид $w(i, j) = (x_{\text{CO}_2})^i / i!$ умножить на $(x_{\text{CH}_4})^j / j!$ и умножить на $f(i, j)$.

Рассмотрим отношение весов: $w(i + 1, j - 1) / w(i, j)$ равно $(x_{\text{CO}_2} / x_{\text{CH}_4})$ умножить на $(j / (i + 1))$ умножить на $f(i + 1, j - 1) / f(i, j)$.

Здесь множитель $j/(i+1)$ возникает из отношения факториалов: $(j!)/(j-1)! = j$ и $i!/(i+1)! = 1/(i+1)$.

Приравняв отношение весов к единице, получаем порог по отношению активностей: $r^* = (i + 1)/j$ умножить на $f(i, j) / f(i + 1, j - 1)$.

Для свободнообъёмного множителя используется форма $f(i, j) = (1 - (i \cdot \beta_{\text{CO}_2} +$

$j \cdot \beta_{\text{CH}_4} / v_{\text{c}}$) в степени $(i + j)$ для допустимых (i, j) , и $f(i, j) = 0$ иначе.

На насыщенной границе $i + j = \omega$ степень равна ω , поэтому $r^* = (i + 1)/j$ умножить на $[(1 - (i \cdot \beta_{\text{CO}_2} + j \cdot \beta_{\text{CH}_4}) / v_{\text{c}}) / (1 - ((i + 1) \cdot \beta_{\text{CO}_2} + (j - 1) \cdot \beta_{\text{CH}_4}) / v_{\text{c}})]$ в степени ω .

В приближении идеальной активности при фиксированных T и составе газа y_{CO_2} отношение $r = x_{\text{CO}_2} / x_{\text{CH}_4}$ не зависит от общего давления p , поскольку обе активности пропорциональны p . Следовательно, r^* и соответствующий пороговый состав газовой фазы в этом приближении не зависят от p . При использовании фугасностей отношение активностей включает отношение коэффициентов $\phi_k(p, T, y)$ и может зависеть от давления.

Замечание по интерпретации: равенство весов двух соседних состояний задаёт локальный порог между этими двумя кандидатами на доминирование на насыщенной границе. Реальная смена глобальной моды распределения $P(i, j)$ определяется максимумом по всем допустимым состояниям, однако на практике именно соседние переходы на насыщенной границе дают удобные и аналитически вычислимые диагностические пороги.

7.2. Перевод r^* в пороговый состав y_{CO_2}

В режиме идеальной активности: $r = x_{\text{CO}_2} / x_{\text{CH}_4} = (K_{\text{CO}_2}(T) / K_{\text{CH}_4}(T))$ умножить на $(y_{\text{CO}_2} / y_{\text{CH}_4})$, где $y_{\text{CH}_4} = 1 - y_{\text{CO}_2}$.

Отсюда пороговый состав газовой фазы выражается через r^* : $y_{\text{CO}_2}^* = [r^* \text{ умножить на } (K_{\text{CH}_4}(T) / K_{\text{CO}_2}(T))] / [1 + r^* \text{ умножить на } (K_{\text{CH}_4}(T) / K_{\text{CO}_2}(T))]$.

Для контроля в области малых порогов полезна линейная аппроксимация: если $r^* \cdot K_{\text{CH}_4}(T) / K_{\text{CO}_2}(T)$ мало по сравнению с 1, то $y_{\text{CO}_2}^*$ примерно равно $r^* \cdot K_{\text{CH}_4}(T) / K_{\text{CO}_2}(T)$.

7.3. Численные пороги для RM 8850 ($\omega = 14$)

Параметры клетки RM 8850: $v_{\text{c}} = 958.2 \text{ \AA}^3$, $\omega = 14$, $\beta_{\text{CO}_2} = 57.542 \text{ \AA}^3$, $\beta_{\text{CH}_4} = 58.316 \text{ \AA}^3$.

Для этих значений все состояния на линии $i + j = 14$ геометрически допустимы, поскольку максимальный суммарный исключённый объём на границе $(14 \cdot \beta_{\text{CH}_4})$ меньше v_{c} .

Параметры сродства (идеальная активность): CO_2 : $K_0 = 0.0013229 \text{ 1/МПа}$, $E = 33.675 \text{ кДж/моль}$.

CH_4 : $K_0 = 0.0097202 \text{ 1/МПа}$, $E = 16.933 \text{ кДж/моль}$ (параметры заданы фиксированно; см. Приложение В).

Таблица 7.1. Пороговые значения r^* для соседних переходов на линии $i + j = 14$

Формат: $(i, j) \leftrightarrow (i + 1, j - 1) : r^*$

(0,14) \leftrightarrow (1,13): 0.066186
(1,13) \leftrightarrow (2,12): 0.142614
(2,12) \leftrightarrow (3,11): 0.231843
(3,11) \leftrightarrow (4,10): 0.337362
(4,10) \leftrightarrow (5,9): 0.464058
(5,9) \leftrightarrow (6,8): 0.618989
(6,8) \leftrightarrow (7,7): 0.812741
(7,7) \leftrightarrow (8,6): 1.061950
(8,6) \leftrightarrow (9,5): 1.394344
(9,5) \leftrightarrow (10,4): 1.859830

(10,4) <-> (11,3): 2.558226
(11,3) <-> (12,2): 3.722438
(12,2) <-> (13,1): 6.051185
(13,1) <-> (14,0): 13.038064

Таблица 7.2. Пороговые составы газа $y_{CO_2}^*$ (мольная доля, безразмерная) в режиме идеальной активности

Формат: (i, j) <-> (i + 1, j - 1) : $y_{CO_2}^*(298\text{ K})$; $y_{CO_2}^*(333\text{ K})$; $y_{CO_2}^*(353\text{ K})$

(0,14) <-> (1,13): 0.000565; 0.001149; 0.001618
(1,13) <-> (2,12): 0.001217; 0.002472; 0.003479
(2,12) <-> (3,11): 0.001977; 0.004013; 0.005644
(3,11) <-> (4,10): 0.002874; 0.005829; 0.008191
(4,10) <-> (5,9): 0.003947; 0.007997; 0.011227
(5,9) <-> (6,8): 0.005256; 0.010634; 0.014913
(6,8) <-> (7,7): 0.006887; 0.013909; 0.019482
(7,7) <-> (8,6): 0.008978; 0.018092; 0.025296
(8,6) <-> (9,5): 0.011751; 0.023615; 0.032941
(9,5) <-> (10,4): 0.015606; 0.031242; 0.043442
(10,4) <-> (11,3): 0.021333; 0.042466; 0.058766
(11,3) <-> (12,2): 0.030734; 0.060610; 0.083261
(12,2) <-> (13,1): 0.049023; 0.094931; 0.128626
(13,1) <-> (14,0): 0.100219; 0.184735; 0.241954

Интерпретация порогов следующая. Они относятся к смене относительных статистических предпочтений между соседними насыщенными состояниями на линии $i + j = \omega$. Средние n_{CO_2} и n_{CH_4} при этом остаются гладкими функциями активностей, однако в окрестности порогов распределение $P(i, j)$ может перераспределять массу вероятности между соседними насыщенными конфигурациями, что проявляется как области повышенной кривизны зависимостей состава адсорбата от состава газа. Наиболее выраженной такая перестройка становится в режимах, где распределение $P(i, j)$ существенно концентрируется вблизи насыщенной границы.

8. Данные, алгоритм расчёта и критерии сверки

8.1. Данные

В качестве эталонного адсорбента рассматривается стандартный материал NIST RM 8850 (цеолит Y). Для унарной адсорбции CO_2 используются табличные равновесные данные из опубликованного набора измерений: Wedler et al., Journal of Chemical and Engineering Data (2024), DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358.

Проверка унарной модели CO_2 выполнена на 48 экспериментальных точках. Каждая точка задаётся величинами:

T – температура, K;

p – давление, МПа;

q_{Exp} – экспериментальная абсолютная адсорбция, ммоль/г;

U – расширенная неопределённость измерения q_{Exp} , ммоль/г, при коэффициенте покрытия $k = 2$.

Для каждой точки рассчитываются:

q_{Model} – адсорбция по клеточной модели, ммоль/г;

$\Delta q = q_{\text{Model}} - q_{\text{Exp}}$ – остаток, ммоль/г;

$u = U / 2$ – стандартная неопределённость;

$z = \Delta q / u$ – нормированная невязка в шкале стандартной неопределённости (эквивалентно $z = 2\Delta q / U$).

Для набора точек вычисляются сводные метрики качества:

MAE = среднее значение $|dq|$;

RMSE = квадратный корень из среднего значения dq^2 ;

MaxAbs = максимальное значение $|dq|$ на наборе.

Данные по бинарной системе CO_2/CH_4 в работе используются не для подгонки порогов, а для задания параметров смеси и демонстрации аналитических пороговых предсказаний (раздел 7) при выбранной параметризации активностей.

8.2. Алгоритм расчёта (унарный случай)

Ниже приведён вычислительный алгоритм для одной экспериментальной точки (T, p). Все обозначения и единицы соответствуют разделам 2–3.

Шаг 1. Температурная зависимость сродства.

Вычислить коэффициент сродства при температуре T:

$$K(T) = K_0 * \exp(E / (R * T)).$$

Шаг 2. Активность.

В режиме идеальной активности:

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

Если используется фугасность, вместо p подставляется f, и тогда:

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

Дальнейшие шаги алгоритма не меняются.

Шаг 3. Допустимые заполнения.

Определить множество допустимых i из условий $i = 0 \dots \omega$ и $i * \beta < v_{\text{с}}$. Эквивалентно можно определить фактически допустимый максимум:

i_{Max} – наибольшее целое i , не превосходящее ω , для которого $i * \beta < v_{\text{с}}$.

В дальнейших суммах учитываются только допустимые i .

Шаг 4. Логарифмы микровесов.

Для каждого допустимого i вычислить логарифм веса:

$$\ln W(i) = i \cdot \ln(x) - \ln \text{Fact}(i) + i \cdot \ln(1 - (i \cdot \beta / v_c)).$$

Здесь $\ln \text{Fact}(i) = \ln(i!)$ (рекомендуется предварительно вычислять $\ln \text{Fact}(i)$ таблицей или через функцию $\ln \Gamma$). Для $i = 0$ принимается $f(0) = 1$, поэтому:

$$\ln W(0) = 0.$$

Шаг 5. Численная устойчивость (лог-нормировка).

Чтобы избежать переполнения при больших x , использовать нормировку по максимальному логарифму:

$m =$ максимум $\ln W(i)$ по всем допустимым i ;

$$w\text{Norm}(i) = \exp(\ln W(i) - m).$$

Шаг 6. Нормированная статистическая сумма и вероятности.

Вычислить нормированную сумму:

$Z\text{Norm} =$ сумма $w\text{Norm}(i)$ по всем допустимым i .

Вероятности микросостояний:

$$P(i) = w\text{Norm}(i) / Z\text{Norm}.$$

Шаг 7. Средние и дисперсия заполнения.

Вычислить среднее заполнение:

$n =$ сумма $i \cdot P(i)$ по всем допустимым i .

Вычислить второй момент:

$m2 =$ сумма $i^2 \cdot P(i)$ по всем допустимым i .

Дисперсия заполнения:

$$\text{Var} = m2 - n^2.$$

Шаг 8. Пересчёт к ммоль/г и отклик.

Абсолютная адсорбция:

$$q\text{Model} = C_{\text{mmol}} \cdot n.$$

В режиме идеальной активности при фиксированной температуре T выполняется $\ln(x) = \ln(p) + \text{const}$, поэтому:

$$dq\text{Model} / d(\ln p) = C_{\text{mmol}} \cdot \text{Var}.$$

Эта связь является следствием строгого тождества отклика (раздел 4) и может использоваться как внутренний контроль корректности вычисления вероятностей и

моментов.

8.3. Остатки, z-оценка и диагностическая сумма $\sum(z^2)$

Для каждой экспериментальной точки вводится остаток:

$$\Delta q = q_{\text{Model}} - q_{\text{Exp}}.$$

Если U – расширенная неопределённость при коэффициенте покрытия $k = 2$, то стандартная неопределённость:

$$u = U / 2.$$

Нормированная невязка:

$$z = \Delta q / u \text{ (эквивалентно } z = 2\Delta q / U).$$

Диагностическая сумма квадратов нормированных остатков определяется как:

$$S_z = \text{сумма по всем точкам } (\Delta q^2 / u^2) = \text{сумма}(z^2).$$

Величина S_z используется для согласованного сравнения моделей на одном и том же наборе данных при одинаковой трактовке экспериментальных неопределённостей. В настоящем цикле она рассматривается как диагностическая метрологическая характеристика, а не как основная целевая функция оптимизации параметров.

Примечание по обозначениям: в приложениях и таблицах встречаются эквивалентные записи $q_{\text{exp}} \equiv q_{\text{Exp}}$, $q_{\text{model}} \equiv q_{\text{Model}}$ и $\Delta q \equiv dq$.

9. RM 8850: параметры клетки и пересчёт к ммоль/г

В качестве эталонного адсорбента используется стандартный материал NIST RM 8850 (цеолит Y). Расчёт выполняется в клеточной постановке с фиксированными структурными параметрами клетки и микропорового объёма, которые задают пересчёт “среднее число молекул в клетке → ммоль/г”.

Структурные параметры (используемые в расчётах):

$$v_c \text{ – объём клетки: } 958.2 \text{ \AA}^3$$

$$\omega \text{ – максимальная вместимость клетки (номинальная): } 14$$

$$v_{mi} \text{ – микропоровый объём на массу сорбента: } 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$$

Пересчёт к абсолютной адсорбции задаётся соотношением:

$$q = C_{\text{mmol}} \cdot n,$$

где n – среднее заполнение клетки (молекул/клетку), а C_{mmol} – коэффициент пересчёта, определяемый геометрией клеточного объёма и микропоровым объёмом v_{mi} . По смыслу C_{mmol} равен числу клеток на грамм, переведённому в ммоль через число Авогадро; подробная формула и промежуточные шаги расчёта приведены в Приложении А.

Для указанных значений v_c и v_{mi} получено:

$C_{\text{mmol}} = 0.6204059549658079$ ммоль/г на 1 молекулу/клетку

Максимальная ёмкость в рамках модели (при достижении насыщения $n = \omega$) равна:

$$q_{\text{max}} = C_{\text{mmol}} \cdot \omega = 8.68568336952131 \text{ ммоль/г}$$

Параметры CO_2 , используемые в расчётах (температурная параметризация сродства и параметр объёмного исключения):

$$K_0 = 0.0013229 \text{ 1/МПа}$$

$$E = 33.675 \text{ кДж/моль}$$

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

10. RM 8850: унарная адсорбция CO_2 – результаты сверки

Сверка клеточной модели выполнена на 48 экспериментальных точках унарной адсорбции CO_2 из набора Wedler et al., Journal of Chemical and Engineering Data (2024), DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358. Каждая точка задаётся значениями T , p , q_{exp} и расширенной неопределённостью U ($k = 2$). Для каждой точки рассчитываются q_{model} и статистики отклонений.

Определения отклонений (единый стиль по всей работе):

$$\Delta q = q_{\text{model}} - q_{\text{exp}}$$

U – расширенная неопределённость ($k = 2$), поэтому стандартная неопределённость:
 $u = U / 2$

Нормированная невязка (со знаком, в u -шкале):

$$z = \Delta q / u$$

При необходимости дополнительно указывается $|z| = \text{abs}(z)$.

Если нужно контролировать “в пределах расширенной неопределённости”, можно дополнительно смотреть

$$z_U = |\Delta q| / U = |z|/2.$$

Здесь z интерпретируется как нормированная ошибка относительно заявленной расширенной неопределённости измерения: значения порядка единицы соответствуют согласованию в пределах U , а значения существенно больше единицы указывают на статистически значимое расхождение по сравнению с указанной неопределённостью.

Сводные метрики качества по 48 точкам:

$$\text{MAE} = 0.0365406 \text{ ммоль/г}$$

$$\text{RMSE} = 0.0546238 \text{ ммоль/г}$$

$$\text{max}|\Delta q| = 0.179234 \text{ ммоль/г}$$

$$\text{MRE} = 1.612898 \%$$

$$\text{mean}(z^2) = 34.884183$$

$$\text{max} |z| = 19.914889$$

Интерпретация высоких z . Наибольшие z локализуются в зоне малых давлений при высоких температурах, где среднее заполнение мало и результат особенно чувствителен к термодинамическому входу $(p,T) \rightarrow x$. В данной свертке использован идеальный вход ($\phi = 1$), поэтому часть систематического сдвига в этой зоне может быть связана с заменой фугасности давлением. Дополнительный вклад может давать структурная неоднородность микропор (различие семейств полостей/окон в NaY), которая сильнее проявляется именно при малых заполнениях и не описывается одноклеточной эквивалентной схемой. Эти точки трактуются как маркеры границы применимости текущей одноклеточной параметризации и как указание на два корректных направления расширения: (i) переход к фугасному входу $f = \phi \cdot p$ с переидентификацией параметров; (ii) многоклеточное расширение (смесь подансамблей) для учёта гетерогенности.

Отдельно приведены метрики для диапазона давлений p не ниже 0.25 МПа (32 точки), поскольку именно в этой области вклад неидеальности газа и чувствительность к особенностям начальной области изотермы обычно проявляются иначе, чем на самых низких давлениях:

$$MAE = 0.0157766 \text{ ммоль/г}$$

$$RMSE = 0.0228590 \text{ ммоль/г}$$

$$\max|\Delta q| = 0.050966 \text{ ммоль/г}$$

Контрольная точка (пример трассировки вычислений для проверки воспроизводимости):

$$T = 298.06 \text{ К}$$

$$p = 0.033 \text{ МПа}$$

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

$$U = 0.020 \text{ ммоль/г}$$

$$K(T) = 1054.176 \text{ 1/МПа}$$

$$x = 34.787812$$

$$n = 7.511684$$

$$q_{\text{model}} = 4.660293 \text{ ммоль/г}$$

$$\Delta q = -0.049707 \text{ ммоль/г}$$

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

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

Полная таблица расчётов по всем 48 точкам (T , p , q_{exp} , U , q_{model} , Δq , u , z , а также x , n и дисперсия заполнения) приведена в Приложении Е.

11. Сопоставление с феноменологическими изотермами Лэнгмюр / Тот / Сипс

11.1. Формы изотерм и температурная зависимость параметров

Для сопоставления с клеточной моделью используются стандартные феноменологические изотермы с общей температурной зависимостью коэффициента

сродства $b(T)$. Во всех трёх формах $b(T)$ имеет размерность $1/\text{МПа}$ и параметризуется как:

$$b(T) = b_0 \cdot \exp(E / (R \cdot T)),$$

где b_0 имеет размерность $1/\text{МПа}$, E выражается в кДж/моль , R — газовая постоянная в $\text{кДж/(моль}\cdot\text{К)}$, T — температура в К , p — давление в МПа , q — адсорбция в ммоль/г .

Используемые формы изотерм:

1. Langmuir

$$q(p, T) = q_m \cdot (b(T) \cdot p) / (1 + b(T) \cdot p).$$

2. Tóth

$$q(p, T) = q_m \cdot (b(T) \cdot p) / (1 + [b(T) \cdot p] \text{ в степени } t) \text{ в степени } (1/t).$$

3. Sips

$$q(p, T) = q_m \cdot [b(T) \cdot p] \text{ в степени } (1/nSips) / (1 + [b(T) \cdot p] \text{ в степени } (1/nSips)).$$

Здесь q_m — предельная ёмкость (ммоль/г), t и $nSips$ — безразмерные параметры формы (t относится к Tóth, $nSips$ относится к Sips).

Производные по $\ln p$ вводятся стандартно через производную по p : первая производная по $\ln p$ равна p , умноженному на производную по p , вторая производная по $\ln p$ получается повторным применением операции $p \cdot d/dp$.

В клеточной модели в режиме идеальной активности действует структурное тождество отклика: производная q по $\ln p$ равна C_{mmol} , умноженному на дисперсию целочисленного заполнения Var . Это тождество выводится из одной статистической суммы и не является результатом подгонки; оно задаёт внутреннюю связь между кривой $q(p, T)$ и её откликом.

11.2. Метрики качества на одном и том же наборе данных (48 точек)

Сопоставление выполнено на одном и том же наборе из 48 экспериментальных точек унарной адсорбции CO_2 (RM 8850, Table 5). Во всех моделях сравнение выполнено по одному и тому же определению остатка $dq = q_{\text{model}} - q_{\text{exp}}$ (ммоль/г).

Определения:

$$\text{MAE} = \text{mean}(|\Delta q|),$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\text{mean}((\Delta q)^2)},$$

$$\text{max}|\Delta q| = \text{max}(|\Delta q|),$$

$$N = 48.$$

Информационные критерии рассчитаны в едином виде из $\text{RSS} = \sum dq^2 = N \cdot \text{RMSE}^2$ при гауссовой модели ошибок с оценкой дисперсии по MLE ($\sigma^2 = \text{RSS}/N$):

$$\text{AIC} = N \cdot \ln(\text{RSS}/N) + N \cdot (1 + \ln(2\pi)) + 2k,$$

$$\text{AICc} = \text{AIC} + 2k(k+1)/(N-k-1),$$

$$\text{BIC} = N \cdot \ln(\text{RSS}/N) + N \cdot (1 + \ln(2\pi)) + k \cdot \ln(N),$$

где k — число подгоночных параметров модели.

Формат строк: модель; k ; MAE; RMSE; $\text{max} |dq|$; AICc; BIC

Cell (published params);	3;	0.036541;	0.054624;	0.179234;	-136.3;	-131.3
Cell (OLS refit);	3;	0.035913;	0.053914;	0.178723;	-137.6;	-132.5
Langmuir;	3;	0.240646;	0.289282;	0.748082;	23.7;	28.8
Tóth;	4;	0.048760;	0.058371;	0.167422;	-127.6;	-121.0
Sips;	4;	0.063158;	0.079125;	0.249944;	-98.4;	-91.8

11.3. Интерпретация сопоставления

Феноменологические изотермы обеспечивают удобную аппроксимацию $q(p, T)$, но не задают микроскопический ансамбль заполнения и, как следствие, не фиксируют обязательной связи между производными изотермы и флуктуациями дискретного заполнения. Производные $dq/d(\ln p)$ и более высокие производные в этих формах определяются исключительно аналитикой выбранной функции и её параметров, а не дискретной статистикой микросостояний.

Клеточная модель, напротив, задаёт веса микросостояний и распределение вероятностей, поэтому:

отклики по \ln активности строго выражаются через моменты распределения;

производная q по $\ln p$ в режиме идеальной активности строго равна C_{mmol} , умноженному на дисперсию заполнения;

конечность статистической суммы фиксирует универсальную структуру насыщения и поведение "хвоста" при больших давлениях.

С практической точки зрения это означает, что две модели могут давать близкие значения $q(p, T)$ на ограниченном наборе точек, но различаться по предсказаниям откликов, кривизн и по физической согласованности поведения при экстраполяции (например, к высоким давлениям или при переносе параметров на смесь).

12. Обсуждение

1. Инварианты отклика.

Тождества, связывающие производные средних заполнений с дисперсиями и ковариациями, являются структурными следствиями степенной зависимости весов от активностей и конечности статистической суммы. Эти тождества не зависят от конкретных численных значений параметров при фиксированной форме модели и служат внутренними условиями самосогласованности. Для смеси это даёт симметрию перекрёстных откликов и положительную полуопределённость матрицы отклика, что ограничивает допустимые значения перекрёстных эффектов конкуренции компонентов.

2. Насыщение.

Конечность статистической суммы фиксирует универсальную скорость подхода к насыщению: дефицит до насыщения убывает обратно пропорционально активности. Показатель убывания является универсальным и не зависит от деталей микровесов, тогда как коэффициент убывания определяется отношением вкладов двух старших уровней заполнения. Тем самым универсальная часть (скорость $1/x$) отделяется от структурно-зависимой части (коэффициент), которая несёт информацию о конфигурационном подавлении и геометрических параметрах клетки.

3. Неэквивалентность парной решёточной модели.

Свободнообъёмный конфигурационный множитель приводит к редуцированному лог-вкладу, который не является квадратичной функцией заполнения на целочисленной

сетке. Это устанавливается дискретным критерием через ненулевую третью конечную разность. Следовательно, точная редукция к модели, содержащей только парные взаимодействия внутри клетки, невозможна; для эквивалентного описания требуются эффективные многочастичные вклады.

4. Смесь CO₂/CH₄ и пороги смены доминирующего микросостояния

Пороговые значения отношения активностей и соответствующие пороговые составы газовой фазы задают границы локального перераспределения статистического предпочтения между соседними насыщенными состояниями на границе суммарного заполнения. Эти пороги следуют аналитически из формы микровесов и при заданных унарных параметрах не требуют подгонки по бинарным данным. В экспериментально наблюдаемых средних заполнениях такие пороги проявляются не разрывами, а перестройкой формы откликов и кривизн, особенно в режимах, где распределение вероятностей концентрируется вблизи насыщенной границы.

5. Ограничения применимости и источники расхождений.

На низких давлениях и в режимах высокой плотности газа возможны дополнительные отклонения, связанные с использованием идеальной активности вместо фугасности, с гетерогенностью порового пространства (распределением параметров v_c , ω и β по доменам), а также с присутствием дополнительных механизмов сорбции. Эти факторы изменяют параметризацию активности или приводят к смеси доменов, но не нарушают тождеств отклика для каждого домена при сохранении степенной структуры весов.

Как показано в разделе 10.2, наибольшие значения z относятся к области низких давлений (например, при $T = 353.05$ K, $p = 0.027$ МПа $|z| \approx 19.9$). Для диапазона $p \geq 0.25$ МПа максимальный $|z|$ не превышает 4.98.

13. Заключение

Сформулирована и проанализирована клеточная статистическая модель адсорбции с конечной вместимостью ω и свободнообъемным конфигурационным подавлением многократной загрузки. Для класса конечных клеточных ансамблей доказаны строгие инварианты отклика: в унарном случае производная среднего заполнения по \ln активности тождественно равна дисперсии заполнения, а в бинарном случае матрица отклика по лог-активностям совпадает с ковариационной матрицей заполнений. Доказана универсальная предельная структура насыщения для конечных статистических сумм: дефицит до насыщения убывает обратно пропорционально активности, а коэффициент убывания выражается через два старших коэффициента статистической суммы. Строго показана неэквивалентность свободнообъемного конфигурационного множителя парной решёточной форме через ненулевую третью конечную разность редуцированного лог-вклада; точное описание требует многочастичных эффективных взаимодействий. Для смеси CO₂/CH₄ получены аналитические пороги смены доминирующего насыщенного микросостояния и приведены численные значения для RM 8850 с переводом в пороговые составы газовой фазы при нескольких температурах в режиме идеальной активности. Выполнена унарная сверка CO₂ на RM 8850 на 48 экспериментальных точках и сопоставление с изотермами Langmuir, Tóth и Sips.

Физические механизмы кроссовера и неоднородности, а также проверочный расчёт смеси CO₂/CH₄ без бинарной подгонки, рассмотрены в Части 4.

Приложение А. Пересчёт «молекулы на клетку» в ммоль/г

Дано

Объём клетки: $v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$

Микропоровый объём: $v_{mi} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$
Перевод единиц: $1 \text{ \AA}^3 = 1 \times 10^{-24} \text{ см}^3$
Число Авогадро: $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ 1/моль}$

Расчёт

1. Объём клетки в см^3 :
 $v_c(\text{см}^3) = 958.2 \times 10^{-24} = 9.582 \times 10^{-22} \text{ см}^3$

2. Число клеток на 1 г сорбента:
 $N_{\text{cells}} = v_{mi} / v_c(\text{см}^3)$
 $N_{\text{cells}} = 0.358 / (9.582 \times 10^{-22}) = 3.736171989146316 \times 10^{20} \text{ клеток/г}$

3. Коэффициент пересчёта «1 молекула/клетку → ммоль/г»:
 $C_{\text{mmol}} = 1000 \cdot N_{\text{cells}} / N_A$
 $C_{\text{mmol}} = 0.6204059549658079 \text{ ммоль/г на (1 молекулу/клетку)}$

4. Максимальная ёмкость при $\omega = 14$:
 $q_{\text{max}} = C_{\text{mmol}} \cdot \omega = 8.68568336952131 \text{ ммоль/г}$

Приложение В. Параметры, использованные в расчётах и подгонках

Единицы

q_m : ммоль/г

K_0, b_0 : 1/МПа

E : кДж/моль

t, n : безразмерные

v_c : \AA^3

β : \AA^3

v_{mi} : $\text{см}^3/\text{г}$

ω : безразмерная (целое)

В.1. Клеточная модель (published params)

Структура клетки (NIST RM 8850)

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

$\omega = 14$

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

$C_{\text{mmol}} = 0.6204059549658079 \text{ ммоль/г на (1 молекулу/клетку)}$

CO_2

$K_0 = 0.0013229 \text{ 1/МПа}$

$E = 33.675 \text{ кДж/моль}$

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

CH_4 (параметры SSI для RM 8850 приняты из: Wedler C. et al., Journal of Chemical & Engineering Data (2024), DOI: 10.1021/acs.jced.4c00358; в работе не переидентифицируются по бинарным данным)

$K_0 = 0.0097202 \text{ 1/МПа}$

$E = 16.933 \text{ кДж/моль}$

$\beta = 58.316 \text{ \AA}^3$

В.2. Клеточная модель (OLS refit) по тем же 48 точкам CO_2

Структура клетки: без изменений ($v_c, \omega, v_{mi}, C_{\text{mmol}}$).

CO₂ (refit) K0 = 0.001326031986415 1/МПа E = 33.669255987824 кДж/моль β = 57.532314565569 Å³

Структура клетки: без изменений (v_c, ω, v_{mi}, C_{mmol}).

CO₂ (refit)
K0 = 0.0013594494929747667 1/МПа
E = 33.60031706698825 кДж/моль
β = 57.54339059814909 Å³

V.3. Langmuir (global T)
q_m = 7.460277332590177 ммоль/г
b0 = 9.915202397054338×10⁻⁵ 1/МПа
E = 32.587881995265704 кДж/моль

V.4. Tóth (global T)
q_m = 8.369510482053471 ммоль/г
b0 = 1.3775256008535138×10⁻⁴ 1/МПа
E = 33.92477655825786 кДж/моль
t = 0.6044865278646657

V.5. Sips (global T)
q_m = 8.149730147852406 ммоль/г
b0 = 4.69250081679175×10⁻⁵ 1/МПа
E = 34.063321980502884 кДж/моль
n = 1.395481247671566

Приложение С. Определение нормированной разности z и диагностической суммы Σ(z²)

Для экспериментальной точки заданы q_{exp} (ммоль/г), U (ммоль/г), q_{model} (ммоль/г), где q_{exp} ≡ qExp и q_{model} ≡ qModel.

В таблицах U трактуется как расширенная неопределённость при k = 2.

Разность
Δq = q_{model} - q_{exp}

Стандартная неопределённость
u = U / 2

Нормированная разность
z = Δq / u (эквивалентно z = 2Δq / U)

Диагностическая сумма квадратов S_z = сумма по всем точкам (Δq² / u²) = сумма(z²)

Эта величина используется для метрологической интерпретации остатков и для сопоставления моделей на одном и том же корпусе данных. В настоящей работе она не является основной целевой функцией оптимизации.

Приложение D. Пороги r* на линии i + j = 14 (RM 8850)

Формат: (i, j) ↔ (i+1, j-1): r*

(0,14) ↔ (1,13): 0.0661864260

(1,13) ↔ (2,12): 0.1426142303

(2,12) ↔ (3,11): 0.2318427660

(3,11) ↔ (4,10): 0.3373620828
(4,10) ↔ (5,9): 0.4640582738
(5,9) ↔ (6,8): 0.6189891250
(6,8) ↔ (7,7): 0.8127408429
(7,7) ↔ (8,6): 1.0619497355
(8,6) ↔ (9,5): 1.3943441182
(9,5) ↔ (10,4): 1.8598302696
(10,4) ↔ (11,3): 2.5582258085
(11,3) ↔ (12,2): 3.7224378187
(12,2) ↔ (13,1): 6.0511850434
(13,1) ↔ (14,0): 13.0380639290

Приложение Е. Полная таблица сверки CO₂ на RM 8850 (48 точек, Table 5)

Назначение приложения

В данном приложении приведён полный табличный вывод сопоставления клеточной статистической модели с эталонными экспериментальными данными NIST RM 8850 (цеолит NaY) для абсолютной адсорбции CO₂. Таблица включена полностью для обеспечения воспроизводимости результатов и самодостаточности работы при её чтении отдельно от других файлов.

Экспериментальные данные охватывают четыре температуры (298–393 K) и давления до 3 МПа. Используется абсолютная адсорбция q_{abs} , как она приведена в источнике данных.

Определения величин

q_{exp} – экспериментальная абсолютная адсорбция (ммоль/г);
 q_{model} – значение, рассчитанное по клеточной модели;
 $\Delta q = q_{model} - q_{exp}$ – абсолютная невязка модели;
 U – расширенная неопределённость измерения (коэффициент охвата $k = 2$);
 $u = U/2$ – стандартная неопределённость;
 $z = \Delta q/u$ – нормированная невязка.

Следовательно, $z = 2\Delta q/U$.

Нормированная невязка используется как безразмерная метрика согласия модели с экспериментом с учётом измерительных неопределённостей.

Колонки таблицы

T (K) – температура;
 p (МПа) – давление;
 q_{exp} (ммоль/г) – экспериментальная абсолютная адсорбция;
 U (ммоль/г) – расширенная неопределённость ($k = 2$);
 q_{model} (ммоль/г) – расчёт модели;
 Δq (ммоль/г) – отклонение модели;
 u (ммоль/г) – стандартная неопределённость;
 z – нормированная невязка.

Сводные метрики по полной выборке (48 точек)

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

$\max|z| = 19.914889$

Сводные метрики для области средних и высоких давлений ($p \geq 0.25$ МПа, 32 точки)

MAE = 0.0157766 ммоль/г
RMSE = 0.0228590 ммоль/г
 $\max|\Delta q| = 0.050966$ ммоль/г
MRE = 0.274605 %
 $\text{mean}(z^2) = 4.695097$
 $\max|z| = 4.977263$

Комментарий к интерпретации метрик

1. Метрики в z-шкале чувствительны к малым неопределённостям U: при малых U даже небольшие абсолютные отклонения Δq могут приводить к большим значениям z. Поэтому $\text{mean}(z^2)$ следует интерпретировать совместно с абсолютными метриками (MAE, RMSE).

2. На низких давлениях возможны увеличенные отклонения при использовании давления вместо фугасности в активности $x = K(T) \cdot p$. Замена p на фугасность $f = \varphi(p, T) \cdot p$ изменяет только термодинамический вход модели и не затрагивает конфигурационную часть статистической суммы и доказанные тождества отклика.

3. В области средних и высоких давлений наблюдается существенно более высокий уровень согласия модели с экспериментом, что отражает корректное описание режима насыщения конечной статистической суммой.

Связь с основной моделью

Формулы расчёта q_{model} , параметризация $K(T)$ и определение коэффициента пересчёта S_{mmol} приведены в основном тексте работы и в файле «Клеточная_теория_адсорбции.txt». Таблица ниже полностью воспроизводима по указанному алгоритму расчёта.

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

Приложение F. Примеры производных и кривизн (Cell, Tóth, Sips)

Определения (по давлению p)

Первая производная по ln p: $dq/d \ln p = p \cdot dq/dp$

Вторая производная по ln p: $d^2q/d(\ln p)^2 = p \cdot d/dp (dq/d \ln p)$

Клеточная модель (идеальная активность)

$dq/d \ln p = C_{\text{mmol}} \cdot \text{Var}(i)$

$d^2q/d(\ln p)^2 = C_{\text{mmol}} \cdot \mu_3(i)$, где $\mu_3(i)$ – третий центральный момент распределения заполнения i

Формат строк

T (K), p (МПа): $dq/d \ln p$ (Cell), $d^2q/d(\ln p)^2$ (Cell), $dq/d \ln p$ (Tóth), $d^2q/d(\ln p)^2$ (Tóth), $dq/d \ln p$ (Sips), $d^2q/d(\ln p)^2$ (Sips)

T (K)	p (МПа)	$dq/d \ln p$ (Cell)	$d^2q/d(\ln p)^2$ (Cell)	$dq/d \ln p$ (Tóth)	$d^2q/d(\ln p)^2$ (Tóth)	$dq/d \ln p$ (Sips)	$d^2q/d(\ln p)^2$ (Sips)
298.06	0.033		1.3671	-0.2687			1.3941
-0.1678		1.4351			-0.1344		
298.05	1.005		0.4879	-0.1546			0.3980
-0.2074		0.3412			-0.2140		
298.05	3.008		0.3416	-0.1208			0.2195
-0.1230		0.1666			-0.1124		
333.05	0.033		1.4295	0.2560			1.3159
0.2763		1.2625			0.3328		
333.06	1.003		0.7748	-0.2508			0.7903
-0.3310		0.7761			-0.3806		
333.09	2.908		0.5489	-0.1753			0.4824
-0.2418		0.4316			-0.2596		

392.95	0.052		0.7942		0.5091	0.7741
0.4111		0.7162		0.3663		
393.01	0.997		1.3322		-0.2877	1.3755
-0.1941		1.4217		-0.1651		
393.04	3.018		0.9842		-0.3062	1.0549
-0.3460		1.0840		-0.3942		

Приложение G. Бинарная ковариация и проверка перекрёстных тождеств отклика

Контрольная точка берётся той же, что и в части [Ч.4]: $T = 298 \text{ K}$, $p = 0.50 \text{ МПа}$, $y_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 0.160$, режим $\phi = 1$. Для RM 8850 используются параметры:

CO_2 : $K_0 = 0.0013229 \text{ МПа}^{-1}$, $E = 33.675 \text{ кДж/моль}$, $\beta_{\text{CO}_2} = 57.542 \text{ \AA}^3$. CH_4 : $K_0 = 0.0097202 \text{ МПа}^{-1}$, $E = 16.933 \text{ кДж/моль}$, $\beta_{\text{CH}_4} = 58.316 \text{ \AA}^3$. Общие: $v_c = 958.2 \text{ \AA}^3$, $\omega = 14$, $v_{\text{mi}} = 0.358 \text{ см}^3/\text{г}$.

При 298 K получаем: $K_{\text{CO}_2}(298) = 1057.064214932 \text{ МПа}^{-1}$, $K_{\text{CH}_4}(298) = 9.03028954870 \text{ МПа}^{-1}$.

Следовательно, $x_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} \cdot p \cdot y_{\text{CO}_2, \text{eq}} = 84.5651371946$, $x_{\text{CH}_4} = K_{\text{CH}_4} \cdot p \cdot (1 - y_{\text{CO}_2, \text{eq}}) = 3.79272161045$.

Перечисление всех допустимых состояний (i, j) с условиями $i + j \leq 14$ и $i \cdot \beta_{\text{CO}_2} + j \cdot \beta_{\text{CH}_4} < v_c$ даёт 120 ненулевых микросостояний. После нормировки вероятностей $P(i, j)$ получаем:

$$\Sigma P(i, j) = 1.000000000000, n_{\text{CO}_2} = 8.95584687319, n_{\text{CH}_4} = 0.394057362351,$$

$$\text{Var}(i) = 1.97652888618, \text{Var}(j) = 0.380288071419, \text{Cov}(i, j) = \langle i \cdot j \rangle - \langle i \rangle \langle j \rangle = -0.310013103983.$$

Переход к физическим единицам выполняется через $C_{\text{mmol}} = 0.620405954966 \text{ ммоль/г}$, откуда

$$q_{\text{CO}_2} = C_{\text{mmol}} \cdot n_{\text{CO}_2} = 5.55626073189 \text{ ммоль/г}, q_{\text{CH}_4} = C_{\text{mmol}} \cdot n_{\text{CH}_4} = 0.244475534201 \text{ ммоль/г}.$$

Перекрёстное тождество отклика проверялось симметричной конечной разностью по логарифму активности при относительном возмущении $\pm 0.1\%$.

$$1. \text{ Производная } n_{\text{CO}_2} \text{ по } \ln x_{\text{CH}_4}: \partial n_{\text{CO}_2} / \partial (\ln x_{\text{CH}_4}) \approx -0.310013001068.$$

$$2. \text{ Производная } n_{\text{CH}_4} \text{ по } \ln x_{\text{CO}_2}: \partial n_{\text{CH}_4} / \partial (\ln x_{\text{CO}_2}) \approx -0.310013212458.$$

Обе производные совпадают с вычисленной ковариацией $\text{Cov}(i, j) = -0.310013103983$ до 6+ значащих цифр. Тем самым для бинарной конечной статистической суммы на реальной контрольной точке непосредственно подтверждается матричная форма тождества флуктуация–отклик: перекрёстные отклики равны соответствующей ковариации заполнений.

Список литературы

1. Wedler, C.; Ferre, A.; Azzan, H.; Danaci, D.; Petit, C.; Pini, R. Binary Adsorption Equilibria of Three $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ 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. Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *AIChE J.* 1965, 11 (1), 121–127. DOI: 10.1002/aic.690110125.

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.

© 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