

УДК 541.12

САМОСОГЛАСОВАННОСТЬ РАСЧЕТА СКОРОСТЕЙ ДИССОЦИАТИВНОЙ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ С ИЗОТЕРМОЙ АДСОРБЦИИ НА ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА

© 2019 г. Е. С. Зайцева^а, Ю. К. Товбин^{а, *}

^аФГУПН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: tovbinyk@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2019 г.

После доработки 28.02.2019 г.

Принята к публикации 28.02.2019 г.

Рассмотрено выполнение условия самосогласованности описания скоростей адсорбции и десорбции диссоциирующих молекул пара на шероховатой поверхности адсорбента (равновесной и закаленной из равновесного состояния). Процесс адсорбции вызывает перестройку равновесной приповерхностной области адсорбента, но не меняет состояние закаленной поверхности. Скорости адсорбции–десорбции рассчитаны с учетом взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении. Рассмотрены четыре модели описания неоднородной структуры поверхности: исходная усредненная полислоенная модель с разными типами центров адсорбции (и константами Генри), содержащая все доступные для адсорбции центры, и три типа ее усреднения. Первый тип усреднения связан с переходом к однослойной неоднородной поверхности, содержащей разные типы центров адсорбции с отличающимися константами Генри, второй – с переходом на совокупность эффективных однородных монослоев в полислоенной переходной области, а третий – с переходом к однослойной эффективной однородной модели поверхности. Условие самосогласования выполняется в последних двух типах усреднения и нарушается в первом типе усреднения, а также в усредненной модели с учетом различий разных типов центров. Установлено, что состояние неоднородной поверхности (равновесное или закаленное) не влияет на самосогласованность описания скоростей адсорбции и десорбции в последних двух типах моделей. Показано влияние учета эффектов корреляции взаимодействия частиц на условие самосогласованности. Пренебрежение эффектами корреляции взаимодействующих частиц приводит к нарушению условия самосогласования во всех моделях.

Ключевые слова: хемосорбция, самосогласованность теории, теория абсолютных скоростей реакций, неидеальные реакционные системы, шероховатая поверхность, модель решеточного газа, квазихимическое приближение.

DOI: 10.1134/S0453881119040269

Самосогласованность теории при описании скоростей элементарных стадий обратимых процессов и равновесного распределения компонентов реакционной смеси является одним из ключевых понятий физической химии конденсированных фаз. Его суть заключается в том, что, приравнивая выражения для скоростей прямого и обратного направления реакции, должно получаться такое уравнение на равновесное распределение компонентов реакционной смеси, которое непосредственно следует из построения уравнения в равновесной теории [1–4]. Идеальные реакционные системы всегда обладают этим свойством, так как теория имеет одночастичный характер. Хорошо известно, что принцип самосогласованности был использован в работе Лэнгмюра [5] при получении изотермы адсорбции из условия равенства скоростей адсорбции и десорбции. (Статистиче-

ский вывод изотермы Лэнгмюра был дан впервые Темкиным М.И. [6], позже повторен Фаулером Р.Г. [7].) По тому же пути пошли авторы изотермы БЭТ [8], получив ее из кинетических построений. В кинетической теории разреженных газов требование согласованности новых разрабатываемых уравнений в газовой кинетике с уравнениями равновесного состояния газов является одним из необходимых элементов работы [9, 10].

Проблемы возникают при учете межчастичных взаимодействий, ответственных за неидеальное поведение реальных систем. В кинетической теории конденсированных фаз такого обязательного этапа работ не было. Это объяснялось двумя факторами: во-первых, при построении кинетических уравнений принцип детального равновесия закладывается с самого начала (но не прове-

руется, в какой степени он выполняется после всех процедур усреднения) и, во-вторых, нет уравнений состояний, с которыми можно было сравнивать. Этот вопрос по-прежнему остается одним из наименее изученных. Он обсуждался при разработке теории для неидеальных реакционных систем с разным радиусом потенциала взаимодействия на однородных [11, 12] и для ближайших соседей на неоднородной поверхностях [13]. В работе [14] было дано доказательство самосогласованности для любого радиуса потенциала взаимодействия между реагентами на дискретной неоднородной поверхности (см. также публикацию [15]). Общий результат, полученный для исходных распределенных моделей, относящихся к дискретной неоднородной поверхности, состоит в следующем. Было доказано, что теория обеспечивает самосогласованное описание динамики и равновесия на всех пространственных масштабах для любых плотностей, температур, интенсивностей латеральных взаимодействий и внешних полей только в случае учета эффектов корреляции взаимодействия частиц как минимум для ближнего порядка.

Дискретное описание неоднородной поверхности требует сложных алгоритмов, поэтому естественно перейти к более простым усредненным моделям совместного учета неидеальности реакционной системы и неоднородности поверхности. Концепция самосогласования является принципиальной при выборе модели для описания экспериментальных данных. В работе [16] было рассмотрено влияние разных способов усреднения описания строения неоднородной поверхности на самосогласованность описания скоростей элементарных стадий адсорбции—десорбции первого порядка и их равновесия для шероховатых поверхностей.

В данной работе исследуется аналогичная самосогласованность для диссоциативной адсорбции на шероховатой поверхности адсорбента (равновесной и закаленной из равновесного состояния). Элементарный процесс реализуется на двух соседних центрах, и здесь дополнительно возникает вопрос о роли эффектов корреляции. Эффекты корреляции были ключевыми при отказе от использования моделей, в которых они отсутствовали [3, 4, 11–14], а именно: приближение среднего поля (ПСР), хаотическое приближение и теория функционала плотности. Процесс адсорбции вызывает перестройку равновесной приповерхностной области адсорбента, но не меняет состояние закаленной поверхности. Скорости рассчитываются с учетом взаимодействия ближайших соседей в квазихимическом приближении (КХП) [3, 4, 11–17]. Проверка самосогласованности используемых моделей имеет важное практическое значение при выборе модели для описания экспериментальных данных.

Для анализа поставленной задачи использовалась молекулярно-кинетическая теория для трех

агрегатных состояний, основанная на базе многочастичных функций распределений [3, 17], введенных Боголюбовым Н.Н. [18]. Теория построена на базе модели решеточного газа, которая применима для описания вещества, находящегося в трех агрегатных состояниях, поэтому она единственная обеспечивает равноточное описание трех границ раздела фаз. Основы этой теории были многократно опубликованы [3, 4, 14–16], поэтому не приводятся.

Теория отражает точку зрения Темкина М.И. [1, 2], который считал, что необходимо учитывать непосредственно межчастичные взаимодействия и их влияние на скорость элементарной стадии, в том числе через взаимодействия с активированным комплексом (АК) стадии (не вводя коэффициентов активности реагентов). Это направление в дальнейшем получило логическое развитие в виде разработки теории неидеальных реакционных систем [3], которая применима ко всем агрегатным состояниям веществ [17]. Эта теория связана с представлением о быстром прохождении барьера АК, в отличие от концепции Эйринга, использовавшего представление о коэффициенте активированного комплекса элементарной стадии [19–21], т.е. о медленном прохождении барьера АК.

УСРЕДНЕНИЯ МОДЕЛИ ШЕРОХОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Молекулярная модель адсорбции основана на модели решеточного газа [3, 15, 17]. Объем системы разбивается на отдельные элементарные ячейки со стороной размером с диаметр молекулы (λ) и объемом ячейки v_0 . Рассматривается плоская граница раздела жидкость—пар. На границе раздела ячейки объединяются в монослой (с номером q -прилегающего к границе монослоя жидкости), в которых они характеризуются числом связей с ближайшими соседями z_{qp} из монослоя p . Значение $q = 1$ отвечает плотной фазе, а $q = k$ — паровой фазе. Обозначим в переходной области между сосуществующими фазами локальные плотности частиц адсорбента А через θ_q^A и локальные плотности молекул адсорбата В (или B_2) через θ_q^B . Плотности для слоев $q = 1$ и $q = k$ считаются фиксированными (они находятся из условия расслаивания системы при исходной температуре T_1).

Рассматриваются межмолекулярные взаимодействия между ближайшими соседями (в пределах одной координационной сферы). Параметры энергетических взаимодействий компонентов системы обозначим через $\epsilon_{qp}^{ij} = \epsilon_{ij}$.

На рис. 1 приведена схема распределения частиц адсорбента А (серые квадраты) и вакансий В (белые квадраты) в переходной области между

фазами шириной $(\kappa - 2)$ (где $q = 1$ – монослой конденсированной фазы, а $q = 8 = \kappa$ – монослой пара). Эта схема отвечает исходной усредненной полислоистой модели с разными типами центров адсорбции (характеризующиеся своими константами Генри), содержащей все доступные для адсорбции центры, и три типа ее усреднения [16].

Адсорбция происходит на свободных узлах. На рис. 1 вокруг вакантных узлов выделены кластеры из их ближайшего окружения, тип которых определяется числом m^* входящих в них частиц А. Значение m^* определяет константу Генри центрального узла кластера. В первой модели вакантные узлы на рис. 1 распределяются по типам в зависимости от расстояния от плотной фазы, что задается номером монослоя q , и от состояния их окружения в кластере, что задается множеством чисел $\{m_{qp}\}$ частиц А в монослое p рядом с центральным узлом из монослоя q . Заданное множество чисел $\{m_{qp}\}$ отвечает номеру σ -конфигурации кластера с одним центральным узлом в монослое q .

Решение системы уравнений для первой модели требует решения системы уравнений большей размерности. Результаты анализа первой модели представлены в работе [16]. На практике стараются использовать различные усредненные модели с меньшей размерностью системы уравнений. Рассмотрим следующих три типа усреднений первой модели, подробно описанные в статье [16].

Модель 2, усредненная по монослоям с разделением типов по константе Генри. При данном усреднении различаются только узлы, имеющие разное значение константы Генри, т.е. характеризуются только собственным целочисленным значением m^* . Всего в модели z типов узлов в переходной области.

Модель 3, усредненная по константе Генри внутри каждого монослоя. В данной модели шероховатой поверхности каждый тип узла, доступного для адсорбции, определяется только номером монослоя q , который однозначно задает усредненные нецелочисленные значения чисел А в окружении центрального узла по монослоям $\{\hat{m}_{qp}\}$, усредненных по монослою q для каждого соседа p в отдельности. Всего в модели $(\kappa - 2)$ типа узлов в переходной области.

Полностью усредненная модель 4. В данной модели шероховатой поверхности все узлы, доступные для адсорбции, принадлежат одному типу и описываются общим средним нецелочисленным значением \hat{m} числа частиц А в окружении узла, усредненным по всему объему переходной области. Всего в модели 4 имеется единственный тип узлов, доступных для адсорбции.

На рис. 2 показано усреднение по трем моделям: а – модель 4, б – модель 3, в – модель 2. На рис. 2 (подобно рис. 1а) изображены схемы распределения частиц А (серые квадраты) с детальным разбиением вакантных ячеек на типы: белые ячейки – это вакантные места, полностью окру-

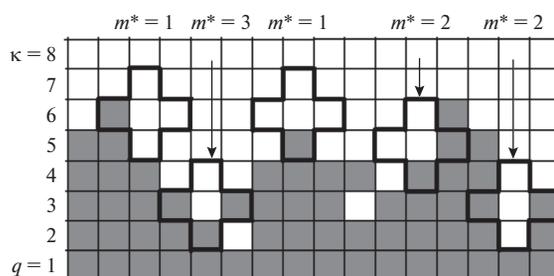


Рис. 1. Схема шероховатой поверхности. Жирной линией выделены кластеры, расположенные в переходной области между фазами. Серые квадраты – частицы адсорбента А, белые квадраты – вакансии, q – номер монослоя, κ – монослой пара. Стрелками указаны числа m^* контактов пара с адсорбентом, находящихся внутри кластеров.

женные частицами А (т.е. изолированные), а заштрихованные ячейки – места, доступные для адсорбции. Доступным для адсорбции ячейкам одного типа (на схемах помечены другим типом штриховки) присвоены номера от 1 до 6. Так, в полностью усредненной модели 4 (рис. 2а) все ячейки, кроме занятых частицами А (серые) и изолированных (белые), помечены одинаковой штриховкой и обозначены номером 1.

На рис. 2б на схеме переходной области модели 3 ячейки из одного монослоя q закрашены одним типом штриховки, которая в итоге меняется послойно от номера 1 до номера 6. А на рис. 2в штриховка ячейки зависит от общего числа m^* частиц А в ближайшем ее окружении: например, штриховка номер 1 (если в ближайшем окружении ячейки имеется 3 частицы А), номер 2 (если 2 частицы А), номер 3 (если 1 частица А) и номер 4 (если нет ни одной частицы А). В итоге получаем, что в модели 2 номер 1 присвоен ячейкам, в которых наибольший потенциал поля адсорбента, и доля таких ячеек от всех заштрихованных минимальна. Чем больше номер штриховки ячеек, тем меньше в них потенциал поля адсорбента. В модели 4 потенциал поля для ячейки из монослоя q усреднен по всем ячейкам из данного монослоя, и, как следует из рис. 2б, потенциал поля адсорбента будет убывать с каждым последующим монослоем q (т.е. с ростом номера штриховки), а доля соответствующих ячеек от всех заштрихованных будет возрастать. Более подробно распределение узлов по энергетическим уровням описано в работе [22].

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ ШЕРОХАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ [22–24]

При равновесном состоянии поверхности адсорбента при температуре T_1 граница адсорбента имеет шероховатую структуру из-за температурного размывания области границы. Если затем температура резко понижается до некоторой тем-

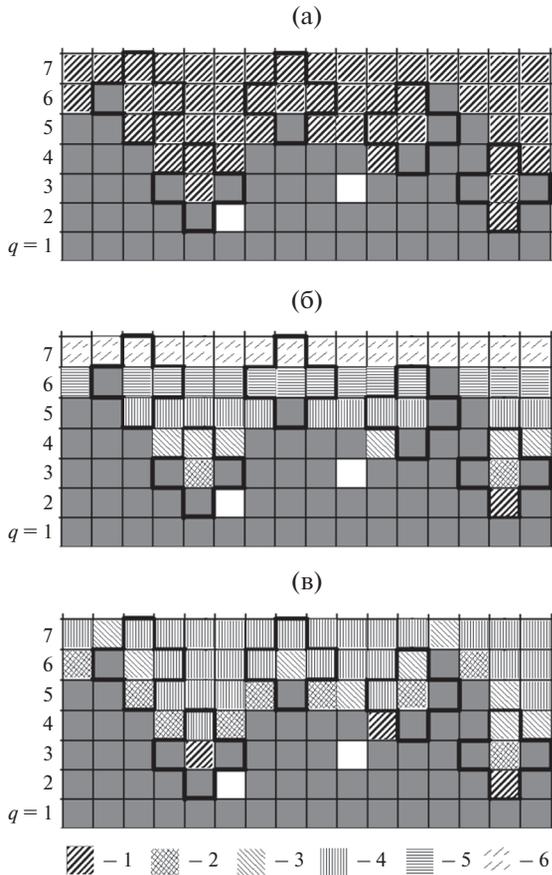


Рис. 2. Схемы усредненных моделей неоднородной области между фазами: 4 (а), 3 (б) и 2 (в). Серые квадраты – частицы адсорбента А, белые ячейки – вакантные места, полностью окруженные частицами А (т.е. изолированные), заштрихованные ячейки (1–6) – места, доступные для адсорбции ячейкам одного типа, q – номер монослоя.

пературы $T < T_1$, при которой изучается адсорбция, то формируется профиль поверхности – закаленная равновесная поверхность. На этих двух типах поверхностей рассмотрим процесс адсорбции частиц В.

В равновесном состоянии шероховатой поверхности происходит перераспределение атомов А (идет перестройка границы раздела фаз) в ходе процесса адсорбции частиц В. Локальные плотности θ_q^A и θ_q^B получаются из решения следующей системы уравнений в КХП учета латерального взаимодействия между частицами при заданной температуре T :

$$\begin{aligned} a_q^i P^i &= \theta_q^i \Lambda_q^i / \theta_q^s, \quad \Lambda_q^i = \\ &= \prod_{p=q-1}^{q+1} \left[\sum_{j=1}^s t_{qp}^{ij} \exp\{\beta \epsilon^{ij}\} \right]^{z_{qp}}, \end{aligned} \quad (1)$$

где a_q^i – локальная парциальная константа Генри для молекулы i на узле типа q , $\beta = 1/(R_B T)$, R_B – газовая постоянная, P^i – давление компонента i , t_{qp}^{ij} – условная вероятность нахождения молекул компонентов i и j ($1 \leq i, j \leq s$, где s – вакансии) в слоях q и p , ϵ^{ij} – энергия взаимодействия частиц i и j , описываемая потенциальной функцией Леннарда–Джонса. Функция неидельности Λ_q^i учитывает весь спектр конфигураций соседних частиц.

Адсорбция на закаленной поверхности рассчитывается в два этапа.

Первый этап. Сначала рассчитывается θ_q^A – профиль А в отсутствие В по уравнениям (1). Затем по профилю плотностей θ_q^A и условным вероятностям $t_{qp}^{AA} = \theta_q^{AA} / \theta_q^A$ рассчитывается локальная структура переходной области адсорбента [22] с помощью функций вероятности кластеров: 1) с одним центральным узлом из монослоя q и числами частиц А m_{qp} в его окружении из монослоев p , $\Theta_q^{V|\sigma}$, где верхний индекс $V|\sigma$ указывает, что в центральном узле располагается вакансия V , а состояние окружающих его узлов отвечает типу σ -конфигурации кластера с одним центральным узлом, и 2) с двумя центральными узлами из монослоев q и h и числами частиц А m_{qp} и m_{hk} в его окружении из монослоев p и k соответственно, $\Theta_{qh}^{VV|\sigma\delta}$, где верхний индекс $VV|\sigma\delta$ указывает, что в центральных узлах располагаются вакансии VV , а состояние узлов, окружающих первый и второй центральные узлы, отвечает типам σ - и δ -конфигурации кластера с одним центральным узлом соответственно.

Второй этап. В переходной области “закаленного” твердого тела А рассчитывается профиль плотности адсорбата В, $\theta_q^{B|\sigma}$, по уравнению, в котором в знаменателе учитывается локальный потенциал поля Q_q^σ адсорбента в константе Генри

$$a_0 P^B = \frac{\theta_q^{B|\sigma}}{1 - \theta_q^{B|\sigma}} \frac{\prod_h \left[\sum_\sigma d_{qh}^{\sigma\delta} S_{qh}^{\sigma\delta} \right]^{z_{qh} - m_{qh}}}{\exp\{\beta Q_q^\sigma\}}, \quad (1a)$$

где $Q_q^\sigma = \epsilon^{BA} \sum_{p=q-1}^{q+1} m_{qp}$, $S_{qh}^{\sigma\delta} = 1 + t_{qh}^{\sigma\delta} x^{BB}$, $x^{BB} = \exp\{-\beta \epsilon^{BB}\} - 1$, $t_{qh}^{\sigma\delta}$ – условная вероятность нахождения молекул В в ячейках заданного типа, $d_{qh}^{\sigma\delta} = \Theta_{qh}^{VV|\sigma\delta} / \Sigma_\delta \Theta_{qh}^{VV|\sigma\delta}$.

Уравнения на парные функции распределения в КХП записываются в виде

$$\hat{\theta}_{qp}^{ij} \hat{\theta}_{qp}^{kl} = \hat{\theta}_{qp}^{ij} \hat{\theta}_{qp}^{kj}, \quad \hat{\theta}_{qp}^{kj} = \theta_{qp}^{kj} \exp(-\beta \epsilon_{qp}^{kj}). \quad (2)$$

Нормировочные соотношения для парных функций компонентов θ_{qp}^{ij} имеют вид: $\sum_{i=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_p^i$ и $\sum_{j=1}^s \theta_{qp}^{ij} = \theta_q^i$, а для унарных функций они равны $\sum_{i=1}^s \theta_q^i = 1$.

УРАВНЕНИЯ СКОРОСТЕЙ АДСОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ

Скорости адсорбции–десорбции молекул В выражаются через введенные одноузельные θ_q^i - и двухузельные t_{qp}^{ij} -корреляторы. Уравнения скоростей адсорбции и десорбции одноузельной стадии (без диссоциации) приведены в статье [16]. Ниже приводятся выражения скоростей адсорбции и десорбции двухузельной стадии (с диссоциацией) для полностью распределенной модели 1.

Скорость адсорбции двухузельной стадии на равновесной поверхности описывается уравнением (3а):

$$U_{qh}^{VV} = \hat{K}_{gh}^{VV} \theta_{qh}^{VV} S_{qh}^{VV},$$

$$S_{qh}^{VV} = \prod_{f \in z(q)} \left[\sum_{j=A,B,V} t_{qf}^{Vj} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{Vj*}\} \right]^{z_{qf} - \Delta_{hf}} \times$$

$$\times \prod_{f \in z(h)} \left[\sum_{j=A,B,V} t_{hf}^{Vj} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{Vj*}\} \right]^{z_{hf} - \Delta_{qf}}, \quad (3a)$$

где \hat{K}_{gh}^{VV} – константа скорости, $\delta \varepsilon^{Vj} = \varepsilon^{Vj*} - \varepsilon^{Vj} = \varepsilon^{Vj*} - \varepsilon^{Bj} \alpha_\varepsilon$, α_ε – параметр активированного комплекса, $0 < \alpha_\varepsilon < 1.5$ (в работе принималось $\alpha_\varepsilon = 0.5$), Δ_{hf} – символ Кронекера, $f \in z(q)$ – координационная сфера узла из монослоя q .

Скорость десорбции двухузельной стадии на равновесной поверхности описывается уравнением (3б):

$$U_{qh}^{BB} = \hat{K}_{gh}^{BB} \theta_{qh}^{BB} S_{qh}^{BB} \exp\{-\beta \varepsilon^{BB}\},$$

$$S_{qh}^{BB} = \prod_{f \in z(q)} \left[\sum_{j=A,B,V} t_{qf}^{Bj} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{Bj*}\} \right]^{z_{qf} - \Delta_{hf}} \times$$

$$\times \prod_{f \in z(h)} \left[\sum_{j=A,B,V} t_{hf}^{Bj} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{Bj*}\} \right]^{z_{hf} - \Delta_{qf}}, \quad (3b)$$

где $\delta \varepsilon^{Bj} = \varepsilon^{Bj*} - \varepsilon^{Bj} = \varepsilon^{Bj}(\alpha_\varepsilon - 1)$.

Скорость адсорбции двухузельной стадии на закаленной поверхности описывается уравнением (3в):

$$U_{qh}^{VV|\sigma\delta} = \hat{K}_{gh}^{VV|\sigma\delta} \theta_{qh}^{VV|\sigma\delta} S_{qh}^{VV|\sigma\delta},$$

$$S_{qh}^{VV|\sigma\delta} = \prod_{f \in z(q)} \left[\sum_{\{m_{fg}\}^*} d_{qf}^{|\sigma\delta} S_{qf}^{V|\sigma\delta} \right]^{z_{qf} - m_{qf} - \Delta_{hf}} \times$$

$$\times \prod_{f \in z(h)} \left[\sum_{\{m_{fg}\}^*} d_{hf}^{|\sigma\delta} S_{hf}^{V|\sigma\delta} \right]^{z_{hf} - m_{hf} - \Delta_{qf}}, \quad (3b)$$

$$S_{qf}^{V|\sigma\delta} = \sum_{j=B,V} t_{qf}^{Vj|\sigma\delta} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{Vj*}\},$$

$$S_{hf}^{V|\sigma\delta} = \sum_{j=B,V} t_{hf}^{Vj|\sigma\delta} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{Vj*}\}.$$

Скорость десорбции двухузельной стадии на закаленной поверхности описывается уравнением (3г):

$$U_{qh}^{BB|\sigma\delta} = \hat{K}_{gh}^{BB|\sigma\delta} \theta_{qh}^{BB|\sigma\delta} S_{qh}^{BB|\sigma\delta} \exp\{-\beta \varepsilon^{BB}\},$$

$$S_{qh}^{BB|\sigma\delta} = \prod_{f \in z(q)} \left[\sum_{\{m_{fg}\}^*} d_{qf}^{\sigma\delta} S_{qf}^{B|\sigma\delta} \right]^{z_{qf} - m_{qf} - \Delta_{hf}} \times$$

$$\times \prod_{f \in z(h)} \left[\sum_{\{m_{fg}\}^*} d_{hf}^{\sigma\delta} S_{hf}^{B|\sigma\delta} \right]^{z_{hf} - m_{hf} - \Delta_{qf}}, \quad (3g)$$

$$S_{qf}^{B|\sigma\delta} = \sum_{j=B,V} t_{qf}^{Bj|\sigma\delta} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{Bj}\},$$

$$S_{hf}^{B|\sigma\delta} = \sum_{j=B,V} t_{hf}^{Bj|\sigma\delta} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{Bj}\}.$$

Применение усреднения к модели изменяет вид функций неидеальности S_{qh}^{ii} и $S_{qh}^{ii|\sigma\delta}$. Ниже выписаны примеры функций неидеальности для трех усредненных моделей закаленной равновесной поверхности (для равновесия они имеют аналогичный вид с добавлением в сумму по компонентам j компонент А).

В модели 4 с единственным типом узлов получаем:

$$U^{VV} = \hat{K}^{VV} \theta^{VV} S^{VV},$$

$$S^{VV} = \left[\sum_{j=B,V} t^{Vj} \exp\{\beta \delta \varepsilon^{Vj*}\} \right]^{2(z - \hat{m} - 1)}. \quad (4a)$$

В модели 3, усредненной по константе Генри внутри каждого монослоя q и h , имеем:

$$U_{qh}^{VV} = \hat{K}_{gh}^{VV} \theta_{qh}^{VV} S_{qh}^{VV},$$

$$S_{qh}^{VV} = \prod_{f \in z(q)} \left[\sum_{j=B,V} t_{qf}^{Vj} \exp\{\beta \varepsilon^{Vj*}\} \right]^{z_{qf} - \hat{m}_{qf} - \Delta_{hf}} \times$$

$$\times \prod_{f \in z(h)} \left[\sum_{j=B,V} t_{hf}^{Vj} \exp\{\beta \varepsilon^{Vj*}\} \right]^{z_{hf} - \hat{m}_{hf} - \Delta_{qf}}. \quad (4b)$$

В модели 2, усредненной по монослоям, с выделением типов ξ и ζ по константе Генри (в зависимости от числа контактов с адсорбентом m^*), получаем:

$$U_{\xi\zeta}^{VV} = \hat{K}_{\xi\zeta}^{VV} \theta_{\xi\zeta}^{VV} S_{\xi\zeta}^{VV},$$

$$S_{\xi\zeta}^{VV} = \left[\sum_{m_\psi=0}^{z-1} d_{\xi\psi} \sum_{j=B,V} t_{\xi\psi}^{Vj} \exp\{\beta \epsilon^{Vj*}\} \right]^{z-m_\xi-1} \times \quad (4B)$$

$$\times \left[\sum_{m_\psi=0}^{z-1} d_{\zeta\psi} \sum_{j=B,V} t_{\zeta\psi}^{Vj} \exp\{\beta \epsilon^{Vj*}\} \right]^{z-m_\zeta-1}.$$

ПАРАМЕТРЫ ЧИСЛЕННОГО АНАЛИЗА

Условие самосогласованности рассматривается на примере хемосорбции без диссоциации В и с диссоциацией В₂ на поверхности твердого тела А, моделируемого для простоты изотропной решеткой с малой шириной переходной области $\kappa = 5$ (что отвечает температуре вблизи плавления вещества А). (Для более реальной модели твердого тела нужен учет присутствия других граней твердого тела.)

Напомним [3, 14], что взаимное отталкивание хемосорбированных частиц описывается отрицательными параметрами латерального взаимодействия, а притяжение физически адсорбированных частиц – положительными. За основу энергетических соотношений выбрана величина ϵ_{AA} энергии взаимодействия компонентов адсорбента А, и $\epsilon_{AB} = 0.15\epsilon_{AA}$ и $\epsilon_{BB} = -0.33\epsilon_{AB}$. Величина ϵ_{AA} условно выбрана за единицу, что относит рассчитанные результаты к системам разного типа и дает относительные корреляции между ними.

Адсорбция газа В рассматривается при сверхкритической температуре. В качестве условной меры для давления в данной работе введена величина P_n^B , при которой числовая плотность флюида в объеме равна 0.5. По отношению к ней рассматриваются различные значения давлений указанных систем.

Для хемосорбции область изменения заполнения переходной области ограничена монослоем. Так как взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом сильное, то монослой заполняется при давлениях P_m^B в несколько раз меньше, чем P_n^B , а именно: P_m^B/P_n^B равно 0.12 для закаленной равновесной поверхности, 0.375 для равновесной поверхности в КХП и 0.25 для равновесной поверхности в ПСП для рассматриваемых параметров.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРОФИЛИ А И В НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Для того чтобы исследовать строго равновесный концентрационный профиль адсорбента А при адсорбции газа В в его переходной области

около температуры плавления вещества А, необходимо рассмотреть ситуацию, когда в систему с двухфазным состоянием вещества А добавляется газ В, который смешивается с паром А и заполняет его переходную область А (но не растворяется внутри конденсированной фазы А). Адсорбция В меняет концентрационный профиль адсорбента.

На рис. 3 представлены концентрационные профили твердого вещества А (кривые 1) и газа В (кривые 2) в переходной области ($1 < q < \kappa$) вблизи температуры плавления. Множество кривых под одной цифрой (1 или 2) относится к различным значениям давления В (P^B), которое варьируется от нуля до давления, при котором монослой на поверхности адсорбента заполняется до 50%. Стрелки рядом с цифрами 1 и 2 указывают, куда смещаются профили из соответствующего множества кривых с ростом давления P^B в газе.

Рис. 3 показывает, что, начиная с некоторого давления, присутствие компонента В в переходной области изменяет профиль плотности А. В ходе дальнейшего увеличения P^B плотность А в центральном монослое переходной области растет, приводя к уменьшению степени шероховатости поверхности твердого вещества А.

Кривые θ_q^i на рис. 3, представляющие собой доли от всего объема монослоя q , которые занимают частицы i , полностью согласуются с обычными представлениями о повышенной концентрации компонента В на поверхности адсорбента А. При расчете величины адсорбции требуется пересчитать плотность В в монослое q к доле объема монослоя q , свободного от частиц А, т.е. $(1 - \theta_q^A)$. В результате получаем величину $\theta_q^B/(1 - \theta_q^A)$, представляющую собой реальную плотность в данном монослое q , которая входит в полную изотерму адсорбции (рис. 4).

На рис. 4 представлены изотермы хемосорбции В на равновесной поверхности А при температуре вблизи плавления А для двух последних моделей: по модели 4 (полное усреднение) построена кривая 1 как общее количество адсорбата Γ_m^B на монослое поверхности адсорбента А, отнесенное к емкости монослоя M_m , и по модели 3 (различаются монослои) построены кривые 2, 3 и 4 как локальные величины $(\Gamma_m^B)_q$ для монослоев $q = 2, 3$ и 4 соответственно, отнесенные к емкости монослоя M_m . По оси абсцисс отложено давление В в газе (P^B), нормированное на величину давления P_n^B .

Согласно рис. 4, величина адсорбции в монослое $q = 2$ (кривая 2) крайне мала. Это связано с малой долей адсорбционных мест, поскольку данный монослой практически полностью состоит из частиц А, плотность которых в нем близка к плотности твердой фазы А. В монослое $q = 3$ (кривая 3) величина адсорбции изменяется с появлением

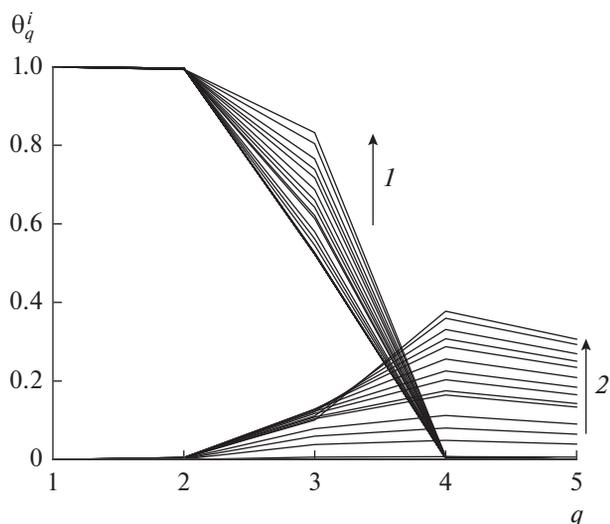


Рис. 3. Концентрационные профили А (кривые 1) и В (кривые 2) в межфазной области адсорбента. Стрелки указывают, куда смещаются профили из соответствующего множества кривых с ростом давления P^B в газе.

нием максимума на кривой. Снижение же величины адсорбции В в монослое $q = 3$ в области давлений $0.25 < P^B < P_n^B$ объясняется тем, что с повышением давления P^B происходит перестройка поверхности адсорбента таким образом, что увеличивается концентрация его частиц в данном монослое $q = 3$ и, начиная с давления, когда адсорбат В заполняет все свободное пространство в монослое, дальнейшее увеличение концентрации А в монослое ведет к вытеснению частиц В (см. рис. 3). В монослое $q = 4$ (кривая 4) величина адсорбции увеличивается практически линейно с ростом P^B благодаря увеличению площади поверхности адсорбента А, частицы которого лежат в монослое $q = 3$. В итоге суммарная величина адсорбции Γ_m^B , получаемая по полностью усредненной модели 4, монотонно увеличивается (кривая 1), пока не достигает значения емкости монослоя на поверхности адсорбента M_m .

АНАЛИЗ СКОРОСТЕЙ АДСОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ

На рис. 5 показаны скорости адсорбции–десорбции на поверхности твердого вещества А газа В (U^N/U^B) без диссоциации (рис. 5а) и газа В₂ (U^{NV}/U^{BB}) с диссоциацией (рис. 5б). Все кривые адсорбции U^N и U^{NV} совпадают с соответствующими кривыми десорбции U^B и U^{BB} , поэтому на рис. 5 они помечены одним номером при температуре вблизи плавления А для двух последних моделей. По модели 4 построена кривая 1 как общая средняя скорость сорбции U^i без диссоциации (рис. 5а) и U^{ii} с диссоциацией (рис. 5б), а по

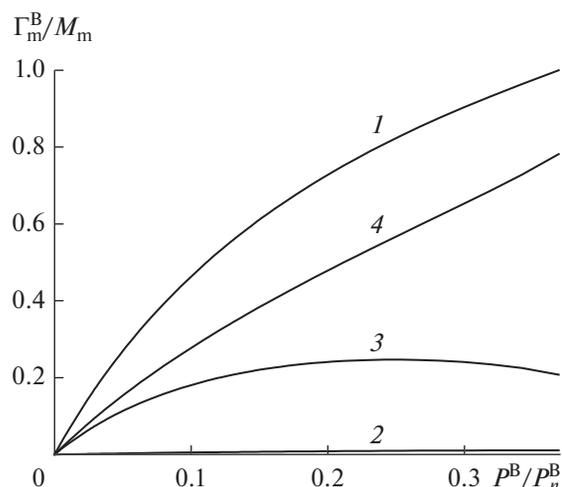


Рис. 4. Изотермы хемосорбции В на равновесной неоднородной поверхности А: 1 – общее количество адсорбата Γ_m^B на монослое поверхности адсорбента А, отнесенное к емкости монослоя M_m , 2, 3 и 4 – локальные величины $(\Gamma_m^B)_q$ для монослоев $q = 2, 3$ и 4 соответственно, отнесенные к емкости монослоя M_m .

модели 3 построены кривые 2, 3 и 4 как локальные скорости сорбции U_q^i без диссоциации (рис. 5а) и U_{qq}^{ii} с диссоциацией (рис. 5б) в монослоях $q = 2, 3$ и 4 соответственно. Скорости сорбции U_{qq}^{ii} на рис. 5б показаны на примере диссоциации на одноптичных узлах, т.е. в рамках модели 3 это означает, что диссоциация происходит на узлах из одного монослоя q (см. рис. 2б).

На рис. 5а и 5б видно, что все скорости адсорбции убывают с ростом P^B . Для скоростей адсорбции без диссоциации (рис. 5а) получено, что все локальные значения адсорбции U_q^N и общее среднее значение U^N совпадают с соответствующими значениями U_q^B и U^B процесса десорбции и образуют с ними общую кривую. Аналогично для скоростей адсорбции с диссоциацией (рис. 5б) получено, что все локальные значения адсорбции U_{qq}^{NV} и общее среднее значение U^{NV} совпадают с соответствующими значениями U_{qq}^{BB} и U^{BB} процесса десорбции и образуют с ними общую кривую. Таким образом, для моделей 3 и 4 мы всегда получаем строгое выполнение самосогласования уравнения изотермы адсорбции с уравнениями скоростей адсорбции как без диссоциации В, так и с диссоциацией В₂.

На рис. 6а представлены скорости адсорбции–десорбции газа В₂, U^{NV}/U^{BB} (все кривые адсорбции U^{NV} совпадают с соответствующими кривыми десорбции U^{BB} , поэтому на рис. 6а они помечены

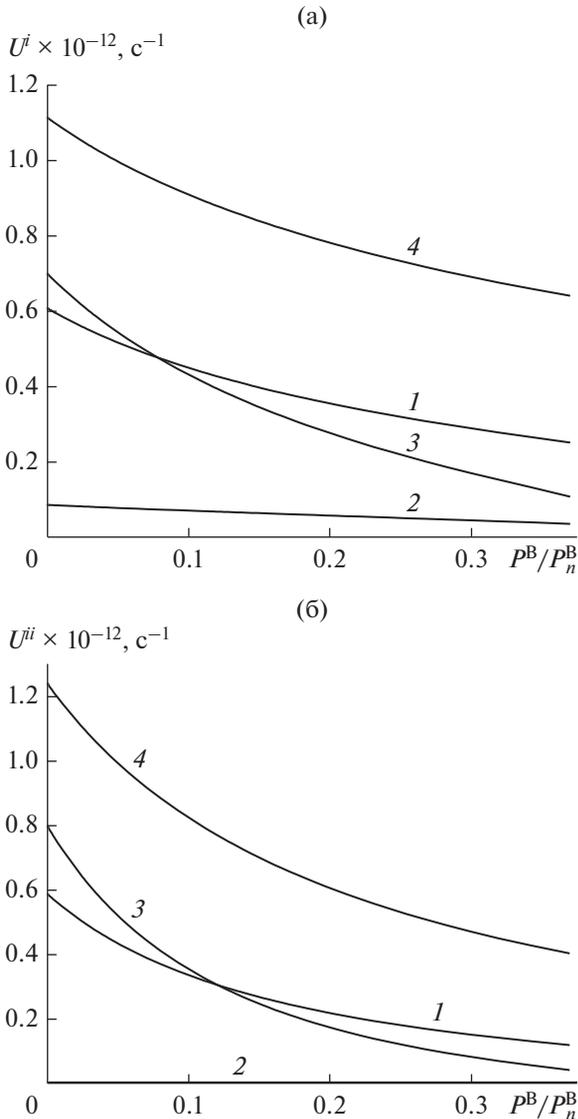


Рис. 5. Скорости адсорбции–десорбции на равновесной поверхности твердого вещества А газа В без диссоциации (а) и газа В₂ с диссоциацией (б) в КХП: 1 – общая средняя скорость сорбции U^i без диссоциации (а) и U^{ii} с диссоциацией (б), 2, 3 и 4 – локальные скорости сорбции U_q^i без диссоциации (а) и U_{qq}^{ii} с диссоциацией (б) в монослоях $q = 2, 3$ и 4 соответственно.

одним номером) на закаленной равновесной поверхности твердого вещества А с диссоциацией при температуре вблизи плавления А для двух последних моделей: по модели 4 построена кривая 1 как общая средняя скорость сорбции U^{ii} , и по модели 3 построены кривые 2, 3 и 4 как локальные скорости сорбции U_{qq}^{ii} в монослоях $q = 2, 3$ и 4 соответственно. На рис. 6а, как и на рис. 5б, скорости адсорбции U_{qq}^{ii} показаны на примере диссоциации на однотипных узлах.

На рис. 6б представлены скорости адсорбции–десорбции газа В₂, U^{VV}/U^{BB} (все кривые адсорбции U^{VV} совпадают с соответствующими кривыми десорбции U^{BB} , поэтому на рис. 6б они помечены одним номером) на закаленной равновесной поверхности твердого вещества А с диссоциацией при температуре вблизи плавления А для модели 2 (узлы различаются по величине константы Генри): построены кривые 1–5 как локальные скорости адсорбции $U_{m^*m^*}^{ii}$ с числом частиц адсорбента в ближайшем окружении m^* от 1 до 5 соответственно. Скорости адсорбции $U_{m^*m^*}^{ii}$ на рис. 6б показаны на примере диссоциации на однотипных узлах, т.е. в рамках модели 2 это означает, что диссоциация происходит на узлах с одним значением числа частиц А в ближайшем окружении m^* (см. рис. 2в).

На рис. 6 видно, что все скорости адсорбции убывают с ростом давления P^B . Также получено, что все локальные значения адсорбции $U_{m^*m^*}^{VV}$ (рис. 6а) и U_{qq}^{ii} и общее среднее значение U^{VV} (рис. 6а) численно совпадают с соответствующими значениями $U_{m^*m^*}^{BB}$, U_{qq}^{ii} и U^{BB} процесса десорбции и образуют с ними общую кривую. Таким образом, для моделей 3 и 4 самосогласование уравнения изотермы адсорбции с уравнениями скоростей адсорбции с диссоциацией В₂ выполняется строго при любых температурах и давлениях вне зависимости от природы адсорбата и адсорбента как на равновесной, так и на закаленной равновесной поверхности.

Модель 2 не обеспечивает строгого выполнения самосогласования и может только приблизить значения скоростей адсорбции и десорбции с конечной точностью в зависимости от внешних параметров и природы компонентов в системе. Например, в данной работе, где адсорбция рассчитывалась при высоких температурах (выше критической температуры компонента В), получено совпадение скоростей $U_{m^*m^*}^{VV}$ и $U_{m^*m^*}^{BB}$ с точностью 99.98%. В работе [16], где адсорбцию считали при низких температурах (вблизи тройной точки В), скорости адсорбции и десорбции без диссоциации вследствие нарушения самосогласования расходились примерно в 2 раза! Причина рассогласования связана с видом функции неидеальности (формула (4в)), в которой появляется сумма по состоянию соседних узлов: для данного усреднения задается не весь кластер центрального узла одновременно, а по отдельности рассматриваются его пары с соседним узлом (что является грубым описанием). В результате получается

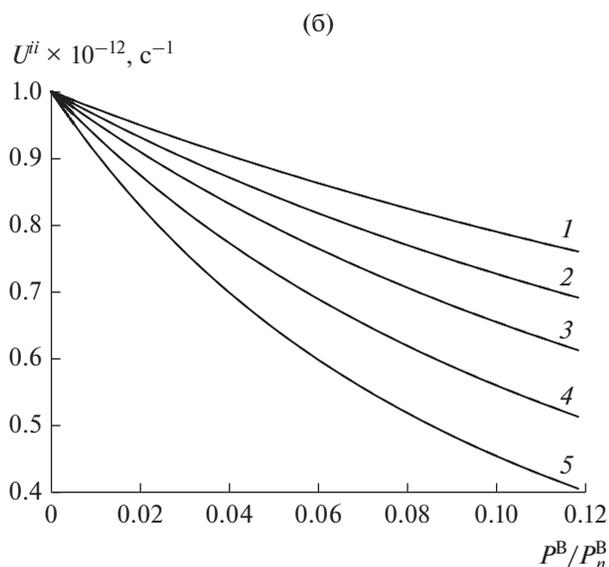
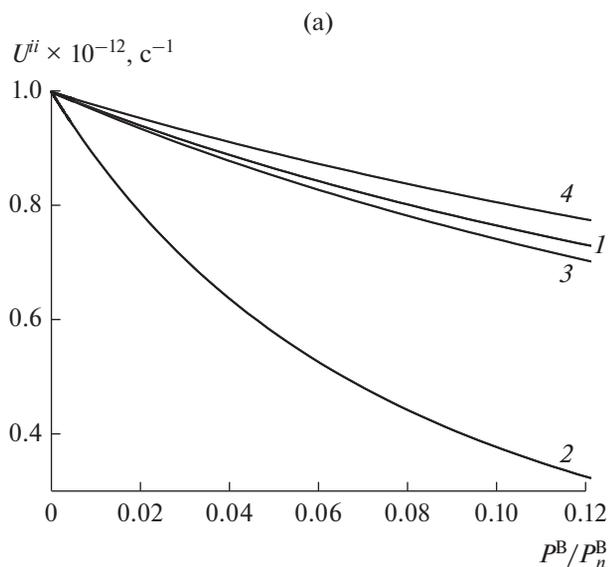


Рис. 6. Скорости адсорбции–десорбции газа B_2 на закаленной равновесной поверхности твердого вещества А с диссоциацией по моделям 3 и 4 (а): 1 – общая средняя скорость сорбции U^{ii} , 2, 3 и 4 – локальные скорости сорбции U_{qq}^{ii} в монослоях $q = 2, 3$ и 4 соответственно, а также по модели 2 (б): 1–5 – локальные скорости сорбции $U_{m^*m^*}^{ii}$ в узлах с $m^* = 1-5$ соответственно в КХП.

сумма вкладов в функции неидеальности, что приводит к нарушению самосогласования.

ЭФФЕКТЫ КОРРЕЛЯЦИИ

Выше было отмечено, что пренебрежение эффектами корреляции взаимодействующих частиц приводит к нарушению условия самосогласования. В данной работе было проверено влияние

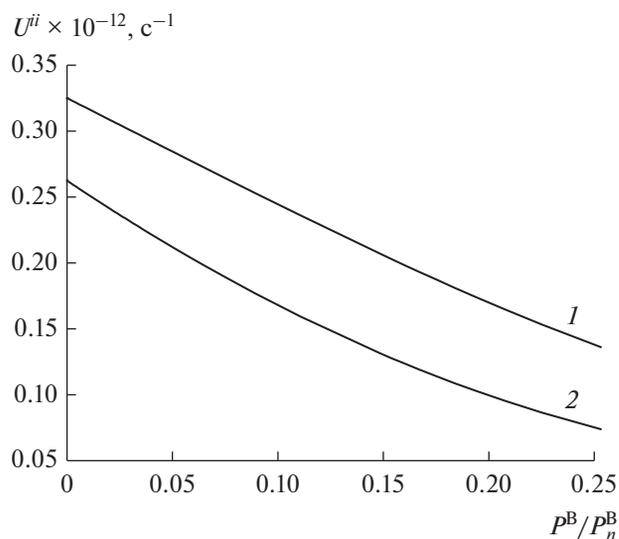


Рис. 7. Скорости десорбции U^{BB} (1) и адсорбции U^{NV} (2) газа B_2 на равновесной поверхности твердого вещества А с диссоциацией в ПСП.

учета эффектов корреляции взаимодействия частиц на условие самосогласованности в рассматриваемой задаче о хемосорбции компонента B_2 на равновесной шероховатой поверхности адсорбента. Для всех моделей пренебрежение эффектами корреляции взаимодействующих частиц приводит к нарушению условия самосогласования. Чтобы численно продемонстрировать эффект корреляции взаимодействия частиц, приведем данные расчета в ПСП (при тех же условиях в КХП самосогласование выполняется).

На рис. 7 представлены рассчитанные в приближении среднего поля скорости десорбции U^{BB} (1) и адсорбции U^{NV} (2) газа B_2 (здесь кривые адсорбции U^{NV} и десорбции U^{BB} расходятся, поэтому на рис. 7 им присвоены разные номера) на равновесной поверхности твердого вещества А с диссоциацией при температуре вблизи плавления вещества А для модели 4 с полным усреднением.

По сравнению с кривой 1 на рис. 5б, построенной в КХП, аналогичная кривая в ПСП лежит почти в 2 раза ниже, т.е. данная кривая в ПСП дает меньшие скорости сорбции. Также, согласно рис. 7, в приближении среднего поля условие самосогласованности выражений изотермы адсорбции и скоростей сорбции нарушается, так как наблюдаются расхождения до 45% (максимальные различия при $P^B/P_n^B = 0.25$) между скоростями адсорбции и десорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ разных способов усреднений неоднородной поверхности показал, что нарушение условия самосогласования могут происходить в следующих случаях.

1. При использовании недостаточно точного усредненного описания адсорбционных центров кластера вокруг центрального узла на неоднородной поверхности (как в модели 2). В данной работе, где адсорбцию считали при высоких температурах, получено совпадение скоростей прямой и обратной реакции с точностью 99.98%, тогда как при низких температурах скорости мономолекулярной адсорбции и десорбции различались практически в 2 раза вследствие нарушения условия самосогласования [16].

2. При игнорировании эффектов корреляции. В случае неучета эффектов корреляции взаимодействия частиц при использовании приближения среднего поля нарушение самосогласования может приводить к различию в скоростях прямого и обратного направления реакции до 45%.

Установлено, что состояние неоднородной поверхности (равновесное или закаленное равновесное) не влияет на самосогласованность описания скоростей адсорбции и десорбции: модели 3 и 4 в рамках КХП всегда будут обеспечивать самосогласованность расчетов, тогда как модель 2 или использование ПСП приводят к нарушению самосогласованности.

Впервые проведенные исследования в данной работе и работе [16] показывают, что модели совместного учета неидеальности и неоднородности адсорбционной системы требуют контроля при их применении. Концепция самосогласования является принципиальной при выборе модели для описания экспериментальных данных. Например, для моделей 3 и 4 в КХП мы получаем строгое выполнение самосогласования уравнения изотермы адсорбции с уравнениями скоростей адсорбции при любых параметрах как без диссоциации В, так и с диссоциацией В₂, что указывает на универсальность построенных моделей. Применимость модели 2 имеет ограничения по температурному диапазону, и, используя ее, нужно учитывать степень рассогласования, к которой она приводит. Если точность используемых уравнений недостаточна по уровню описания самосогласования или по точности учета физико-химических факторов, то следует перейти на более детальные модели [3, 15].

Проведенный анализ имеет практическое значение, так как выбор модели для описания экспериментальных данных должен обеспечивать точное отражение физических факторов реакционной системы, а именно: неоднородность поверхности и взаимное влияние адсорбированных частиц друг на

друга за счет латеральных взаимодействий. На практике обычно ищут компромисс между простой математической моделью для описания ее свойств и необходимыми требованиями при ее использовании (самосогласованность и точность учета физических факторов.)

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темкин М.И. // ЖФХ. 1941. Т. 15. С. 296.
2. Темкин М.И. // ЖФХ. 1950. Т. 24. С. 1312.
3. Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ–твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
4. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 6. С. 929.
5. Langmuir I. // J. Amer. Chem. Soc. 1916. V. 38. P. 2217.
6. Темкин М.И. // ЖФХ. 1933. Т. 4. С. 573.
7. Fowler R.H. // Proc. Cambridge Phil. Soc. 1935. V. 31. P. 260.
8. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
9. Климонтович Ю.Л. Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы. М.: Наука, 1975. 352 с.
10. Ферцигер Дж., Канер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.
11. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 1981. Т. 55. № 2. С. 284.
12. Товбин Ю.К. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 4. С. 821.; № 5. С. 1231.
13. Товбин Ю.К. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 2. С. 308, 317.
14. Tovbin Yu.K. // Prog. Surf. Sci. 1990. V. 34. № 1–4. P. 1.
15. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012. 624 с.
16. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 4. С. 508.
17. Товбин Ю.К. Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
18. Боголюбов Н.Н. Проблемы динамической теории в статистической физике. М.: Гостехиздат, 1946. 94 с.
19. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
20. Энтелис С.Г., Тигер Р.П. Кинетика реакций в жидкой фазе. М.: Химия, 1973.
21. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах. М.: Химия, 1975.
22. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 3. С. 473.
23. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 5. С. 816.
24. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 365.