

УДК 541.183

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОЙ АДСОРБЦИИ

### III. МОНОМОЛЕКУЛЯРНАЯ НЕЛОКАЛИЗОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ

*Г. А. Мартынов, И. Б. Иванов*

На примере изотермы Гюрси, полученной в результате точного вычисления статистической суммы одномерного газа и справедливой при любых степенях заполнения  $\tau$ , показано, что эффект ложного насыщения при  $\tau \approx 0,5$ , установленный в предыдущем сообщении при рассмотрении адсорбции твердых шариков, сохраняется и при учете сил притяжения между молекулами адсорбата.

1. Простейшей моделью не локализованной адсорбции является система, в которой молекулы адсорбата могут двигаться без изменения энергии адсорбент — адсорбат  $\Phi_0$  вдоль некоторой линии на поверхности адсорбента. Такая модель не имеет большого практического значения, хотя и возможно, что нечто подобное осуществляется при адсорбции на линейных дислокациях кристаллов. Однако она важна с теоретической точки зрения, так как для нее можно получить совершенно строгие замкнутые формулы, справедливые при любой степени заполнения  $\tau = \Gamma / \Gamma_{\text{макс}}$  и любом достаточно короткодействующем потенциале взаимодействия адсорбат — адсорбат  $U(x_{ij}) = \Phi_{ij} / \theta^*$ .

Гюрси показал [3] (см. также [4]), что химический потенциал  $\mu$  молекул, адсорбированных на линии, равен

$$\mu = \mu_0(\theta) + \theta \ln Z + \Phi_0, \quad Z^{-1} = \int_0^{\infty} \exp[-\Pi x - U(x)] dx, \quad (1)$$

где  $p = \theta\Pi$  — давление (одномерное),  $\theta = kT$ . Отсюда уравнение состояния одномерного газа

$$l = \frac{L}{N} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_\theta = - \left\{ \frac{\partial}{\partial \Pi} \ln \int_0^{\infty} \exp[-\Pi x - U(x)] dx \right\}_\theta. \quad (2)$$

Приравнивая (1) химическому потенциалу молекул адсорбата в объеме  $\mu = \mu_0 + \theta \ln v$ , получим при помощи (1), (2) изотерму адсорбции в параметрическом виде

$$a_0^{(1)} v = \xi e^{\xi} / \left( 1 + \xi e^{\xi} \int_1^{\infty} f(y) e^{-\xi y} dy \right), \quad (3)$$

$$\tau = \xi \left( 1 + \xi e^{\xi} \int_1^{\infty} f(y) e^{-\xi y} dy \right) / \left( 1 + \xi + \xi^2 e^{\xi} \int_1^{\infty} y f(y) e^{-\xi y} dy \right), \quad (4)$$

\* Здесь приняты те же обозначения, что и в первых двух сообщениях [1, 2].

где мы учли, что  $U = \infty$  при  $x \leq r_0$ , и ввели обозначения

$$\xi = r_0\Pi, \quad \tau = r_0/l, \quad y = x/r_0, \quad f(y) = \exp\{-U(y)\} - 1, \quad (5)$$

$$a_0^{(1)} = r_0 \exp\{-\Phi_0/\theta\} = r_0\gamma_0^{(1)}.$$

В частном случае адсорбции твердых шариков, когда  $f(y) \equiv 0$  при  $y > 1$ , из (4) следует, что  $\xi = \tau/(1-\tau)$ , что после подстановки в (3) сразу приводит к изотерме Фольмера — де-Бура

$$a_0^{(1)} v = \tau \exp\{\tau/(1-\tau) - \ln(1-\tau)\}, \quad (6)$$

полученной нами в [2] при помощи уравнения Аринштейна. При  $f \neq 0$  уравнение (4), вообще говоря, неразрешимо относительно  $\xi = \xi(\tau)$  и, следовательно, получение точной изотермы в виде одного уравнения типа  $a_0^{(1)} v = \varphi(\tau)$  или  $\tau = \tau(a_0^{(1)} v)$  невозможно. К этому же выводу можно прийти и при помощи формулы (14) [2]

$$a_0^{(1)} v = \tau \exp\left\{\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\tau^m}{m!} B_{m+1}\right\},$$

$$B_{m+1} = -r_0^{-m} \int_{-\infty}^{\infty} K_{m+1}(x_1, \dots, x_{m+1}) dx_2 \dots dx_{m+1}. \quad (7)$$

Вычисляя  $B_{m+1}$ , например, для случая

$$f_{ij} = f(x_{ij}) = \begin{cases} -1, & 0 \leq x_{ij} < r_0 \\ f_0 = \text{const}, & r_0 < x_{ij} < r_0 + h_0 \\ 0, & r_0 + h_0 < x_{ij} \leq \infty \end{cases} \quad (8)$$

при  $h_0 = r_0$ , получим

$$B_2 = 2(1-f_0), \quad B_3 = 3(1-f_0 + 2f_0^2) \text{ и т. д.} \quad (9)$$

Отсюда видно, что при  $f_0 \neq 0$  ряд в (7) действительно не сворачивается. Поскольку  $f_0$  входит в первой степени во все  $B_{m+1}$ , то даже в случае малых  $f_0$ , когда членами с  $f_0^k$ ,  $k \geq 2$ , можно пренебречь, просуммировать ряд в (7) тоже не удастся. Поэтому при нелокализованной адсорбции нельзя написать  $a_0^{(1)} v = \tau \exp[\psi(\tau) + A\tau]$ , где  $\psi(\tau)$  — выражение, полученное для системы твердых шариков (и равное, согласно (6),  $\tau/(1-\tau) - \ln(1-\tau)$ ), а  $A$  — так называемая «аттракционная» константа, характеризующая притяжение молекул адсорбата друг к другу. Единственно возможными вариантами записи изотермы в явном (а не параметрическом) виде является ее представление или в форме ряда (7), или в форме обычного вириального ряда

$$\tau = a_0^{(1)} v + bv^2 + cv^3 + \dots \quad (10)$$

Однако ряд (7) обладает тем преимуществом, что он значительно более быстро сходится, в результате чего вычисление двух-трех первых коэффициентов  $B_{m+1}$  позволяет получить надежные результаты вплоть до  $\tau \approx 50\%$ , тогда как вычисление такого же числа членов в (10) позволяет продвинуться лишь до  $\tau \approx 5\%$  [5]. Это объясняется тем, что переход от (10) к (7) сопровождается не только обращением ряда, но и частичным его суммированием.

На рисунке приведены изотермы адсорбции на линии, рассчитанные по (3), (4) для системы твердых шариков (кривая I) и для молекул, взаимодействующих по закону Леннарда-Джонса

$$U(x) = 4\varepsilon[(r_0/x)^6 - (r_0/x)^{12}], \quad \varepsilon = T_0/T \quad (11)$$

при  $x > r_0$  (кривые 2 и 3). Эти изотермы построены при  $\varepsilon = 1$  и 1,4 соответственно, так как анализ экспериментальных данных, приведенных в [6], показывает, что для большинства веществ с возрастанием  $\varepsilon$  от 1 до  $\approx 1,4$  давление насыщенного пара падает от  $\approx 1$  до 0,1 атм. Из рисунка видно, что при учете сил притяжения при больших  $\tau$  характер изотермы остается тем же, что и для твердых шариков\*, причем эффект «ложного насыщения» при  $a_0^{(l)}v \approx 2 \div 6$  сохраняется [2]. Однако, если для твердых шариков почти горизонтальный участок соответствовал  $\tau \approx 0,65$ , то при наличии сил притяжения ложное насыщение монослоя происходит приблизительно при  $\tau = 0,70 \div 0,72$ ; истинное же насыщение, соответствующее  $\tau = 1$ , происходит при столь больших значениях  $a_0^{(l)}v$ , которые практически недостижимы [2].

Чтобы выяснить влияние формы потенциала взаимодействия  $U(x)$  на вид изотермы, мы рассчитали по (3), (4) значения  $a_0^{(l)}v = \varphi(\tau)$  для прямоугольного потенциала (8) при  $h_0 = r_0$  (соответствующие значения отмечены на рисунке). Отсюда видно, что при надлежащем подборе констант потенциал (8) достаточно хорошо аппроксимирует потенциал Леннарда-Джонса (11).

2. Все сказанное выше в основном может быть перенесено и на случай мономолекулярной нелокализованной адсорбции на плоскости. И в этом случае ряд в показателе экспоненты (17) [2]

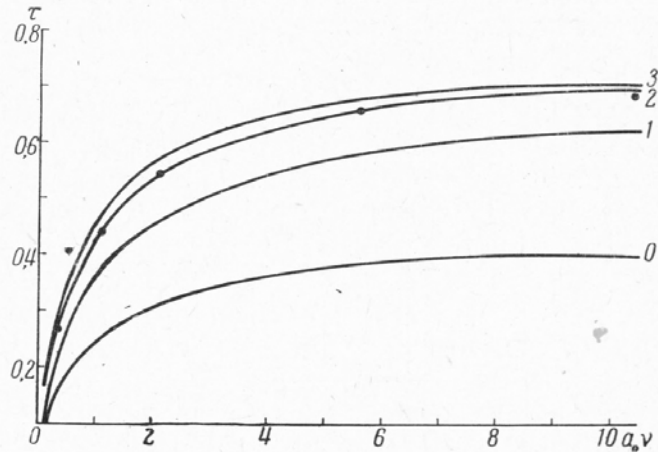
$$a_0^{(s)}v = \tau \exp \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\tau^m}{m!} B_{m+1} \right\},$$

$$B_{m+1} = -(kr_0^2)^m \int_{(A)} K_{m+1}(\rho_1 \dots \rho_{m+1}) d\rho_2 \dots d\rho_{m+1} \quad (12)$$

просуммировать в явном виде невозможно; и здесь нельзя учитывать силы притяжения путем добавления аттракционного члена  $\Delta\tau$ . Поэтому изотерма (12) по существу является единственной строгой изотермой нелокализованной адсорбции, справедливой в более или менее широком интервале значений  $\tau$ . Однако в отличие от изотермы (7), которая, по всей вероятности, справедлива вплоть до  $\tau = 1$ , изотерма (12), основанная на вириальном разложении двумерного газа, может описывать процесс адсорбции только до точки двумерной конденсации газа (если, конечно, энергия взаимодействия адсорбат — адсорбат достаточно велика для того, чтобы такая конденсация оказалась возможной); при больших  $\tau$  формула (12) неприменима.

Так как просуммировать ряд в (12) невозможно, то, строго говоря, нельзя установить, как влияют силы притяжения адсорбат — адсорбат на

\* Как показано Б. П. Берингом и В. В. Серпинским [7], при малых  $\tau$  учет сил притяжения приводит к замене выпуклой изотермы на вогнутую. Легко показать, что этот эффект следует и из (3), (4).



Изотерма адсорбции 0 — твердых шариков на плоскости и 1—3 — твердых шариков с притяжением на линии; значения параметра потенциала Леннарда-Джонса  $\varepsilon$  равны: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 1,4; точки соответствуют потенциалу (8) при  $B_2 = -1$

эффект ложного насыщения. По аналогии с адсорбцией на линии можно утверждать, что если эти силы не очень велики, то, по всей вероятности, перегиб на кривой  $\tau = \tau(a_0^{(s)}v)$  наступает при  $\tau \approx 0,5$ , а не при  $\tau \approx 1$  (см. рисунок). Поэтому значения посадочных площадок, определенные по точке перегиба, должны быть в  $\sim 2$  раза больше истинных.

3. Учитывая особую роль изотермы (12), целесообразно привести выражения для термодинамических параметров нелокализованной мономолекулярной адсорбции, соответствующие этой изотерме. Последние могут быть получены путем подстановки

$$\gamma(\mathbf{r}) = 1 + \gamma_0^{(s)} \delta\left(\frac{z - z_0}{h_z}\right) \approx h_z \gamma_0^{(s)} \delta(z - z_0)$$

в более общие выражения, полученные в [1].

Так как  $\gamma_0^{(s)} = \exp\{-\Phi_0/\theta\}$  и  $h_z \sim \theta^{1/2}$  [2], то

$$\begin{aligned} \frac{v}{A} \int \Phi(z) \gamma(z) g(z) d\mathbf{r} &= v\theta \int_0^\infty g(z) \frac{\partial \gamma(z)}{\partial \theta} dz = \\ &= v\theta^2 \int_0^\infty g(z) \frac{\partial (\gamma_0^{(s)} h_z)}{\partial \theta} \delta(z - z_0) dz = \left(\frac{\theta}{2} - \Phi_0\right) \frac{\tau}{A_0^{(s)}}, \quad A_0^{(s)} = kr_0^2 \quad (13) \end{aligned}$$

где мы учли, что

$$\tau = A_0^{(s)} \Gamma = v_0^{(s)} \gamma_0^{(s)} g_0^{(s)} v, \quad g_0^{(s)} = g(z_0), \quad v_0^{(s)} = h_z A_0^{(s)}$$

(см. (16) в [2]). Подставляя (13) в уравнение (6) из [1], получим для внутренней энергии

$$E = (2\theta - \Phi_0) \frac{\tau}{A_0^{(s)}} - \frac{\theta^2}{A_0^{(s)}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\tau^m}{(m+1)!} \frac{dB_{m+1}}{d\theta}, \quad (14)$$

а для дифференциальной теплоты адсорбции

$$q_d = A_0^{(s)} \left(\frac{\partial Q}{\partial \tau}\right)_\theta = \Phi_0 - \frac{1}{2}\theta + \theta^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\tau^m}{m!} \frac{dB_{m+1}}{d\theta}, \quad (15)$$

где интегральная теплота адсорбции  $Q = 3/2\theta - E$ . Если при  $r > r_0$  силы притяжения адсорбат-адсорбат малы, то  $f_{ij} = \gamma_{ij} - 1 \approx \Phi_{ij}/\theta$  и  $B_{m+1} \approx B_{m+1}^{(0)} + \alpha_{m+1}/\theta$ , где  $B_{m+1}^{(0)}$  - значения  $B_{m+1}$  для системы твердых шариков. В этом случае

$$q_d = \Phi_0 - \frac{1}{2}\theta - \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha_{m+1}}{m!} \tau^m. \quad (16)$$

Подобная зависимость  $q_d$  от  $\tau$  экспериментально установлена в [8, 9].

Для свободной энергии аналогичным образом получаем

$$F = (\mu_0 - \theta \ln a_0^{(s)} + \theta \ln \tau - \theta) \frac{\tau}{A_0^{(s)}} + \frac{\theta}{A_0^{(s)}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{B_{m+1}}{(m+1)!} \tau^{m+1}, \quad (17)$$

а для энтропии

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_\tau = \left(-\frac{\mu_0}{\theta} + \ln h_z A_0^{(s)} - \ln \tau + 3\right) \frac{\tau}{A_0^{(s)}} - \\ &\quad - \frac{1}{A_0^{(s)}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\tau^{m+1}}{(m+1)!} \frac{d(\theta B_{m+1})}{d\theta}. \quad (18) \end{aligned}$$

Наконец, для поверхностного натяжения в результате довольно длинных преобразований следует

$$\sigma - \sigma_0 = -\frac{\theta}{A_0^{(s)}} \left\{ \tau + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{mB_{m+1}}{(m+1)!} \tau^{m+1} \right\}, \quad (19)$$

что совпадает с вириальным разложением двумерного давления  $\Pi = -(\sigma - \sigma_0)$  по степеням  $\tau$ .

Институт физической химии  
Академии наук СССР  
Москва  
Софийский государственный  
университет

Поступила  
7.VII.1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Иванов, Г. А. Мартынов, Ж. физ. химии, **46**, 2620, 1972.
2. И. Б. Иванов, Г. А. Мартынов, Ж. физ. химии, **46**, 2624, 1972.
3. F. Gürsey, Proc. Cambridge Philos. Soc., **46**, 182, 1950.
4. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, Физматгиз, М., 1961.
5. Г. А. Мартынов, А. Л. Мулер, И. Б. Иванов, Сб. Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», М., 1970, стр. 338.
6. Справочник химика, т. I. Госхимиздат, М., 1962.
7. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Проблемы кинетики и катализа, **7**, 383 (1949).
8. А. Г. Безус, В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, **41**, 2921, 1967.
9. Б. Г. Аристов, А. Г. Безус, Г. И. Березин, В. А. Синицын, Основные проблемы теории физической адсорбции, «Наука», М., 1970, стр. 367.