

*И. И. НАРКЕВИЧ***СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СОРБЦИИ***(Представлено академиком АН БССР М. А. Ельяшевичем)*

В настоящее время интенсивно исследуются поверхностные явления на границах раздела фаз с помощью интегральных уравнений ББГКИ, Орнштейна—Цернике, Перкуса—Йефика и гиперцепного приближения, записанных применительно к неоднородным системам. Однако решения, полученные этими методами, приводят к профилям плотности, например вблизи твердой стенки, сильно отличающимися друг от друга, тогда как в объемных фазах они дают близкие результаты. Это привело к появлению новых вариантов теорий — перенормированное гиперцепное, обобщенное среднее сферическое, экспоненциальное приближения и недавно предложенное приближение среднего поля Перкуса—Йефика. Основной недостаток теорий, основанных на обрыве цепочки ББГКИ для неоднородных систем, состоит в том, что бинарная функция в межфазной области аппроксимируется весьма произвольно через радиальные функции однородных фаз (¹⁻³) (см. также (⁴)) и нет руководящей идеи, которая позволила бы в дальнейшем уточнить полученные результаты.

В этом смысле существенное преимущество имеет метод коррелятивных функций условных распределений, в котором процедура замыкания нашла свое специфическое решение в однофазных системах (⁵) и получила дальнейшее развитие при описании неоднородных систем (^{5, 6}). В результате была получена замкнутая система интегральных уравнений для потенциалов средних сил, которая должна решаться численным методом одновременно с решением системы уравнений, минимизирующей свободную энергию, являющуюся функционалом от поля плотности неоднородной системы. Использование этой теории позволило (после некоторых оправданных упрощений) найти и аналитическим методом профиль плотности на границе жидкость—газ, который описывается гиперболическим тангенсом (⁶) и фактически совпадает с двухпараметрической пробной функцией, предложенной ранее Токсаром (см. (⁴)). Поверхностное натяжение, рассчитанное на основе этого профиля плотности (⁵), удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

В данной работе развиваемая теория применяется к описанию многокомпонентных неоднородных систем с целью построения последовательной статистической теории сорбции. Для сокращения изложения рассматривается двухкомпонентная смесь, структура которой описывается двумя унарными функциями, характеризующими распределение частиц двух сортов в объеме (в случае чистых систем имеет место одно поле распределения плотности). Принимая во внимание это отличие, а в остальном следуя работе (⁶) (см. (⁵)), получим систему уравнений, определяющую параметры объемных фаз и два концентрационных поля в

межфазной области с плоской границей раздела фаз. Варьирование свободной энергии по независимым параметрам объемных фаз (\bar{n}_1^a, \bar{n}_2^a и \bar{n}_1^b) приводит к системе трех уравнений, которые эквивалентны трем термодинамическим условиям равновесия двухфазной системы:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_1}{\partial \bar{n}_1^a} + \frac{\partial \Psi_2}{\partial \bar{n}_2^b} \frac{\bar{n}_1^b - \bar{n}_2^b}{\bar{n}_2^a - \bar{n}_1^a} &= \frac{\Psi_2 - \Psi_1}{\bar{n}_2^a - \bar{n}_1^a} (\bar{n}_1^b, \bar{n}_2^a = \text{const}), \\ \frac{\partial \Psi_2}{\partial \bar{n}_2^a} + \frac{\partial \Psi_2}{\partial \bar{n}_2^b} \frac{\bar{n}_1^b - \bar{n}_2^b}{\bar{n}_2^a - \bar{n}_1^a} &= \frac{\Psi_2 - \Psi_1}{\bar{n}_2^a - \bar{n}_1^a} (\bar{n}_1^a, \bar{n}_2^b = \text{const}), \\ \partial \Psi_1 / \partial \bar{n}_1^b &= \partial \Psi_2 / \partial \bar{n}_2^b (\bar{n}_1^a, \bar{n}_2^a = \text{const}), \end{aligned} \quad (1)$$

где $\bar{n}_1^a, \bar{n}_2^a, \bar{n}_1^b$ и \bar{n}_2^b определяют концентрации частиц сортов a и b в глубине объемных фаз при условии, что двухкомпонентная система рассматривается как «трехкомпонентная» из частиц a, b и c (пустые ячейки считаются заполненными невзаимодействующими частицами сорта c). Функции $\Psi_1 = \Psi(\bar{n}_1^a, \bar{n}_1^b)$ и $\Psi_2 = \Psi(\bar{n}_2^a, \bar{n}_2^b)$ являются фактически выражениями свободной энергии соответствующих объемных фаз ($F_1 = -\theta V_1 \Psi_1 / \omega$, $F_2 = -\theta V_2 \Psi_2 / \omega$, ω — объем одной ячейки, на которые разбит весь объем системы) и вычисляются через потенциалы средних сил.

Аналогично получается система уравнений, описывающая зависимость концентрации частиц сорта μ ($\mu = a, b$) от номера слоя l из L ячеек в системе с плоской границей раздела фаз (каждый слой образован одним рядом ячеек, центры которых лежат в плоскости, параллельной границе раздела):

$$\ln \frac{1 - n_l^a - n_l^b}{n_l^\mu} + \frac{1}{2} \sum_m \frac{\partial \ln Q_m(\{n_k^a\}, \{n_k^b\})}{\partial n_l^\mu} + \alpha_\mu = 0. \quad (2)$$

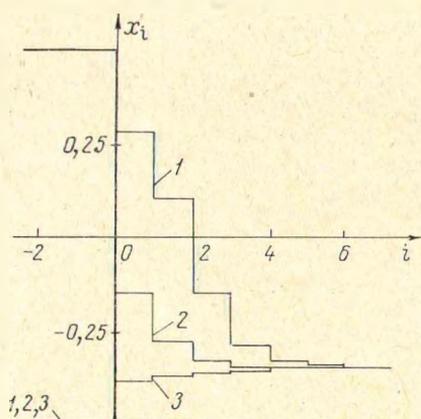
Здесь концентрация $n_l^\mu = N_l^\mu / L$ совпадает с понятием степени заполнения в теории адсорбции (N_l^μ — число частиц сорта μ в слое l ; $L = N_l^a + N_l^b + N_l^c = \text{const}$; α_μ — множители Лагранжа; Q_m — известный функционал от потенциалов средних сил и искомым концентрационных полей частиц a и b). Явный вид последних находится из решения системы двух нелинейных алгебраических уравнений, которые вытекают из (2) и в первом приближении имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} 4(n_{l-1}^a + n_l^a + n_{l+1}^a) \ln f_{aa} + 4(n_{l-1}^b + n_l^b + n_{l+1}^b) \ln f_{ab} + \\ + \ln \frac{1 - n_l^a - n_l^b}{n_l^a} + \alpha_a^* &= 0, \\ 4(n_{l-1}^a + n_l^a + n_{l+1}^a) \ln f_{ba} + 4(n_{l-1}^b + n_l^b + n_{l+1}^b) \ln f_{bb} + \\ + \ln \frac{1 - n_l^a - n_l^b}{n_l^b} + \alpha_b^* &= 0. \end{aligned} \quad (3)$$

Величины $f_{\mu\nu}$, связанные с потенциалами средних сил, находятся из решения замкнутой системы интегральных уравнений, которая совпадает с соответствующей системой из (5, 6) при $\mu = a, b, c$ и поэтому здесь не приведена. Ее решение определяет также нормированные на концентрацию унарные функции. В первом приближении изучается «сглаженная» по объему ячейки картина распределения частиц по слоям без детального описания структуры неоднородностей в пределах каждого слоя. В связи с этим распределение будет носить ступенчатый характер (ри-

сунок), соответствующий предположению, что потенциалы средних сил (а значит, и унарная функция) слабо зависят от координат в пределах ячейки и изменяются при переходе от слоя к слою. Это позволяет продвинуться дальше с помощью аналитических методов с привлечением на окончательном этапе ЭВМ малой мощности.

Применим далее полученные уравнения, пригодные в общем случае для описания как адсорбции, так и абсорбции к анализу структуры адсорбированного слоя вещества a на поверхности нелетучего вещества b (поверхностная адсорбция). В этом случае поверхность Гиббса совпадает с поверхностью твердого адсорбента и, следовательно, $n_i^b = 1$ ($n_i^a = 0$) при



Структура адсорбированного слоя простых веществ на поверхности нелетучего адсорбента (жирная ломаная линия определяет распределение молекул адсорбента — поверхность Гиббса совпадает с осью ординат) при $\theta=1$, $D=-0,35$ ($\rho=0,15$) и трех значениях величины B : 1 — $B=0,4$; 2 — $B=-0,4$; 3 — $B=-1$.

$l \leq 0$ и $n_i^b = 0$ при $l > 0$. Характер распределения частиц сорта a в полупространстве $l > 0$, находим из решения бесконечной системы, определяемой первым уравнением системы (3). Система решалась численным методом после преобразования ее к виду

$$x_{i-1} + x_i + x_{i+1} - 0,25 A \ln [(0,5 + x_i)/(0,5 - x_i)] = Z - B\delta_{i1},$$

$$Z = 3D - 0,25 A \ln [(0,5 + D)/(0,5 - D)], \quad (4)$$

где $x_i = n_i^a - 0,5$ при $i > 0$, $x_0 = 0,5$, $A^{-1} = \ln f_{aa}$, $D = x_\infty$ ($n_\infty^a = 0,5 + D$, $\rho = n_\infty^a / \omega$ — плотность в объемной фазе), $B = (\ln f_{ab} - \ln f_{ba}) / \ln f_{aa}$ определяет степень различия потенциалов средних сил взаимодействия адсорбат—адсорбат (f_{aa}) и адсорбат—адсорбент ($f_{ab} = f_{ba}$ в первом приближении). Множитель Лагранжа α_a^* выражен через плотность ρ адсорбата в объемной фазе в результате использования асимптотики $x_i \rightarrow D$ при $i \rightarrow \infty$ в уравнении, описывающем поле концентрации частиц сорта a (первое уравнение системы (3)).

На рисунке приведены результаты, полученные при температуре $\theta=1$ и объеме $\omega=1$ (в единицах ϵ/k и σ^3 , ϵ и σ — параметры потенциала Леннард-Джонса), заданном значении плотности адсорбата в объемной фазе и трех значениях величины B . Ломаная линия 1 ($B=0,4$) соответствует случаю, когда взаимодействие молекул a и b в среднем сильнее, чем молекул сорта a между собой ($f_{ab} > f_{aa}$), и это приводит к положительной адсорбции. При $B=-1$ наблюдается отрицательная адсорбция (ломаная линия 3), поскольку молекулы адсорбата взаимодействуют сильнее, чем молекулы адсорбата и адсорбента ($f_{ab} < f_{aa}$). Ломаная линия 2 описывает распределение плотности при $B=-0,4$, когда $f_{ab} < f_{aa}$. Однако в этом случае наблюдается слабая положительная адсорбция в связи с тем, что плотность молекул адсорбента ($n_i^b = 1$) превышает плотность

адсорбата в объемной фазе ($\bar{n}^a = 0,15$). В итоге силовое поле адсорбента оказывается способным несколько уплотнить и в этом случае газовую фазу, хотя $f_{ab} < f_{aa}$.

Таким образом, развиваемая статистическая теория неоднородных систем правильно описывает явление адсорбции, связывая ее с параметрами межмолекулярного взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента, и позволяет рассчитать изотермы адсорбции без привлечения модельных представлений.

Summary

The statistical theory, which has earlier been developed for simple nonuniform systems is extended to multicomponent solutions and used for description of sorption. The structure of an adsorbed layer on the surface of a solid adsorbent is studied.

Литература

¹ Со К. У., Козак J. J., Луks K. D.—J. Chem. Phys., 1977, v. 66, № 3, p. 1002—1005. ² Fischer J.—J. Chem. Phys., 1978, v. 68, № 8, p. 3947—3948. ³ Садовская П. Г., Шимулис В. П.—ЖФХ, 1978, т. 52, № 9, с. 2187—2193. ⁴ Крокстон К. Физика жидкого состояния (пер. с англ. под ред. А. И. Осипова), М., Мир, 1978, 400 с. ⁵ Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем, М., Наука, 1979, 280 с. ⁶ Наркевич И. И. В сб.: 100 лет теории капиллярности Гиббса, Л., ЛГУ, 1978, с. 111—115;—Весті АН БССР. Сер. фіз.-мат. навук, 1978, № 6, с. 76—81; В сб.: Сорбция и хроматография, М., Наука, 1979, с. 24—28.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступило 03.07.79