

ОСНОВЫ УЧЕТА ФЛУКТУАЦИИ В НЕИДЕАЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

В.Н. Комаров, Е.Е.Гвоздева, Ю.К. Товбин

*ГНЦ РФ "Научно - исследовательский физико-химический институт им.
Л.Я Карпова", Москва, 105064, пер. Обуха 3-1/12, стр. 6; tovbin@cc.nifhi.ac.ru*

Учет взаимодействий между адсорбированными молекулами сильно влияет на адсорбционные характеристики (изотермы и теплоты адсорбции). Обсуждается вопрос о методах расчета изотерм адсорбции индивидуальных веществ на малых частицах в простейших приближениях учета латеральных взаимодействий: молекулярного поля и квазихимическом, совместно с флуктуациями плотности.

Разработана методика учета дискретного характера адсорбционных центров на поверхностях малых частиц для флуктуирующих систем в указанных приближениях. Эти приближения отличаются между собой тем, что в первом приближении изотерма адсорбции замыкается через среднюю концентрацию адсорбированных частиц, тогда как во втором приближении дополнительно необходимо значение среднего числа пар взаимодействующих частиц. Во втором случае появляются новые переменные, флуктуация которых меняет значения среднего числа адсорбированных молекул, и это усложняет описание системы.

Рассмотрен упрощенный вариант квазихимического приближения, состоящий в равновесной функциональной связи между средними числами пар и средним числом адсорбированных молекул, позволяющий привести оба приближения к одному числу флуктуирующих переменных.

Построено обобщение флуктуационной теории адсорбции молекул на микрокристаллических частицах с учетом атомарного строения неоднородных поверхностей. Получены уравнения изотерм адсорбции многокомпонентных смесей на однородных и неоднородных поверхностях с учетом ограниченности размера поверхности разных граней микрокристаллов и флуктуационных вкладов. Учет флуктуаций латерально взаимодействующих молекул приводит к увеличению флуктуационных поправок вблизи кривой спинодали независимо от размера частиц адсорбента. Анализ уравнений показал, что наибольшее влияние флуктуаций проявляется при малых заполнениях для каждой грани микрокристалла.

Оценены изменения значений параметров точки перегиба изотермы, обусловленной формированием второго монослоя, за счет флуктуаций при определении удельной поверхности материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (номер проекта № 09-03-00035а).