

ФЛУКТУАЦИИ В РАВНОВЕСНОЙ ТЕОРИИ АДсорбЦИИ НА МИКРОЧАСТИЦАХ

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*

Обсуждается вопрос о роли равновесных флуктуации в теории адсорбции на частицах нанометрового диапазона. Разработаны основы равновесной флуктуационной теории адсорбции молекул на микрокристаллических частицах с учетом атомарного строения неоднородных поверхностей.

Сформулированы отличия, которые необходимо ввести в флуктуационную теорию поверхностных процессов на микрочастицах, обобщающие подход Хилла к описанию термодинамических свойств малых систем.

Показана важность учета дискретного характера адсорбционных центров на поверхностях и их неоднородности при описании изотерм адсорбции. Это меняет тип математического аппарата при поиске максимального члена функции распределения в большом каноническом ансамбле: вместо дифференциальных производных необходимо использовать симметризованные разностные производные. Построено обобщение флуктуационной теории адсорбции на многокомпонентные смеси молекул. Получены уравнения изотерм адсорбции многокомпонентных смесей на однородных и неоднородных поверхностях с учетом ограниченности размера поверхности разных граней микрокристаллов и флуктуационных вкладов. Построенные уравнения учитывают влияние равновесных флуктуации на изотермы адсорбции для всех размеров частиц адсорбента от нанометрового диапазона до макроскопического.

Анализ уравнений показал, что наибольшее влияние флуктуаций проявляется при малых заполнениях для каждой грани микрокристалла. Обсуждается простейший случай учета флуктуаций при наличии вкладов от латеральных взаимодействий в приближении среднего поля.

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