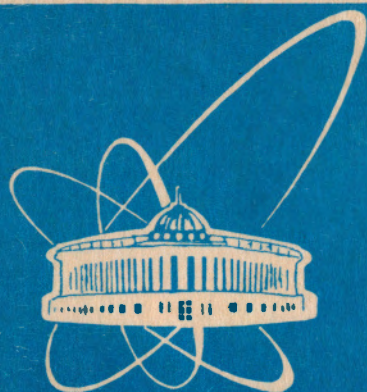


94-349



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P17-94-349

В.К.Федянин

ДИНАМИКА НЕДИССОЦИАТИВНОЙ
И ДИССОЦИАТИВНОЙ СОРБЦИИ
АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ПРИ УЧЕТЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В АДСОРБАТЕ

Направлено в «Журнал физической химии»;
доклад на Всероссийском совещании
«Физико-химические методы исследования динамики
и структуры молекулярных систем», 1—4 июля 1994 г., Йошкар-Ола

1994

В работе [1] нами был предложен подход к описанию процессов переноса в открытой системе для случая, когда один из компонентов системы сорбирует из среды "частицы". В случае $d = 1$ (d —размерность активного элемента) это отвечает сорбции квазиодномерными системами (полимерами, молекулой ДНК и т.п.), $d = 2$ —сорбции поверхностью (мы рассмотрели для определенности газодинамику), $d = 3$ —абсорбции (решеткой, пористыми телами, в частности цеолитами).

Центральную роль здесь играло уравнение кинетики сорбции

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = v_{ads} - v_{des}, \quad (1)$$

где θ —покрытие, $\theta = \theta(\vec{r}, t | T, \mu_i, n_i)$; $v_{ads}(\theta, n_i)$, $v_{des}(\theta, n_i)$ —скорости адсорбции и десорбции; \vec{r}, t —пространственно-временные координаты, T —температура, μ_i —химические потенциалы i -х компонент среды, n_i —параметры среды и сорбента (статистические суммы, энергии взаимодействия, барьеры и т.п.; см. [1] и ссылки в этой работе ниже).

Сорбирующая система описывалась эффективным гамильтонианом открытой системы среда—адсорбент

$$H = -\nu \sum_f n_f - \epsilon \sum_{fg} n_f n_g, \quad (2)$$

($n_f = 0, 1$; все пояснения в [1], индекс f нумерует активные центры, (f, g) —ближайшие активные центры.)

В [1] была рассмотрена адсорбция частиц газа, протекающего по трубе. Численный анализ полученной системы уравнений, проведенный в [2], позволил разобрать детали формирования профиля потока в зависимости от взаимодействия в адсорбате и температуры.

Диссоциативная сорбция ($A_n \rightarrow n[A]$) важна и с чисто методической стороны — она приведет к модификации результатов [2] — и для анализа каталитических процессов: при хемосорбции рвется химическая связь, что обуславливает, как известно, сам процесс образования новых соединений на поверхности катализатора. Мы рассмотрим случай $n = 2$. Это охватывает, в частности, диссоциативную адсорбцию газов $O_2 \rightarrow 2[O]$, $H_2 \rightarrow 2[H]$, $N_2 \rightarrow 2[N]$, $CO \rightarrow [C][O]$ и многих других "двухатомных молекул". Под "молекулой" мы можем подразумевать любые соединения, разделяющиеся при адсорбции на два фрагмента: $AB \rightarrow 2[A][B]$.

Формулы для этого случая были получены в [3]. Уравнение (1) для $n = 2$ запишется в общем случае в виде:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \mu_d \left[\frac{aP}{ap_0} - 1 \right] \Phi(\theta|T, n_i), \quad (3)$$

$$\mu_d = \frac{J^* \exp[-\beta(\epsilon_k + 2\epsilon_1 - \epsilon)]}{\beta \sigma h J_a^2}, \quad a = \frac{\beta J_a^2 \exp(\beta \tilde{\epsilon}_0)}{J_0}$$

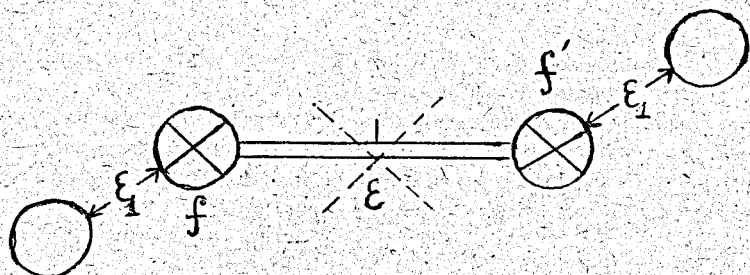
$$\Phi(\theta|T, n_i) = \left(\sum_{k=0}^2 \frac{y^k}{k!} \hat{F}_k(f) \sum_{p=0}^2 \frac{y^p}{p!} \hat{F}_p(f') \right)_{\text{H eff}}$$

$$y = \exp \beta(\epsilon_1 - \epsilon) - 1, \quad \beta = (k_B T)^{-1}, \quad \tilde{\epsilon}_0 = \epsilon_0 + \delta \mu_e$$

$(\dots)_{\text{H eff}}$ — усредненные по эффективному гамильтониану (2), параметры J^* , J_a , J_0 , ϵ_k , ϵ , ϵ_1 , операторы $\hat{F}_k(f)$ введены в [1,3] и цитированной там литературе, P — давление в адсорбционной системе, даваемое соответствующим уравнением состояния.

Для газа $P = \frac{N_A k_B T}{V} = \frac{\nu(x,t) \Delta k_B T}{v_0}$, Δ — геометрический фактор, v_0 — объем частицы в газовой фазе, $\nu(x,t)$ — число частиц в приповерхностном слое, приходящееся на адсорбционный центр, "приготовленных" для адсорбции: находящихся в равновесии с активными комплексами адсорбции.

Отметим, что μ_d в нашем случае отличается от μ для одноцентровой адсорбции [1] в двух отношениях: в [1] ϵ_k заменяется на $\epsilon_k^d = (\epsilon_k + 2\epsilon_1 - \epsilon)$ и J_a на J_a^2 , что естественно — структура комплекса диссоциативной адсорбции выглядит следующим образом:



— "убрана" одна связь между соседними узлами (f, f'), входящими в акти-

вный комплекс адсорбции, и изменилось взаимодействие между частицами (f, g) и (f', g'): $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$. В случае диссоциативной адсорбции $A_2 \rightarrow 2[A]$ статистическая сумма будет $J_a J_a = J_a^2$. (Для AB — комплекса неидеального газа $J^A J^B$) Для адсорбции из жидкости, раствора, смеси необходимо брать P либо из соответствующих вириальных разложений, либо воспользоваться выражением химических потенциалов через активности (см. ссылку 1 в [1]).

В приближении самосогласованного поля (в [3] оно названо "хаотическим приближением (ХП)") имеем:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \mu_d \left\{ (1-\theta)^2 [1 + \theta(\exp(-\beta\epsilon) - 1)]^{-2} \nu(x,t) \frac{J_a^2 \Delta}{J_0 v_0} \exp(\beta \tilde{\epsilon}_0) - \theta^2 \right\} (1+y\theta)^{2(\cdot-1)}$$

или

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \tau_d^{-1} \left\{ (1-\theta)^2 [1 + \theta(\exp(-\beta\epsilon) - 1)]^{-2} \nu(x,t) - \delta_d \theta^2 \right\} (1+y\theta)^{2(\cdot-1)}, \quad (4)$$

$$\tau_d = \frac{J_0 v_0 h \beta \sigma}{J^* \Delta} \exp(-\beta(\tilde{\epsilon}_0 - \epsilon_k^d)), \quad \delta_d = \frac{J_0 v_0 \tilde{\epsilon} \beta \tilde{\epsilon}_0}{J_a^2 \Delta}$$

Это существенно нелинейное дифференциальное уравнение должно быть дополнено уравнениями газо- гидро- или магнитогидродинамики, в которых может быть учтена и продольная диффузия (см. [1]). Их можно брать в квазилинейном приближении. Это и даст систему уравнений, которую естественно, надо дополнить начальными и граничными условиями:

$$\nu(x, 0), \quad \nu'(x, 0), \quad \nu(0, t) = \nu_0(t), \quad \nu'(0, t) = \nu'_0(t). \quad (5)$$

Результаты анализа такой системы на ЭВМ для $A \rightarrow [A]$ проведены в [2].

Резюмируя, отметим:

1. Активный элемент открытой системы даже в линейном по переносу в среде приближении всегда приводит к системе нелинейных дифференциальных уравнений.

2. Даже простейшие случаи полного пренебрежения взаимодействиями в адсорбате $\epsilon = \epsilon_1 = 0$, т.е. адсорбция Генри $\theta = \sqrt{ap}$, $\theta \ll 1$ и адсорбция Ленгмюра $\theta = \frac{\sqrt{ap}}{\sqrt{ap} + 1}$, $0 < \theta < 1$, приводят к нелинейному уравнению сорбции:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \tau_d^{-1} \{ (1-\theta)^2 \nu - \delta_d \theta^2 \}. \quad (4')$$

В приближении Генри можно пренебречь в первом слагаемом (4') членом $\theta^2 \nu$, однако, даже в приближении плоской волны, эти случаи не сводятся к гиперболическому уравнению традиционной подстановкой Коула-Холфа, как при $n = 1$ [1]. Необходим анализ с использованием ЭВМ.

3. Анализ смены режимов поведения решений системы при $t \rightarrow \infty$ необходимо проводить с учетом естественной временной шкалы: для $0 \leq t \leq \tau_d$ и $t > \tau_d$ [2]. Возможно, что для возникновения в данной открытой системе при $\tau_d < t < \infty$ режимов концентрационных волн, странного аттрактора, хаоса необходимо введение в эффективный гамильтониан случайной силы (введения в ϵ во втором слагаемом в (2) $\epsilon \rightarrow \epsilon + f(t)$). Случайная функция $f(t)$ описывает флуктуирующее взаимодействие между адатомами, обусловленное влияниями колебаний поверхности или ее неоднородностью на координаты соседних активных центров. В таком случае $\langle \dots \rangle_{\text{eff}}$ в $\Phi(\theta, T, n_i)$ (уравнение (3)) надо дополнить усреднением по некоторому случайному процессу*).

Исследование было поддержано Российским фондом фундаментальных исследований; грант №94-02-06653-а.

* Этим замечанием я обязан профессору И.В.Пузынину.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fedyanin V.K. — In: JINR-Rapid Comm., No. 4-61, Dubna: JINR, 1993, p.30.
2. Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. — ДАН Республики Таджикистан, 1994 (в печати).
- Fedyanin V.K., Puzynin I.V., Kholmurodov Kh.T. — In: JINR Rapid Comm., No. 1-64, Dubna: JINR, 1994, p.26.
- Пузынин И.В., Федянин В.К., Холмуродов Х.Т. Численный анализ процессов в адсорбционной системе с активной поверхностью. — Направлено в оргкомитет Всероссийского сов. "Физико-химические методы исследования динамики и структуры молекулярных систем", г. Йошкар—Ола, 1—4 июля 1994.
3. Товбин Ю.К., Федянин В.К. — ФТТ, 1980, т. 22, вып. 6, с. 1599.

Рукопись поступила в издательский отдел
30 августа 1994 года.