

О. М. ПОЛТОРАК, К. В. ШАЙТАН

АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ДИСКРЕТНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

В известной работе Я. Б. Зельдовича [1] было показано, что такие типичные «неленгмюровские» изотермы адсорбции, как изотерма Фрейндлиха или логарифмическая изотерма, получают достаточно простое теоретическое истолкование, если воспользоваться представлением о непрерывных функциях распределения по теплотам адсорбции $\rho(\lambda)$ и попытаться найти вид функции распределения из адсорбционных данных. В этой работе был предложен метод приближенного решения задачи. Этим было положено начало серии исследований [2, 3] по теории адсорбции на энергетически неоднородной поверхности, в которых были обсуждены различные приближенные и точные варианты решения поставленной задачи — нахождения $\rho(\lambda)$ по адсорбционным измерениям. Эти результаты были использованы в различных разделах хемосорбции и катализа. Однако возникшее направление вскоре практически остановилось в своем развитии, и сейчас оно занимает весьма скромное место в теории хемосорбции и катализа. Роль этого направления свелась к установлению формальных характеристик адсорбционных или каталитических систем без серьезных попыток расшифровать их физический смысл. Это обусловлено двумя основными причинами: во-первых, для широко распространенных логарифмических изотерм определяемые из адсорбционных данных функции $\rho(\lambda) = \text{const}$, что оказалось практически невозможным согласовать с физическими теориями твердого тела, и, во-вторых, те же изотермы можно объяснить различными причинами: взаимодействием молекул адсорбата, индуцированной неоднородностью поверхности, или одновременным воздействием перечисленных выше причин.

В настоящей работе мы хотим обратить внимание на тот факт, что результаты существующей теории адсорбции на неоднородной поверхности в действительности основаны на существенно неоднозначной трактовке вопроса; если устранить причины такой неоднозначности, то получаемые результаты, как оказалось, не всегда совпадают с прежними и появляется возможность физической трактовки функций $\rho(\lambda)$, определяемых из адсорбционных данных. Это позволяет устранить по крайней мере одну из двух указанных трудностей общей теории. Существо во-

проса сводится к следующему. Если изотерма адсорбции задана как аналитическая функция, то можно строго показать, что решение задачи является однозначным, каждой изотерме адсорбции $\theta(p)$ отвечает единственная функция распределения $\rho(\lambda)$. Однако изотермы адсорбции никогда не бывают заданы как аналитические функции: их выражают из опыта эмпирическими экстраполяционными формулами, справедливыми только в определенном интервале степеней заполнения θ и отвечающими им в интервале изменения давления адсорбата p с некоторой погрешностью. Это первый, хотя и не основной источник неоднозначности. Вторым и более существенной причиной является использование приближенных методов вычисления $\rho(\lambda)$ вместо точных, при которых (см. ниже) вносятся пока не проанализированные детально погрешности. При этом совсем не очевидно, что «утверждения» типа — логарифмической изотерме адсорбции в модели неоднородной поверхности отвечает неоднородная поверхность с $\rho(\lambda) = \text{const}$ (на некотором интервале теплот адсорбции от $\lambda_{\min}$ до $\lambda_{\max}$), полученные приближенными методами работы [1] или [2], единственным образом описывают свойства неоднородной поверхности.

Возможность однозначного описания в принципе появилась только после точного решения задачи Зельдовича в 1946 г. [3], однако, и это весьма интересно, с помощью точного решения не было получено никаких новых результатов в дополнение к уже известным результатам приближенного анализа проблемы. Более того, по сравнению с результатами работы [1] никак не изменилась даже трактовка частных задач, поскольку точное решение имеет вид знакопеременного ряда с неисследованной сходимостью, в котором удастся использовать лишь первый член, что в точности соответствует приближенным методам Я. Б. Зельдовича или С. З. Рогинского в зависимости от выбора параметра разложения (см. ниже).

В настоящей работе рассмотрены три вопроса теории энергетически неоднородной поверхности. Сначала разбираются свойства изотерм адсорбции как аналитических функций. Это позволяет дать строгое решение задачи и подготовить аппарат для оценки погрешностей приближенного рассмотрения. Затем для основных типов эмпирических изотерм адсорбции проанализированы те расхождения в трактовке функций распределения $\rho(\lambda)$, которые возникают при использовании приближенных методов решения задачи [1] и [2] вместо точных. И, наконец, распространенным эмпирическим изотермам адсорбции дается альтернативная трактовка на основании использования дискретных функций распределения и кратко разбираются те экспериментальные условия, при которых можно определить вид истинной функции распределения $\rho(\lambda)$. Все рассмотрение проблемы в данной работе ограничено моделью неоднородной поверхности. Альтернативы — межмолекулярные взаимодействия и индуцированная неоднородность — не рассматриваются. Термины «неоднородная поверхность» и т. д., в которых упоминается, главным образом, адсорбент, используются только для краткости и учитывают то уточнение, что неоднородность, строго говоря, характеризует свойство системы в целом — «адсорбент + адсорбат».

1. Изотерма адсорбции на неоднородной поверхности и функция распределения по теплотам адсорбции

Если единственной причиной отклонения вида изотерм адсорбции от уравнения Ленгмюра является энергетическая неоднородность поверхности, то дифференциальная функция распределения по теплотам

$$\theta(p) = \int_0^{\infty} \frac{p \rho(\lambda) d\lambda}{p + b(\lambda)}, \quad (1)$$

где $b = b_0 e^{-\lambda/RT}$, $\rho(\lambda)$ — это относительное число центров адсорбции, для которых теплота адсорбции лежит в пределах от λ до $\lambda + d\lambda$. Для дискретных распределений

$$\rho(\lambda) = \sum_i w_i \delta(\lambda - \lambda_i),$$

где $\delta(\lambda - \lambda_i)$ — дельта функция Дирака, а w_i — относительное число центров с теплотой адсорбции λ_i . При этом использование δ -функции позволяет единым образом описывать как непрерывные, так и дискретные функции распределения. Для однородной поверхности

$$\rho(\lambda) = \delta(\lambda - \lambda_0); \quad w_0 = 1$$

и (1) переходит в обычное уравнение Ленгмюра

$$\theta(p) = \frac{p}{p + b(\lambda_0)}.$$

Общий анализ проблемы упрощается, если в интеграле (1) произвести замену переменной интегрирования и переписать его в виде*

$$\theta(p) = \int_0^{b_0} p \frac{f(b)}{p + b} db, \quad (2)$$

где

$$f(b) = \frac{1}{\beta b} \rho(\lambda) = \frac{1}{\beta b} \rho\left(\frac{1}{\beta} \ln \frac{b_0}{b}\right); \quad \int_0^{b_0} f(b) db = 1. \quad (3)$$

Для физически правдоподобных распределений $\rho(\lambda)$ интеграл (2) является интегралом типа Коши [5] и функция $\theta(p)$ есть аналитическая функция в комплексной плоскости p , за исключением интервала $-b_0 < p < 0$. Рассмотрим сначала общее решение, которое сравнительно просто получить методами теории функций комплексной переменной. Рассмотрим комплексную плоскость p с разрезом вдоль отрицательной вещественной оси (рис. 1). Так как функция $\theta(p)$ не является аналитической функцией на участке $(-b_0, 0)$ отрицательной полуоси и, вообще говоря, не определена в этой области, то ее значения на верхнем и нижнем берегах разреза не совпадают. Можно показать, что скачок функции $\theta(p)$, связанный с переходом с нижнего берега на верхний, непосредственно связан с искомой функцией распределения $\rho(\lambda)$.

Используя формулу Сохоцкого [4]

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = \frac{1}{x} \mp \pi i \delta(x)$$

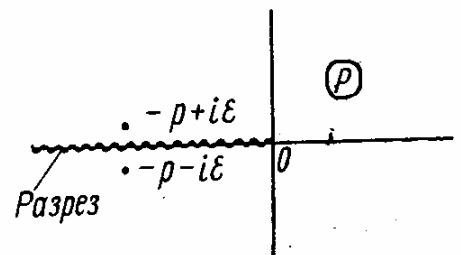


Рис. 1. Комплексная плоскость p с разрезом вдоль отрицательной полуоси, где аналитическая функция $\theta(p)$ не определена

* Далее для $(RT)^{-1}$ мы используем обозначение β .

(1 — символ главного значения, δ — дельта функция), находим

$$\theta(-p + i\varepsilon) = - \int_0^{\infty} p \frac{f(b)}{b-p} db + \pi i p f(p)$$

или

$$f(b) = \frac{1}{\pi b} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \operatorname{Im} \theta(-b + i\varepsilon).$$

Аналогично для нижнего берега разреза имеем

$$\theta(-p - i\varepsilon) = - \int_0^{b_0} p \frac{f(b)}{b-p} - \pi i p f(p)$$

и

$$f(b) = - \frac{1}{\pi b} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \operatorname{Im} \theta(-b - i\varepsilon).$$

Учитывая связь $f(b)$ и $\rho(\lambda)$ (3), получим, что распределение по теплотам адсорбции однозначно связано с мнимой частью изотерм адсорбции вблизи отрицательной полуоси давлений

$$\rho(\lambda) = \frac{\beta}{\pi} \operatorname{Im} \theta(-b_0 e^{-\beta\lambda} + i\varepsilon) = - \frac{\beta}{\pi} \operatorname{Im} \theta(-b_0 e^{-\beta\lambda} - i\varepsilon). \quad (4)$$

Из этой формулы также видно, что интегральное уравнение имеет единственное решение, т. е. заданной изотерме адсорбции $\theta(p)$ отвечает единственная функция $\rho(\lambda)$. Этому выражению можно придать вид

$$\rho(\lambda) = \frac{\beta}{2\pi i} [\theta(-p + i\varepsilon) - \theta(-p - i\varepsilon)]_{p=b_0 e^{-\beta\lambda}; \varepsilon \rightarrow 0}, \quad (4')$$

практически совпадающий с решением М. И. Темкина — В. Г. Левица [3]. В этой работе приведено точное решение для $\rho(\lambda)$ в виде ряда, свойства которого целесообразно обсуждать позднее, при сопоставлении результатов приближенного и точного решения поставленной задачи. При вычислении точной функции $\rho(\lambda)$ по известному уравнению изотермы адсорбции возникает еще одна трудность. Например, если изотерма адсорбции представляет собой изотерму Фрейндлиха

$$\theta(p) = ap^{1/n},$$

то из (4) получаем для $\rho(\lambda)$ следующее выражение:

$$\rho(\lambda) = a \frac{\beta}{\pi} b_0^{1/n} e^{-\beta\lambda/n},$$

которое, строго говоря, оказывается неудовлетворительным благодаря тому, что оно в явном виде зависит от температуры ($\beta = 1/RT$). Обычно указывается в таких случаях [1], что параметры адсорбции Фрейндлиха таким образом зависят от температуры, что $\rho(\lambda)$ фактически от нее не зависит: $n \sim 1/T$; $a \sim T$, что является априорным определением и не вполне точно подтверждается опытными данными для изотерм Фрейндлиха. Действительной причиной указанного расхождения является использование некоторой экстраполяционной формулы — изотермы Фрейндлиха вместо функции, которая согласно (1) всегда удовлетворяет предельным условиям

$$\theta(p) \sim \text{const} \cdot p; \quad |p| \ll b_{\min}, \quad |\arg p| < \pi,$$

где

$$b_{\min} = b_0 e^{-\beta \lambda_{\max}},$$

и

$$\theta(p) \sim 1 - \frac{\text{const}}{p}; \quad |p| \gg b_{\max},$$

где

$$b_{\max} = b_0 e^{-\beta \lambda_{\min}}.$$

Таким образом, даже при использовании точных методов нахождения $\rho(\lambda)$ применение аппроксимационных формул для изотерм адсорбции $\theta(p)$ может приводить к определенным неточностям при вычислении.

Изложенный метод решения уравнения (1) имеет тот очевидный недостаток, что требует знания функции $\theta(p)$ как аналитической функ-

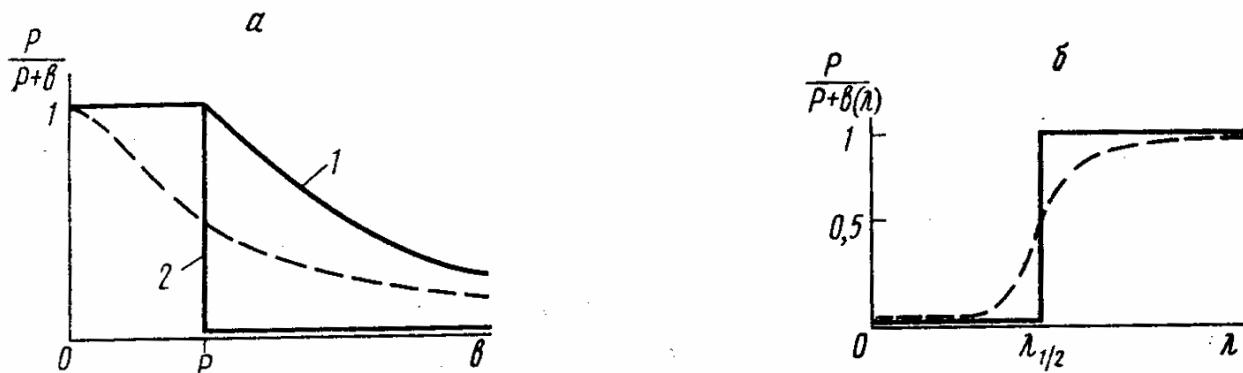


Рис. 2. Аппроксимации ядра интегрального уравнения (2): а — 1 — аппроксимация Я. Б. Зельдовича, а, б — 2 — аппроксимация С. З. Рогинского; ---- — точная зависимость

ции в комплексной плоскости p . Известная теорема об аналитическом продолжении [5] требует абсолютно точного определения изотермы $\theta(p)$ в какой-то области $p > 0$, что, однако, невозможно. Поэтому большой интерес представляет приближенное восстановление $\rho(\lambda)$ на некотором интервале теплот адсорбции по изотерме адсорбции, полученной в соответствующем интервале давлений.

Я. Б. Зельдович предложил метод приближенного решения интегрального уравнения (2), основанный на аппроксимации ядра уравнения двумя прямыми, показанными на рис. 2, а:

$$\frac{p}{p+b} \approx \begin{cases} \frac{p}{b}; & p < b \\ 1; & p > b \end{cases}.$$

Тогда

$$\theta(p) \approx \int_0^p f(b) db + p \int_p^{b_0} \frac{f(b)}{p} db$$

(предполагается, что изотермы адсорбции заданы в области $p < b_0$, а b_0 обычно порядка $10^3 \div 10^4$ атм.). Дифференцируя последнее уравнение дважды по p , получим

$$\frac{d^2 \theta}{dp^2} \approx -\frac{1}{p} f(p)$$

или

$$\tilde{f}(b) = -b \left(\frac{d^2 \theta}{dp^2} \right)_{p=b} \quad (5)$$

$$\text{и} \quad \tilde{\rho}(\lambda) = -\beta b^2(\lambda) \left(\frac{d^2 \theta}{dp^2} \right)_{p=b(\lambda)}. \quad (6)$$

Здесь через $\tilde{f}$ и $\tilde{\rho}$ обозначены функции распределения, полученные в приближении Я. Б. Зельдовича.

Другой приближенный метод решения той же задачи предложил С. З. Рогинский [2]. На рис. 2, б показана аппроксимация ядра уравнения, используемая в этом случае:

$$\frac{p}{p + b_0 e^{-\beta \lambda}} \approx \begin{cases} 0; & \lambda < \lambda_{1/2} = \frac{1}{\beta} \ln \frac{b_0}{p} \\ 1; & \lambda > \lambda_{1/2} \end{cases}$$

или

$$\frac{p}{p + b} \approx \begin{cases} 0; & b > p \\ 1; & b < p. \end{cases}$$

При этом s-образная зависимость ядра от λ с плавным переходом от величины p/b_0 до 1 около точки $\lambda_{1/2}$ на интервале порядка $4RT$ заменена на скачкообразное изменение ядра в точке $\lambda_{1/2}$. Следовательно, интеграл (2) аппроксимируется простым выражением

$$\theta(p) \approx \int_0^p f(b) db.$$

Дифференцированием последнего уравнения получаем

$$\tilde{f}(b) = \left(\frac{d\theta}{dp} \right)_{p=b} \quad (7)$$

или

$$\tilde{\rho}(\lambda) = \beta b(\lambda) \left(\frac{d\theta}{dp} \right)_{p=b(\lambda)}. \quad (8)$$

Через $\tilde{f}$ и $\tilde{\rho}$ обозначены соответствующие функции, вычисляемые в приближении С. З. Рогинского.

Как $\tilde{\rho}$, так и $\tilde{f}$ обладают тем очевидным недостатком, что они оказываются явно зависящими от температуры, тогда как истинная функция распределения $\rho(\lambda)$, входящая в интеграл (1), от температуры не зависит.

2. Связь между точной и приближенной функциями распределения

Подставляя в правую часть уравнения (5) функцию $\theta(p)$, задаваемую интегралом (2), получим следующее интегральное уравнение:

$$\tilde{f}(b) = 2b \int_0^{b_0} \frac{x f(x)}{(x+b)^3} dx, \quad (9)$$

связывающее истинную функцию распределения $f(b)$ с приближенной $\tilde{f}(b)$. В применении к $\rho(\lambda)$ это интегральное уравнение имеет вид

$$\tilde{\rho}(\lambda) = 2\beta \int_0^\infty \frac{e^{-2\beta(\lambda-\lambda')}}{[1 + e^{-\beta(\lambda-\lambda')}]^3} \rho(\lambda') d\lambda', \quad (10)$$

здесь x и λ' — соответствующие переменные интегрирования. С помощью этих уравнений можно оценить погрешность, вносимую аппрок-

симацией Зельдовича. Так, например, истинная функция распределения $f(b)$ имеет острый максимум в точке $b=b_n$ ($f(b)=\delta(b-b_n)$), то из (9) получаем вместо δ -функции

$$\tilde{f}(b) = \frac{2bb_n}{(b+b_n)^3}.$$

На рис. 3 показано возникающее в данном случае несоответствие между функциями $f(b)$ и $\tilde{f}(b)$. Разобранный пример, конечно, иллюстрирует наиболее сильное расхождение. Однако достаточно существенные различия сохраняются практически для любой функции с резким максимумом. Ниже будет показано, что эти различия исчезают лишь для распределений, ширина которых заметно превосходит $3RT$. Однако необходимый для фиксации таких распределений интервал изменения давлений при изучении изотерм адсорбции, превосходящий 5—6 порядков, превышает возможности обычного эксперимента. Этим, вероятно, и обусловлено, что из опытных данных в большинстве случаев вычисляют только плавные возрастающие или убывающие функции распределения. Ниже показано, что такие свойства $\tilde{\rho}(\lambda)$ совсем не свидетельствуют о действительном отсутствии максимумов.

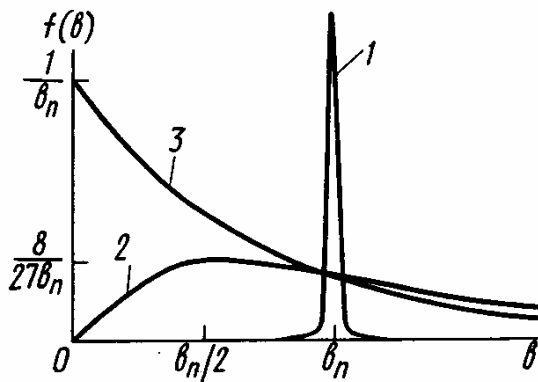


Рис. 3. Сравнение точного распределения (1) и распределений, получаемых в приближениях Я. Б. Зельдовича (2) и С. З. Рогинского (3)

Отметим также, что сравнение зависимостей $\tilde{f}(b)$ и $f(b)$ дает весьма искаженную картину различия функций $\tilde{\rho}(\lambda)$ и $\rho(\lambda)$. Это связано с тем, что по определению $b=b_0e^{-\beta\lambda}$, т. е. переход от переменной λ к b крайне неравномерно искажает графики обеих функций (при увеличении β это искажение растет).

Обратимся, далее, к интегралу (10). Ядро интегрального преобразования (10) имеет максимум при $\lambda'=\lambda$, и ширина этого максимума составляет величину порядка $1/\beta=RT$. При $|\lambda-\lambda'| \gg RT$ ядро экспоненциально убывает. Поэтому при больших β основной вклад в интеграл (10) вносит окрестность точки λ . Разложение $\rho(\lambda')$ в ряд около точки λ дает

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\lambda) &= 2\beta \int_0^\infty \frac{e^{-2\beta(\lambda-\lambda')}}{[1+e^{-\beta(\lambda-\lambda')}]^3} \{\rho(\lambda) + \rho'(\lambda)(\lambda'-\lambda) + \dots\} d\lambda' = \\ &= 2\beta\rho(\lambda) \int_{-\lambda}^\infty \frac{e^{-2\beta\lambda'}}{[1+e^{-\beta\lambda'}]^3} d\lambda' \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{\beta}\right) \right\}. \end{aligned}$$

При $\beta \rightarrow \infty$ членами порядка $1/\beta$ можно пренебречь и нижний предел в интеграле заменить на $-\infty$. Отсюда получаем

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \tilde{\rho}(\lambda) = \rho(\lambda).$$

Таким образом, если при различных температурах известна приближенная функция распределения, то, переходя к пределу $T \rightarrow 0$, можно найти

истинное решение уравнения (1). Последнее соотношение можно переписать в виде

$$\rho(\lambda) = - \lim_{\beta \rightarrow \infty} \beta b_0^2 e^{-2\beta\lambda} \left[\frac{d^2 \theta(p, \beta)}{dp^2} \right]_{p=b_0 e^{-\beta\lambda}}. \quad (11)$$

Отметим, что такая возможность имеет скорее теоретическое, чем практическое значение. Это определяется трудностями экспериментального изучения равновесных изотер хемосорбции при низких температурах и низких давлениях.

Аналогично предыдущему, подставляя в правую часть уравнения (7) функцию $\theta(p)$, задаваемую интегралом (2), находим связь между точной функцией распределения и приближенной функцией Рогинского

$$\tilde{f}(b) = \int_0^{b_0} \frac{x f(x)}{(x+b)^2} dx$$

и

$$\tilde{\rho}(\lambda) = \beta \int_0^\infty \psi(\lambda - \lambda') \rho(\lambda') d\lambda'. \quad (12)$$

Здесь по определению

$$\psi(\lambda - \lambda') = \frac{e^{-\beta(\lambda - \lambda')}}{[1 + e^{-\beta(\lambda - \lambda')}]^2}. \quad (13)$$

Если истинная функция $f(b)$ имеет резкий максимум при $b = b_n$, например $f(b) = \delta(b - b_n)$, то согласно (12) приближенная функция $\tilde{f}(b)$ будет иметь вид

$$\tilde{f}(b) = \frac{b_n}{(b + b_n)^2}.$$

Графики обеих функций показаны схематически на рис. 3. По указанным выше причинам график функции $\tilde{f}(b)$ не дает четкого представления о соответствии функций $\tilde{\rho}(\lambda)$ и $\rho(\lambda)$. Чтобы выявить эту связь, обратимся к соотношению (12). Ядро интегрального преобразования (12), так же как и для (10), имеет максимум в точке $\lambda' = \lambda$ с шириной порядка β^{-1} , поэтому при больших β , разлагая $\rho(\lambda')$ около точки λ , получим:

$$\tilde{\rho}(\lambda) = \beta \rho(\lambda) \int_{-\lambda}^\infty \psi(\lambda') d\lambda' \left[1 + O\left(\frac{1}{\beta}\right) \right]. \quad (14)$$

При $\beta \rightarrow \infty$ членами порядка $1/\beta$ можно пренебречь и нижний предел интегрирования заменить на ∞ . Это дает

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \tilde{\rho}(\lambda) = \rho(\lambda)$$

или

$$\rho(\lambda) = \lim_{\beta \rightarrow \infty} b_0 \beta e^{-\beta\lambda} \left[\frac{d\theta(p, \beta)}{dp} \right]_{p=b_0 e^{-\beta\lambda}}. \quad (15)$$

К последнему уравнению относятся все замечания, сделанные по поводу уравнения (11).

Для установления связи между точными и приближенными функциями распределения можно также использовать ряд, приведенный в работе М. И. Темкина и В. Г. Левича [3]. Переходя в уравнении (4) к тригонометрической форме комплексного числа $p = |p|e^{i\varphi}$ и разлагая $\theta(|p|e^{i\varphi})$ в ряд по фазе φ , получаем следующее выражение для $\rho(\lambda)$:

$$\rho(\lambda) = \beta \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\pi^{2n}}{(2n+1)!} \frac{d^{2n+1} \theta}{d \ln p^{2n+1}} \Big|_{\ln p = -\beta \lambda + \ln b_0}.$$

Легко видеть, что первый член этого ряда представляет собой функцию $\tilde{\rho}(\lambda)$. Если от производных $d^n \theta / d \ln p^n$ перейти к $d^n \theta / dp^n$, то сумма коэффициентов перед первой производной $d\theta/dp$ обратится в 0, а первый член перестроенного таким образом ряда даст приближенную функцию распределения $\tilde{\rho}(\lambda)$. Используя приведенное уравнение для $\tilde{\rho}(\lambda)$, ряд Темкина и Левича можно переписать в следующем виде:

$$\rho(\lambda) = \beta \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{\pi^{2n}}{(2n+1)!} \frac{d^{2n} \tilde{\rho}(\beta \lambda)}{d(\beta \lambda)^{2n}}, \quad (16)$$

где по определению $\tilde{\rho}(\beta \lambda) = \tilde{\rho}(\lambda) / \beta$. Полученное соотношение (16) можно трактовать с нескольких точек зрения. Во-первых, оно дает формальные выражения точной функции $\rho(\lambda)$ через приближенную $\tilde{\rho}(\lambda)$. Во-вторых, при постоянном значении λ оно связывает $\rho(\lambda)$ с температурной зависимостью функции $\tilde{\rho}(\lambda)$.

Рассмотрим теперь важный для дальнейшего вопрос об отображении дискретных (дельтообразных) функций распределения $\rho(\lambda)$ приближенными функциями распределения. Из уравнений (10, 12 и 13), следует, что точной функции распределения $\rho(\lambda) = \delta(\lambda - \lambda_i)$ соответствуют приближенные функции распределения

$$\tilde{\rho}(\lambda) = 2\beta \frac{1}{1 + e^{\beta(\lambda - \lambda_i)}} \psi(\lambda - \lambda_i) \quad (17)$$

и

$$\tilde{\rho}(\lambda) = \beta \psi(\lambda - \lambda_i).$$

Функцию $\psi(\lambda - \lambda_i)$ в интервале $|\lambda - \lambda_i| < 2RT$ с достаточной точностью можно представить в виде

$$\psi(\lambda - \lambda_i) \approx \frac{1}{4} e^{-\frac{\beta^2}{4} (\lambda - \lambda_i)^2}. \quad (18)$$

Отсюда следует, что δ -функции в приближении Рогинского соответствует симметричная колоколообразная функция распределения шириной около $4RT$, а в приближении Зельдовича — асимметричная колоколообразная функция с «левой полушириной» $2RT$ и «правой полушириной» RT (т. е. с общей шириной $\sim 3RT$).

Подставляя затем функцию $\tilde{\rho}(\lambda)$, задаваемую уравнением (17), в (16) и используя аппроксимацию (18), получаем

$$\rho(\lambda) \approx \frac{\beta}{4} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{\pi}{2} \right)^{2n} \frac{1}{(2n+1)!} e^{-y_i^2} H_{2n}(y_i),$$

где

$$y_i = \frac{\beta(\lambda - \lambda_i)}{2},$$

H_n — полиномы Эрмита. Выделяя из этого ряда первый член и пользуясь асимптотическими выражениями для полиномов H_{2n} , достаточно точными для наших целей при $n > 1$, получаем

$$\rho(\lambda) \approx \frac{\beta}{4} e^{-\frac{\beta^2}{4}(\lambda - \lambda_i)^2} + \frac{\beta}{8} e^{-\frac{\beta^2}{8}(\lambda - \lambda_i)^2} \times \\ \times \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\pi}{2}\right)^{2n} \left(1 + \frac{1}{2n+1}\right) \frac{1}{(n+1)!} \cos \sqrt{n + \frac{1}{4}} \beta(\lambda - \lambda_i). \quad (19)$$

Первые три коэффициента в ряде (19) имеют примерно один порядок, а далее они быстро убывают с увеличением n . Таким образом, в ряде Темкина и Левича практический результат дают главным образом четыре первых члена. Из формулы (19) следует также, что четыре первых

слагаемых сужают распределение $\tilde{\rho}(\lambda)$ с шириной $4RT$ до распределения с шириной около $1,5RT^*$. При $\lambda \rightarrow \lambda_i$ ряд (19) переходит в точный ряд (16) (для тех же λ). Однако сумма ряда (19) при $\lambda \rightarrow \lambda_i$ остается конечной, хотя истинная функция распределения $\rho(\lambda)$ терпит разрыв. Это свидетельствует о том, что ряд (16) не сходится к точной функции распределения $\rho(\lambda)$, когда она относится к классу дискретных функций распределения. Однако несколько первых членов и при этих условиях полезны для уточнения свойств приближенных функций распределения. Все же такое уточнение имеет чаще теоретический, чем практический смысл, поскольку использование первых четырех членов ряда связано с необходимостью вычислять производные $d^n \Theta / d(\ln p)^n$ вплоть до $n=7$, что практически невозможно.

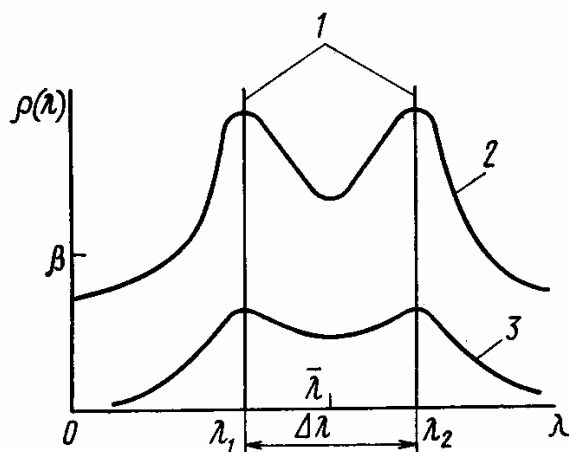


Рис. 4. К условию разрешимости двух δ -образных пиков: 1 — точное распределение; 2 — соответствующее распределение в приближении Я. Б. Зельдовича; 3 — соответствующее распределение в приближении С. З. Рогинского

Проведенный анализ позволяет рассмотреть вопрос об экспериментальном разрешении структуры $\rho(\lambda)$, если она состоит из нескольких резких максимумов. Для двух одинаковых пиков, расположенных на расстоянии $\Delta\lambda$,

$$\rho(\lambda) = \frac{1}{2} \delta(\lambda - \lambda_1) + \frac{1}{2} \delta(\lambda - \lambda_2).$$

Эти максимумы будут разрешены с точностью около 20%, если $\Delta\lambda > 3RT$ в приближении Зельдовича и $\Delta\lambda > 4RT$ в приближении Рогинского (см. рис. 4). Использование ряда (19) сужает интервал до $\Delta\lambda > 1,5RT$. Следовательно, дискретную структуру функции распределения $\rho(\lambda)$ можно заметить практически, если $\Delta\lambda$ заметно превышает $4RT$.

* Этот результат хорошо согласуется с численными расчетами, приведенными в [2] при разложении $\rho(\lambda)$ по полиномам Лягерра.

Рассмотрим теперь искажения $\rho(\lambda)$, имеющих конечную ширину $\sim 2\Delta\lambda$:

$$\rho(\lambda) = \begin{cases} \frac{1}{2\Delta\lambda}; & |\lambda - \lambda_0| < \Delta\lambda \\ 0; & |\lambda - \lambda_0| > \Delta\lambda. \end{cases}$$

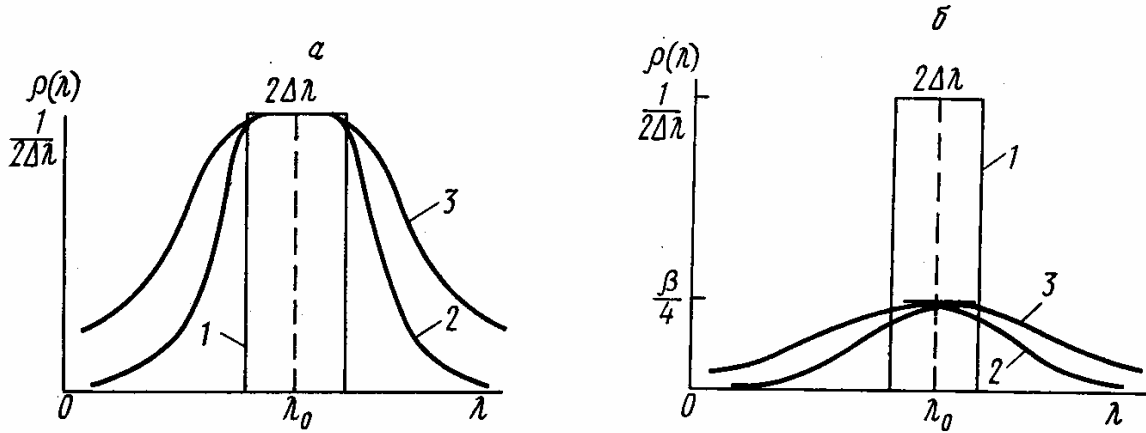


Рис. 5. а — искажение распределения конечной ширины (1), в приближениях Я. Б. Зельдовича (2) и С. З. Рогинского (3) при $\Delta\lambda \gg RT$; б — при $\Delta\lambda \ll RT$

При этом основные выводы останутся теми же и для других распределений с конечной шириной $2\Delta\lambda$. Подставляя указанную функцию $\rho(\lambda)$ в уравнение (10) и (12), получим

$$\tilde{\rho}(\lambda) = \frac{1}{16\Delta\lambda} \frac{\text{sh } 2\beta\Delta\lambda + 2e^{\beta(\lambda_0 - \lambda)} \text{sh } \beta\Delta\lambda}{\text{ch}^2 \frac{\beta}{2} (\lambda - \lambda_0 + \Delta\lambda) \text{ch}^2 \frac{\beta}{2} (\lambda - \lambda_0 - \Delta\lambda)}$$

и

$$\tilde{\tilde{\rho}}(\lambda) = \frac{1}{4\Delta\lambda} \frac{\text{sh } \beta\Delta\lambda}{\text{ch} \frac{\beta}{2} (\lambda - \lambda_0 + \Delta\lambda) \text{ch} \frac{\beta}{2} (\lambda - \lambda_0 - \Delta\lambda)}$$

($\tilde{\rho}(\lambda)$ и $\tilde{\tilde{\rho}}(\lambda)$ при $\beta \rightarrow \infty$ переходят в $\rho(\lambda)$).

Сравнение этих функций показано на рис. 5, а, б. Из полученных результатов следует, что $\tilde{\rho}$ и $\tilde{\tilde{\rho}}$ при $\Delta\lambda \ll RT$ плохо передают истинный облик функции распределения, увеличивая их ширину до $3RT$ и $4RT$ соответственно. При $\Delta\lambda \gg RT$ приближенные функции распределения в целом дают правильное представление о виде функции $\rho(\lambda)$. В этом случае $\tilde{\rho}$ и $\tilde{\tilde{\rho}}$ экспоненциально спадают левее точки $\lambda_0 - \Delta\lambda$ и правее точки $\lambda_0 + \Delta\lambda$:

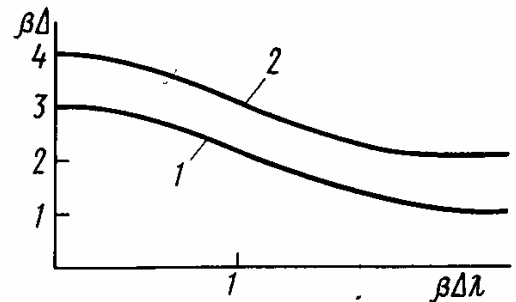


Рис. 6. Зависимость уширения распределения Δ (в единицах RT) в приближениях Я. Б. Зельдовича (1) и С. З. Рогинского (2) от приведенной ширины точного распределения $\Delta\lambda/RT$

$$\tilde{\rho}(\lambda_0 + \Delta\lambda + \eta) = \tilde{\rho}(\lambda_0 - \Delta\lambda - \eta) \sim \frac{1}{2\Delta\lambda} e^{-2\beta\eta}, \quad \Delta\lambda \gg RT$$

$$\tilde{\tilde{\rho}}(\lambda_0 + \Delta\lambda + \eta) = \tilde{\tilde{\rho}}(\lambda_0 - \Delta\lambda - \eta) \sim \frac{1}{2\Delta\lambda} e^{-\beta\eta}, \quad \Delta\lambda \gg RT$$

Таким образом, при $\Delta\lambda \gg RT$ $\tilde{\rho}(\lambda)$ уширяет $\rho(\lambda)$ на RT , а $\tilde{\rho}(\lambda)$ — на $2RT$, что несущественно при заданных $\Delta\lambda$. Схематическая зависимость уширения распределения ρ от безразмерного параметра $\beta\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda$ — полуширина $\rho(\lambda)$) показана на рис. 6.

3. Дискретные функции распределения и экспериментальные изотермы адсорбции

Дискретные функции распределения центров по теплотам адсорбции являются наиболее правдоподобными с физической точки зрения. Задача состоит лишь в том, чтобы основные результаты теории адсорбции на неоднородной поверхности — анализ неленгмюровских изотерм и рассмотрение физического смысла описывающих их математических параметров — провести с использованием дискретных функций распределения. При этом необходимо исходить из следующего выражения:

$$\theta(p) = \sum_i \frac{w_i p}{b(\lambda_i) + p}.$$

В зависимости от соотношения величин w_i и $b(\lambda_i)$, задаваемого дискретными функциями распределения, приведенная сумма в некотором интервале давлений может быть аппроксимирована такими функциями, как $\ln p$, $p^{1/n}$, или другими, применяемыми для описания экспериментальных данных.

Альтернативную трактовку «широко неоднородным» функциям распределения можно получить следующим образом на примере $\tilde{\rho}(\lambda)$. По определению функции $\tilde{\rho}(\lambda)$ (8)

$$\tilde{\rho}(\lambda) = \beta \left(\frac{d\theta}{d \ln p} \right)_{p=b(\lambda)}.$$

С другой стороны, используя (12) для $\tilde{\rho}(\lambda)$, можно записать выражение

$$\tilde{\rho}(\lambda) = \beta \sum_i w_i \psi(\lambda - \lambda_i),$$

где функция $\psi(\lambda)$ определена уравнением (13). Это приводит к соотношению

$$\left(\frac{d\theta}{d \ln p} \right)_{p=b_0 e^{-\beta\lambda}} = \sum_i w_i \psi(\lambda - \lambda_i),$$

позволяющему связать w_i с опытными данными. $\psi(\lambda - \lambda_i)$ — колоколообразная функция с центром при $\lambda = \lambda_i$ и полушириной около $2RT$. Так как $\psi(\lambda)$ экспоненциально спадает при $|\lambda| > 2RT$, то при заданном давлении $p' = b_0 e^{-\beta\lambda'}$ последнее выражение можно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{d\theta}{d \ln p} \right)_{p'} \approx \sum_{\lambda' = -2RT}^{\lambda' + 2RT} w_i \psi(\lambda' - \lambda_i).$$

Вынося за знак суммы интегральное среднее $\bar{\psi} \approx 0,2$ и суммируя w_i на интервале $4RT$, получим

$$\left(\frac{d\theta}{d \ln p} \right)_{p'} \approx 0,2N(\lambda'), \quad (20)$$

где $N(\lambda')$ — статистический вес интервала $4RT$ с центром λ' . Очевидно, что $N(\lambda')$ удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_{\lambda=\lambda_{\min}+4nRT} N(\lambda) = 1,$$

где суммирование ведется по $n=0, 1, 2, \dots$

Сопоставление формул (20) и (8) показывает, что величина $0,2 \beta N(\lambda)$ фактически совпадает со значением функции $\bar{\rho}(\lambda)$ на этом же интервале. Таким образом, функция $\theta(p)$ чувствительна не к самой функции распределения $\rho(\lambda)$, а только к величине $N(\lambda)$ — ее усредненному значению на интервале $4RT$. Каким бы ни было локальное отклонение $\rho(\lambda)$ от своего среднего значения на выбранном интервале $4RT$, это практически не скажется на характере изотерм адсорбции, отвечающих заполнению соответствующей группы центров.

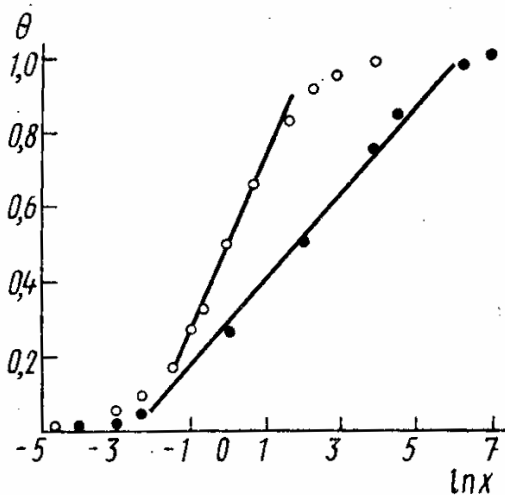


Рис. 7. Логарифмическая аппроксимация изотерм адсорбции: $\circ$ — изотерма Ленгмюра, $x=p/b$; $\bullet$ — сумма двух ленгмюровских членов, отвечающая $\rho(\lambda)$ рис. 5, а при $\Delta\lambda=4RT$; $x=p/b_2$

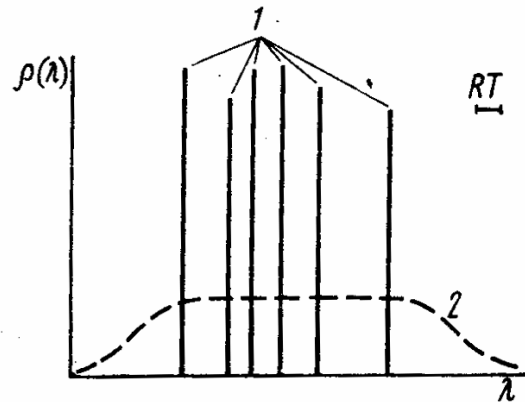


Рис. 8. Квазиоднородность приближенной функции распределения (2), отвечающей логарифмической изотерме адсорбции в очень широком интервале давлений, как следствие наличия нескольких близколежащих резких максимумов

Из уравнения (20) вытекает также, что практически любая изотерма в области давлений

$$0,135p' \approx e^{-2} p' < p < e^2 p' \approx 7,4p'$$

описывается логарифмической функцией, если p' соответствует λ' вблизи пика $\rho(\lambda)$. На рис. 7 это показано схематически на примере изотермы Ленгмюра. В этом случае минимальная точность логарифмической аппроксимации на краях указанного интервала составляет 20%. Область логарифмичности изотермы резко расширяется, если появляются примыкающие друг к другу два пика с примерно равными значениями ω_i , разделенными интервалом около $4RT$. При этом область логарифмической зависимости заполнения поверхности от давления адсорбата расширяется до

$$\bar{p}e^{-4} < p < \bar{p}e^4. \quad (21)$$

Здесь $\bar{p}$ соответствует средней теплоте адсорбции $\bar{\lambda} = 1/2(\lambda_1 + \lambda_2)$ (рис. 7). Если n пиков распределены на интервале $4nRT$ (так, что $N(\lambda) \approx \text{const}$ в этом интервале), то область логарифмической зависимости расширяется примерно на $2(n+1)$ порядка. Поскольку опытные данные редко охватывают интервал давлений, превышающий 5—6 порядков, то для объяснения появления неленгмюровских изотерм адсорбции часто бывает достаточно существования на поверхности только двух-трех типов центров адсорбции (рис. 8).

Если соседние пики (точнее, $N(\lambda)$) неодинаковы по величине, то будут выполняться другие соотношения для изотерм адсорбции. Например,

$$\rho(\lambda) = w_1 \delta(\lambda - \lambda_1) + w_2 \delta(\lambda - \lambda_2),$$

так что выполняется условие $\lambda_2 > \lambda_1$ ($\Delta\lambda \sim 4RT$), а $w_2 < w_1$, то соответствующие $\tilde{\rho}(\lambda)$ или $N(\lambda)$ в интервале $(\lambda_1 - 2RT, \lambda_2 + 2RT)$ приближенно могут быть описаны линейным уравнением

$$\tilde{\rho}(\lambda) \approx \frac{\beta w_1}{4} \left[1 - \frac{w_1 - w_2}{w_1 \Delta\lambda} (\lambda - \lambda_1) \right].$$

Это выражение практически совпадает с $\tilde{\rho}(\lambda)$ для изотермы Фрейндлиха $\theta(p) = ap^{1/n}$ в области давлений (21)

$$\tilde{\rho}(\lambda) = \frac{1}{n} ab_0^{1/n} e^{-\beta\lambda/n} \underset{\beta(\lambda - \lambda_1) < n}{\approx} \frac{1}{n} a (b_0 e^{-\beta\lambda_1})^{1/n} \left[1 - \frac{\beta(\lambda - \lambda_1)}{n} \right].$$

В этом случае $1/n$ выражается через параметры функции распределения следующим образом:

$$\frac{1}{n} \approx \frac{w_1 - w_2}{w_1 \Delta\lambda} RT.$$

Естественно, что при $w_1 \rightarrow w_2$ $n \rightarrow \infty$ и изотерма адсорбции становится логарифмической. При обратном соотношении высот соседних пиков $w_2 > w_1$ получим для $\tilde{\rho}(\lambda)$

$$\tilde{\rho}(\lambda) \approx \frac{\beta w_1}{4} \left[1 + \frac{w_2 - w_1}{w_1 \Delta\lambda} (\lambda - \lambda_1) \right].$$

Это выражение практически совпадает с $\tilde{\rho}(\lambda)$, полученным для изотермы

$$\theta^{\frac{1}{m}} = c \ln \frac{p}{p^*} \quad (m < 1; \quad p^* = b_0 e^{-\beta\lambda_{\max}}, \quad \lambda_{\max} = \lambda_2).$$

По формуле (8) находим

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\lambda) &= cm\beta^{m-1} (\lambda_2 - \lambda)^{m-1} \underset{\lambda \sim \lambda_1}{\approx} \\ &\approx cm\beta^{m-1} (\Delta\lambda)^{m-1} \left[1 + \frac{1-m}{\Delta\lambda} (\lambda - \lambda_1) \right]. \end{aligned}$$

Это дает следующее выражение для показателя степени m в приведенном уравнении изотермы адсорбции

$$m = 1 - \frac{w_2 - w_1}{w_1}.$$

Из приведенной формулы для $\rho(\lambda)$ видно, что график зависимости θ от $\ln p$ для дискретных функций распределения с пиками, отстоящими больше чем на $4RT$, будет описываться волнообразной линией. Однако разрешить i -тую волну практически удастся только тогда, когда точность измерения θ превышает статистический вес i -того пика (w_i).

Результаты проведенного анализа показывают также, что основные типы неленгмюровских изотерм, объясняемые обычно широкой неоднородностью поверхностей адсорбентов, могут получить столь же полную альтернативную трактовку, если исходить из наличия на поверхности немногих типов центров адсорбции, описываемых дискретными функциями распределения. Таким образом, привлечение понятия «широко неоднородной поверхности», не имеющего достаточного обоснования в физической теории твердых тел, вообще говоря, не является необходимым. Функциям распределения, определяемым из опытных данных, совсем не обязательно придавать то буквальное истолкование, которое они получили в существующей теории адсорбции на неоднородной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я. Б. Acta Physiochimia URSS, 1, 961, 1935.
2. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М., 1948.
3. Темкин М. И., Левич В. Г. ЖФХ, 20, 1441, 1946.
4. Владимиров В. С. Уравнения математической физики. М., 1967.
5. Свешников А. Г., Тихонов А. Н. Теория функций комплексной переменной. М., 1970.

Поступила в редакцию
9.4 1976 г.

Кафедра
физической химии

O. M. Poltorak, K. V. Shaitan

ADSORPTION EQUILIBRIUM ON THE ENERGETICALLY HETEROGENEOUS SURFACES AND DISCRETE DISTRIBUTION FUNCTIONS

Summary

The continuous and discrete energy distribution functions $\rho(\lambda)$ have been discussed in connection with the theory of adsorption on the energetically heterogeneous surfaces. The problem of single-valued solution was studied. (The exact solution is single-valued but the practical approximate solutions for $\rho(\lambda)$ do not allow to distinguish between the continuous and discrete functions $\rho(\lambda)$). The alternative interpretation of non-Langmuirian adsorption isotherms was suggested which was based on the discrete distribution functions. The interrelationship between the exact and approximate functions $\rho(\lambda)$ (or the discrete and continuous distribution functions) was analyzed.