

Кінетика адсорбції

Швидкість адсорбції

Швидкість адсорбції повинна визначатися:

1. Кількістю зіткнень молекул адсорбату з поверхнею за одиницю часу (тобто тиском адсорбату в газовій фазі).
2. Ефективністю зіткнень (коефіцієнтом прилипання).
3. Ступенем заповнення ($\theta_0 = 1-\theta$).
4. Енергією активації адсорбції.

Кількість зіткнень з поверхнею
(за одиницю часу на одиницю поверхні):

$$\omega = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

(формула **Кнудсена-Герца**)

$$r_a = k_a p(1 - \theta) \quad k_a = (k_a)^\boxtimes e^{-E_a/RT}$$

$$r_d = k_d \theta \quad k_d = (k_d)^\boxtimes e^{-E_d/RT}$$

$$r_a = r_d \quad k_a p(1 - \theta) = k_d \theta$$

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (\text{рівняння ізотерми **Ленгмюра**)$$

Кінетика хемосорбції двохатомних молекул

$$r_a = k_a p (1 - \theta)^2$$

$$r_d = k_d \theta^2$$

$$K = \frac{\theta^2}{(1 - \theta)^2 p}$$

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{(Kp)^{1/2}}{1 + (Kp)^{1/2}}$$

Кінетика адсорбції на неоднорідній поверхні

Співвідношення лінійності:

$$\Delta E = -\alpha \Delta q$$

$$\Delta E_a = -\alpha \Delta q_a$$

$$(E_\theta)_a - (E_0)_a = -\alpha(q_\theta - q_0)$$

$$q_\theta = q_0 - C\theta \quad q_\theta - q_0 = -C\theta$$

$$(E_\theta)_a = (E_0)_a + \alpha C\theta$$

Кінетика адсорбції на неоднорідній поверхні

$$(E_{\theta})_a = (E_0)_a + \alpha C\theta$$

$$(k_{\theta})_a = (k^{\boxtimes})_a e^{(E_0)_a/RT} e^{-\alpha C\theta/RT} = (k_0)_a e^{-\alpha C\theta/RT} =$$
$$= (k_0)_a e^{-\alpha f\theta}$$

$$f = \frac{C}{RT}$$

$$(E_{\theta})_d = (E_0)_d - \beta C\theta$$

$$\beta = 1 - \alpha$$

$$(k_{\theta})_d = (k_0)_d e^{\beta f\theta}$$

Вирази для швидкості адсорбції на однорідній поверхні

$$r_a = k_a p(1 - \theta) \qquad r_a = k_a p(1 - \theta)^2$$

$$r_a = k_a P f(\theta)$$

(k_a не залежить від θ)

Вираз для швидкості адсорбції на неоднорідній поверхні

$$r_a = (k_\theta)_a P = (k_0)_a P e^{-\alpha f \theta}$$

(k_a експоненціально залежить від θ)

Вирази для швидкості адсорбції на неоднорідній поверхні

$$r_a = (k_\theta)_a P = (k_0)_a P e^{-\alpha f \theta}$$

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(K_0 p)$$

$$r_a = (k_0)_a P e^{-\alpha f \theta} = (k_0)_a P e^{-\alpha f \cdot \frac{1}{f} \ln(K_0 p)} =$$

$$= (k_0)_a P K_0^{-\alpha} p^{-\alpha} = (k_{ef})_a P p^{-\alpha}$$

$$(k_{ef})_a = (k_0)_a K_0^{-\alpha}$$

Вирази для швидкості десорбції на неоднорідній поверхні

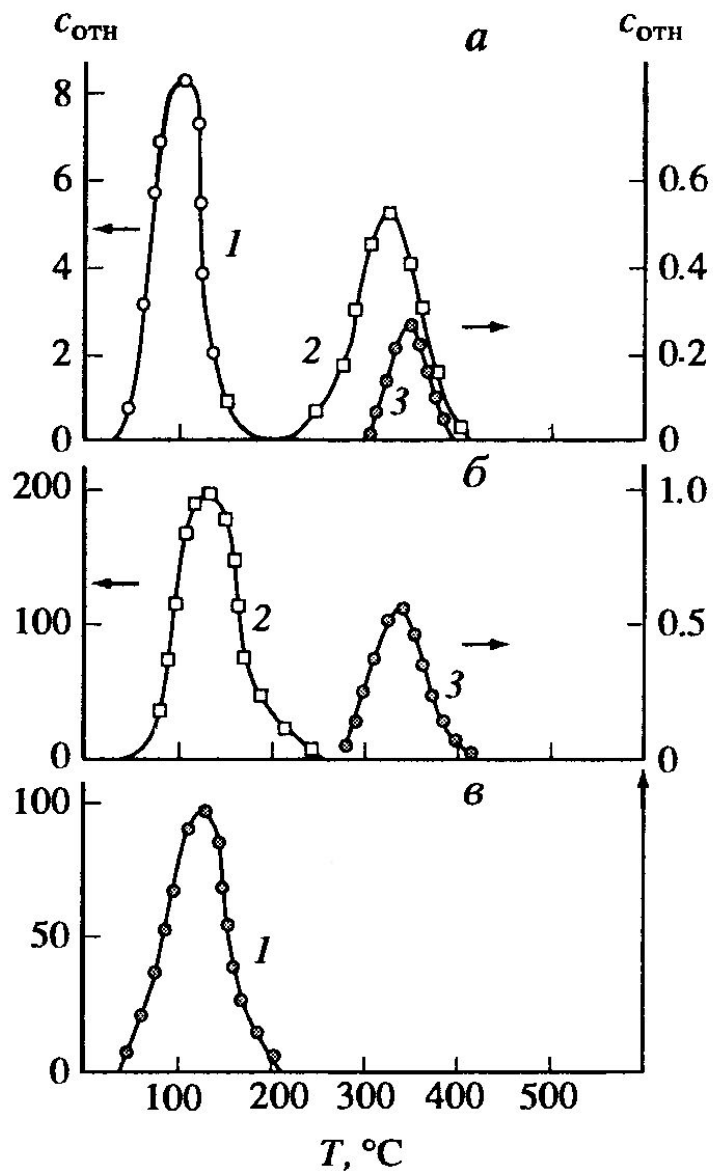
$$r_d = (k_0)_d e^{\beta f \theta}$$

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(K_0 p)$$

$$\begin{aligned} r_d &= (k_0)_a e^{\beta f \theta} = (k_0)_a e^{\beta f \cdot \frac{1}{f} \ln(K_0 p)} = \\ &= (k_0)_a K_0^\beta p^\beta = (k_{ef})_a p^\beta \end{aligned}$$

$$(k_{ef})_\beta = (k_0)_a K_0^\beta$$

Термопрограмована десорбція (ТПД)



Спектри ТПД після адсорбції *n*-гептану (а), толуолу (б) і бензолу (в) на каталізаторах Pt/γ-Al₂O₃

1 – *n*-гептан, 2 – толуол, 3 – бензол