

IV. АДСОРБЦИЯ

- ❑ Я.деБур “Динамический характер адсорбции”. М., ИИЛ, 1962, 290 стр.
- ❑ Сб. “Межфазовая граница. Газ-твердое тело”, ред.Э.Флада. М., Мир, 1970 (III глава, С.Брунауэр... с.77-97)
- ❑ Сб. ”Теория хемосорбции”. Ред. Дж.Смит. М., Мир, 1983.
- ❑ Л.А.Большов, А.П.Напартович, А.Г.Наумовец, А.Г.Федорус “Субмонослойные пленки на поверхности металлов”. – УФН. 122, 1, 125-158, 1977.
- ❑ О.М.Браун, В.К.Медведев “Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металла”. – УФН, 155, 4. 631-666, 1989.

4.1. Кинетика адсорбции. Теория Ленгмюра.

При контакте с газом
начинается адсорбция



Устанавливается равновесное покрытие

Темп зависит от

- физико-химических свойств адсорбента и адсорбата
- экспериментальных условий
- наличия внешних полей
- давления газа

Описание процесса



Кинетика адсорбции

Первое теоретическое описание кинетики адсорбции дано **Ленгмюром**.

Ряд предположений

1. Адсорбция атомов возможна только на отдельных адсорбционных центрах

Однородная поверхность

Важно



а) Число центров - постоянная величина

Не зависит



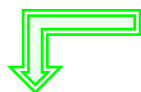
- ❖ От температуры
- ❖ От количества адсорбированных частиц

Зависит только

- От материала подложки
- От кристаллографической ориентации
- От предшествующей биографии поверхности;

б) Все центры равноправны

Для всех центров



- одинакова теплота адсорбции
- одинакова вероятность "захвата" падающей частицы

Однородная поверхность

в) На каждом из центров может быть адсорбирована одна и только одна частица

Адчастица может быть связана с поверхностью только одним, вполне определенным образом.

2. Адсорбированные частицы **не взаимодействуют** друг с другом

$$dn_{ad} = (n^* - n)\chi_0 v dt$$

n^* - число адсорбционных центров на 1 см^2

Согласно газокINETической теории поток газа

$$v = \frac{p}{(2\pi M k T)^{1/2}}$$

p - давление газа

M - масса частицы

Количество адсорбированных частиц за время dt



$$dn_{ad} = (n^* - n)\chi_0 v dt$$

n - число адчастиц на 1 см^2 поверхности

χ_0 - коэффициент прилипания



Вероятность закрепления частицы на поверхности

При $T > 0$ с некоторой вероятностью β частица может получить энергию, достаточную для десорбции.

$$dn_{des} = \beta n dt$$

β равна обратной величине времени жизни частицы на поверхности:



$$\beta \equiv 1/\tau.$$

Полное изменение концентрации



$$dn = dn_{ad} - dn_{des} = [(n^* - n)\chi_0 v - \beta n]dt$$

Интересна зависимость от давления газа

$$dn = [(n^* - n) \chi_0 v - \beta n] dt$$

$$\theta \equiv n/n^* \quad \Longrightarrow \quad \frac{d\theta}{dt} = (1 - \theta) \chi_0 v - \beta \theta$$

Интересна зависимость от давления газа

$$\alpha = \frac{\chi_0}{\sqrt{2\pi M k T}}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha p - \theta(\alpha p + \beta) \quad \Longrightarrow$$

$$\frac{d\theta}{\alpha p - \theta(\alpha p + \beta)} = dt$$

$$\ln[\alpha p - \theta(\alpha p + \beta)] = -(\alpha p + \beta)t + C$$

$$\theta = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta} - C \exp[-(\alpha p + \beta)t]$$

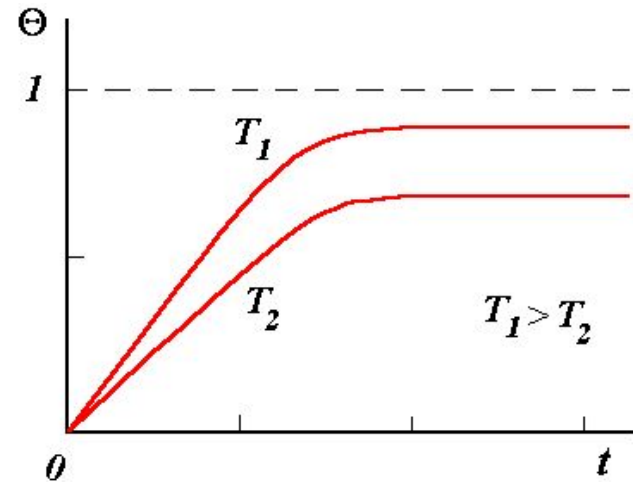
Константа C из начального условия

При $t = 0$ - чистая поверхность ($\theta = 0$)



$$C = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta}$$


$$\theta = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta} [1 - \exp(-(\alpha p + \beta)t)]$$



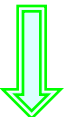
При малых временах экспоненту можно разложить в ряд:

$$\theta = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta} [1 - \exp(-(\alpha p + \beta)t)]$$

При малых временах экспоненту можно разложить в ряд:


$$\theta = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta} [1 - 1 + (\alpha p + \beta)t] = \alpha p t$$

При больших временах


$$\lim_{t \rightarrow \infty} \theta = \theta_p = \frac{\alpha p}{\alpha p + \beta}$$



Изотерма Ленгмюра

