

Адсорбция на неоднородной поверхности.

Общая модель решения задачи определения изотермы адсорбции на неоднородной поверхности предполагает, что вся поверхность состоит из N центров, отличающихся теплотой адсорбции. Эти центры распределены между i участками. В пределах каждого участка поверхность принимается однородной, т.е. выполняется изотерма адсорбции Лэнгмюра. На участке i заполнение центров, характеризующихся теплотой адсорбции Q_i , задаем уравнением

$\Theta_i = \frac{b_i p}{1 + b_i p} = \frac{b_{i0} e^{Q_i/RT} p}{1 + b_{i0} e^{Q_i/RT} p}$. Тогда степень заполнения поверхности, состоящей из i участков, на каждом из которых есть n_i одинаковых центров, будет

$$\Theta = \sum_{Q_i} \frac{n_i}{N} \frac{b_{i0} e^{Q_i/RT} p}{1 + b_{i0} e^{Q_i/RT} p}. \text{ При большом различии в теплоте адсорбции на разных}$$

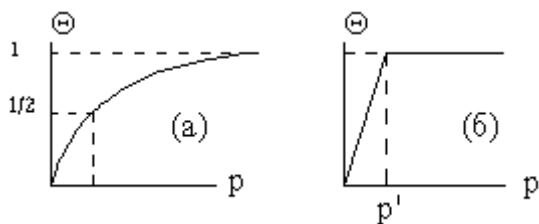
участках и малом изменении теплоты при переходе от одного участка к другому суммирование можно заменить интегрированием. Вспомогательным приемом является введение функции распределения центров адсорбции по теплоте: $\rho(Q)$, которая определяет долю центров с теплотой адсорбции от Q до $Q + \delta Q$. Тогда

$$\text{изотерма адсорбции задается в виде } \Theta = \int_{b_{\min.}}^{b_{\max.}} \frac{b_0 e^{Q/RT} p}{1 + b_0 e^{Q/RT} p} \rho(b) db$$

$$= \int_{Q_{\min.}}^{Q_{\max.}} \frac{b_0 e^{Q/RT} p}{1 + b_0 e^{Q/RT} p} \rho(Q) dQ \text{ Интегрирование такого уравнения представляет}$$

значительные трудности и может быть выполнено только для простых функций распределения. Просто интегрируется формула при равномерном распределении центров по теплоте: $\rho(Q) = N$.

Зельдович предложил следующее упрощение. Изотерма адсорбции Лэнгмюра (а) сводится к линейному участку от $p = 0$ до $p' = 1/b_0 e^{Q/RT}$ и затем достигается степень заполнения, равная 1 (б).



Теплоты адсорбции изменяются от 0 до ∞ . Это соответствует изменению b' от b_0' до 0 (для удобства вводим $b' = 1/b$). Для расчета Θ в интервале p от 0 до ∞

вычисляем интеграл, который можно разделить: $\Theta = \int_{p=0}^{p=\infty} \Theta(p) \rho(b') db' =$

$\int_{p=0}^{p=b'} \Theta(p) \rho(b') db' + \int_{p=b'}^{p=\infty} \Theta(p) \rho(b') db'$. Естественно, вначале заполняются центры с

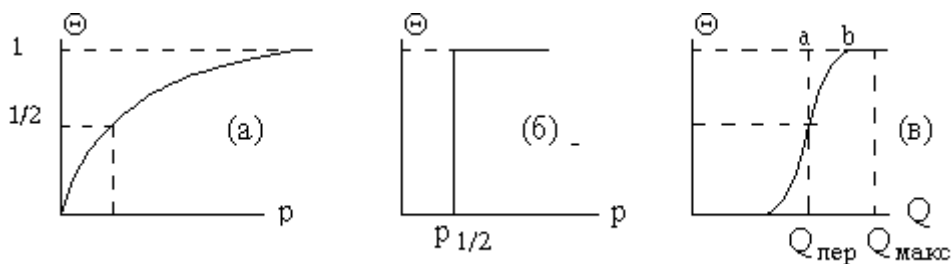
большой теплотой адсорбции. В интервале от $p = 0$ до $p = b'$ значение b' меняется от 0 до $b' = p$, а степень заполнения обратно пропорциональна b' . Затем в интервале от $p = b'$ до ∞ b' меняется от $b' = p$ до 0, а $\Theta = 1$. Тогда

$\Theta = \int_{p=0}^{p=b'} \frac{p \rho(b')}{b'} d(b') + \int_{p=b'}^{p=\infty} \rho(b') d(b')$. Если продифференцировать Θ по p и взять

вторую производную по $p = b'$, то $\rho(Q) = \rho(b') \frac{db'}{dQ} = \frac{b'^2}{RT} \left[\frac{d^2 \Theta(p)}{dp^2} \right]_{p=b_0' e^{-Q/RT}}$. При

этом учли, что $\frac{db'}{dQ} = -\frac{b'}{RT}$.

Иной подход развит Рогинским. Для неоднородной поверхности с широким распределением центров по теплоте адсорбции (разница максимального и минимального значений существенно больше $4RT$) предполагается, что центры с теплотой адсорбции, меньшей чем при $\Theta = 0,5$, не заполнены. Т.е. заменяем изотерму Лэнгмюра (а) ступенчатой изотермой (б).



Изменение Θ от теплоты адсорбции дает экспоненциальную зависимость (в).

Изотерма имеет точку перегиба при $\Theta = 0,5$. $Q_{0,5}$ легко определяется из

$1/p_{1/2} = b = b_0 e^{Q_{0,5}/RT}$ и $Q_{0,5} = -RT \ln(p_{1/2} b_0)$. Отсюда следует, что давление,

соответствующее Θ , можно выразить как $p = 1/(b_0 e^{-Q/RT})$. Касательная будет

вертикальна, а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, равен отрезку ab и каждый из них равен $2RT$. При таких предположениях определение вида изотермы, считая, что поверхность состоит из достаточно большого числа однородных

участков, сводится к вычислению интеграла $\Theta = \int_{Q_{\min.}}^{Q_{\max.}} \frac{pb}{1+pb} \rho(Q) dQ =$

$0 + \int_{Q_{0,5}}^{Q_{\max.}} \rho(Q) dQ$. Предполагая существование центров с достаточно большой

теплотой адсорбции, можно проводить интегрирование до бесконечности.

Очевидно, что метод требует непрерывности функции распределения центров адсорбции по теплоте и очень больших значений максимальной теплоты адсорбции, т.е. широкий спектр различных по природе поверхностных участков, что физически не совсем оправданно.

Адсорбция с учетом взаимного влияния молекул.

Для вывода изотерм адсорбции с учетом взаимного влияния адсорбированных частиц используют адсорбционное уравнение Гиббса, выведенное при термодинамическом рассмотрении свойств поверхности раздела адсорбат - адсорбент. Это уравнение связывает избыток вещества (Γ) в адсорбционном пространстве со свойствами поверхности раздела:

$$\Gamma = \frac{1}{A} = - \frac{p}{RT} \frac{d\gamma}{dp} = \frac{p}{RT} \frac{d\pi}{dp}, \text{ где } A - \text{площадь, занимаемая молекулами адсорбата на}$$

поверхности при адсорбции, π - поверхностное давление, т.е. разность поверхностных натяжений адсорбента и адсорбционной системы. Здесь использовано γ - пограничное натяжение, определяемое как $\gamma ds = \sigma ds + s d\sigma$ и

$$\gamma = \sigma + \frac{d\sigma}{d \ln s}. \gamma = \sigma \text{ при независимости поверхностного натяжения } (\sigma) \text{ от}$$

изменения поверхности. Строго это верно для жидкости. Для твердых тел адсорбция должна менять свойства поверхности, причем не обязательно изотропно. Для вывода уравнения изотермы адсорбции нужно задать уравнение состояния поверхностного двумерного газа. При подстановке двумерного уравнения состояния идеального газа получаем изотерму Генри.

Кинетика превращения в реальном адсорбированном слое.

На неоднородной поверхности для реакции $A_{\text{адс}} + B_{\text{адс}} \rightarrow \Sigma P$

$$r = \int_0^1 \dots \int_0^1 k_i \Theta_{A,i} \Theta_{B,i} \Theta_0^{\Delta v} ds' ds'' \dots$$

Принимаем, что адсорбция и катализ проходят на достаточно большом числе участков, характеризующихся параметром s^i . s^i определяем непрерывной функцией энергии активации и/или теплоты адсорбции. При малых и больших степенях заполнения решение этого уравнения по форме совпадает с известным для однородной поверхности, а в области средних заполнений вид решения определяется видом функции распределения $Q(s)$ и $E(s)$. В уравнении скорости реакции на однородной поверхности при взаимном влиянии адсорбированных частиц необходимо учитывать энергию этого взаимодействия. При небольших степенях заполнения можно пренебречь образованием комплексов из трех и более частиц. Для реакции $A \rightarrow B$ на однородной поверхности с учетом только сил отталкивания скорость $r = k \Theta_A \exp[(E_{AA} + E_{AB} - E_{AA}^*) \Theta_A + (E_{BB} + E_{BA} - E_{BA}^*) \Theta_B]$. Достаточно строго допуская, что константа скорости превращения не зависит от влияния других молекул в адсорбированном слое. Степень заполнения при этом выражается логарифмической изотермой, а взаимное влияние молекул учитывается экспонентой, где E_{ij} - энергия взаимодействия пар молекул: A, B и активированного комплекса A'. Такое уравнение может дать дробные порядки кинетики реакции.

Задача 11.

В приближении Зельдовича выведите уравнение изотермы адсорбции на поверхности, характеризующейся функцией распределения центров по теплоте $\rho = C \exp(-aQ)$. a и C - константы, Q - теплота адсорбции.

Задача 12.

В приближении Рогинского выведите уравнение изотермы адсорбции для функции распределения центров адсорбции по теплоте $\rho(Q) = HQ^\alpha$.

Задача 13.

В приближении Рогинского найдите функции распределения центров по теплоте адсорбции, отвечающих логарифмической ($\Theta = C_1 + C_2 \ln p$) и степенной ($\Theta = C p^{1/n}$) изотермам на неоднородной поверхности.

Задача 14.

Пользуясь уравнением адсорбции Гиббса, выведите изотерму адсорбции для идеального газа, поведение которого на поверхности описывается двумерным уравнением состояния Фольмера, учитывающим размеры молекул:

$$\pi(A - b_2) = \pi \left(\frac{1}{\bar{A}} - b_2 \right) = RT, \text{ где } \pi - \text{поверхностное давление, т.е. разница}$$

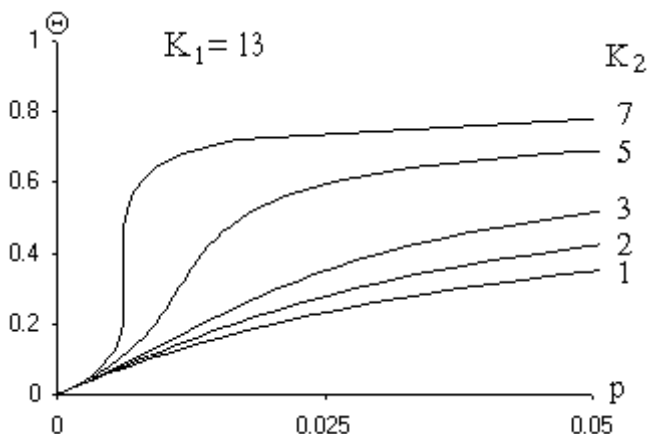
поверхностных натяжений адсорбента и адсорбционной системы, A - площадь, занимаемая молекулами адсорбата на поверхности при давлении p , b_2 - площадь, занимаемая молекулами адсорбата в плотном монослое.

Примечание.

При использовании двумерного аналога уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\text{получим уравнение Хилла-де-Бура } p = \frac{\Theta}{K_1(1-\Theta)} e^{\Theta/(1-\Theta)} e^{-K_2\Theta}, \text{ где } K_1$$

характеризует взаимодействие молекул с поверхностью, а K_2 - взаимодействие молекул друг с другом в адсорбционном слое. Ниже приведены результаты моделирования.



Характерным является вертикальный участок на изотерме при сильном взаимодействии молекул друг с другом. Можно сказать, что это соответствует конденсации двумерного газа в двумерную жидкость. При проведении

гетерогенно-каталитических процессов такое сильное взаимодействие молекул приведет к резкому возрастанию скорости при малом изменении давления в области фазового перехода. Легко показать, что в предположении о совпадении размеров молекулы в газовой фазе и на поверхности, критическая температура двумерного фазового перехода равна 0,5 критической температуры в объеме. Таким образом, можно оценить область температур, в которой явление двумерного фазового перехода может повлиять на кинетику превращения. Такие изотермы соответствуют адсорбции метана на фториде натрия, паров золота на вольфраме, н - гептана на оксиде железа. С ростом температуры K_1 уменьшается и выше критической температуры изотермы имеют обычный вид.

Задача 15.

Оцените диаметр молекулы кислорода, адсорбированной на однородной поверхности, если в объеме газа и на поверхности для описания свойств кислорода применима модель жестких сфер. Коэффициент a уравнения Ван-дер-Ваальса и его двумерный аналог (a_2) равны $1,36 \cdot 10^{12}$ эрг.см³/моль² и $0,174 \cdot 10^{20}$ эрг.см²/моль², соответственно. Потенциал взаимодействия задан моделью Сазерленда с показателем степени 6. Сравните результат с диаметром молекулы в газовой фазе. Параметр b уравнения Ван-дер-Ваальса для O₂ равен 0,03183 л/моль.

Задача 16.

Опытные данные по адсорбции водорода на энергетически однородной поверхности хорошо описываются изотермами, выведенными в предположении взаимного притяжения частиц в адсорбционном монослое и при моделировании свойств адсорбата двумерным уравнением Ван-дер-Ваальса. Двумерные параметры $a_2 = 3,31 \cdot 10^{18}$ эрг.см²/моль², $b_2 = 7,28 \cdot 10^8$ см²/моль. Известно, что уравнение Ван-дер-Ваальса может быть получено с использованием потенциала Сазерленда. Выражение для второго вириального коэффициента имеет вид

$$B_2 = \pi N_A \int_0^{\infty} \left[1 - e^{-\varepsilon(r)/kT} \right] r dr \text{ и в области притяжения } |\varepsilon(r)| \ll kT. N_A - \text{число}$$

Авогадро. Показатель степени потенциала примите равным 6. Определите при

300 К силу притяжения между молекулами водорода в адсорбированном слое, ее изменение при изменении расстояния между молекулами и влияние взаимодействия молекул на адсорбцию. Для этого используйте изотерму Лэнгмюра и изотерму Брэгга-Вильямса $\theta = \frac{\Theta}{b(1 - \Theta)} e^{z\omega\Theta/RT}$, полученную с учетом энергии взаимодействия адсорбированных молекул (ω). z - число соседей у адсорбированной молекулы = 4. Адсорбционный коэффициент в обеих изотермах одинаков.

Задача 17.

При изучении адсорбции некоторых веществ на металлах и оксидах (например, N_2 на металлах, H_2 на ZnO) получены зависимости величины адсорбции (a) от температуры при постоянном давлении, схематично представленные на рисунке. Объясните ход изобары адсорбции.

