

# Термодинамика и кинетика адсорбции

Хохлов Даниил Витальевич

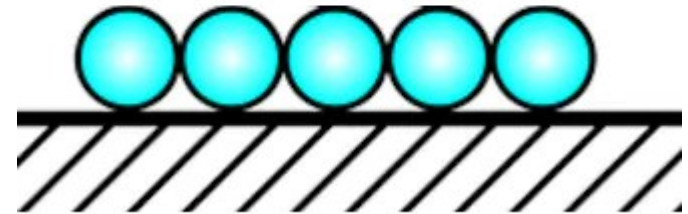
Олимпиадный сезон 2020-21

# Изотерма Ленгмюра

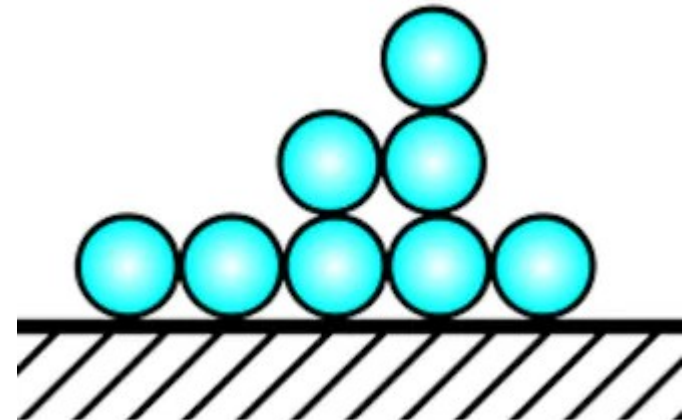
Степень заполнения

$$\theta = \frac{N_{\text{заполненных}}}{N_{\text{возможных}}}$$

- Монослойная адсорбция
- Однородная поверхность адсорбента
- Нет взаимодействий между соседними адсорбированными частицами



Ленгмюр



Брунауер-Эммет-Теллер

# Изотерма Ленгмюра

В равновесии  $A_{(г)} + Z \leftrightarrow ZA_{(адс)}$

$$k_{адс} p_A \theta_Z = k_{дес} \theta_{ZA}$$

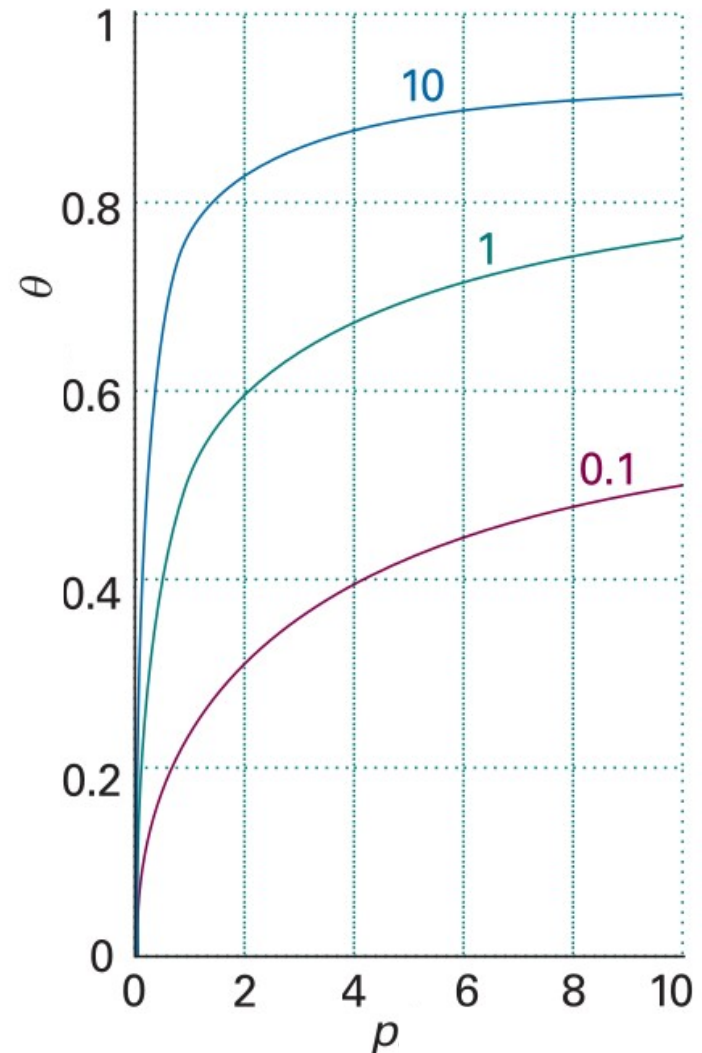
$$K_{адс} = \frac{\theta_{ZA}}{p_A \theta_Z} = \frac{k_{адс}}{k_{дес}}$$

$$\theta_Z = \frac{1}{K_{адс} p_A} \theta_{ZA}$$

$$\theta_Z + \theta_{ZA} = 1 \Rightarrow \frac{1}{K_{адс} p_A} \theta_{ZA} + \theta_{ZA} = 1$$

Изотерма Ленгмюра

$$\theta_{ZA} = \frac{K_{адс} p_A}{1 + K_{адс} p_A}$$



# Линеаризация изотермы Ленгмюра

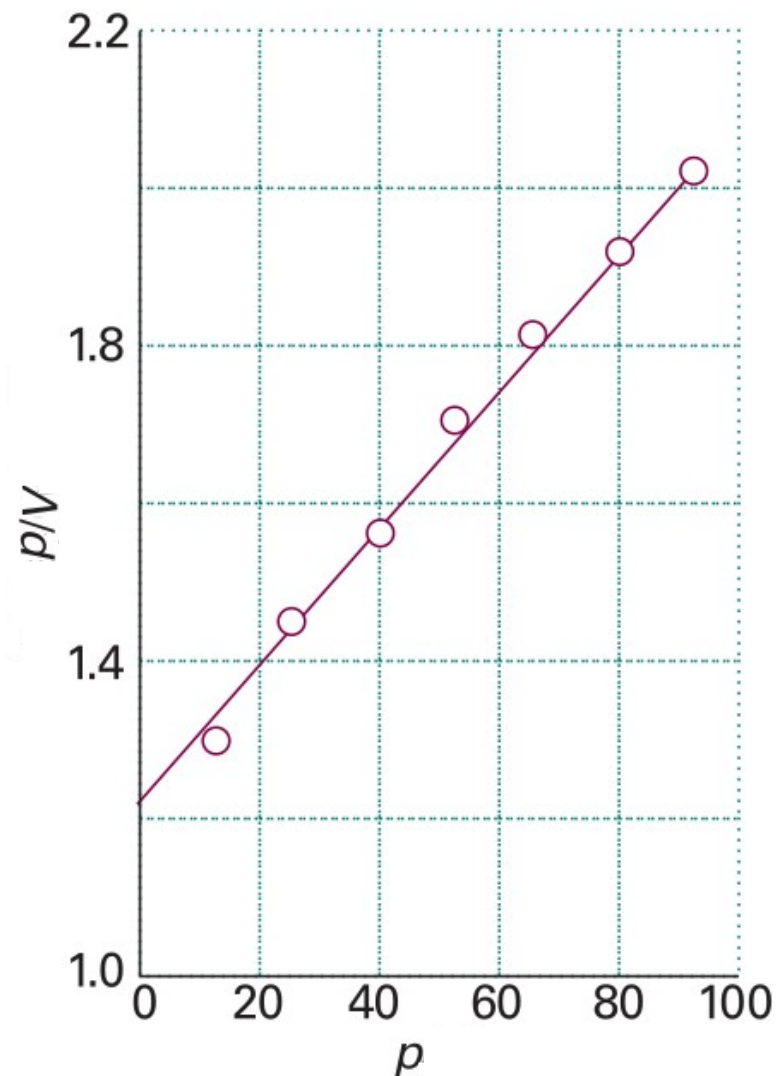
$$\frac{V}{V_{\infty}} = \theta_{ZA} = \frac{K_{\text{адс}} p_A}{1 + K_{\text{адс}} p_A}$$

$$V_{\infty} K_{\text{адс}} p_A = V + K_{\text{адс}} V p_A$$

$$\frac{p_A}{V} = \frac{1}{V_{\infty}} p_A + \frac{1}{V_{\infty} K_{\text{адс}}}$$

Адсорбция СО на активированном угле

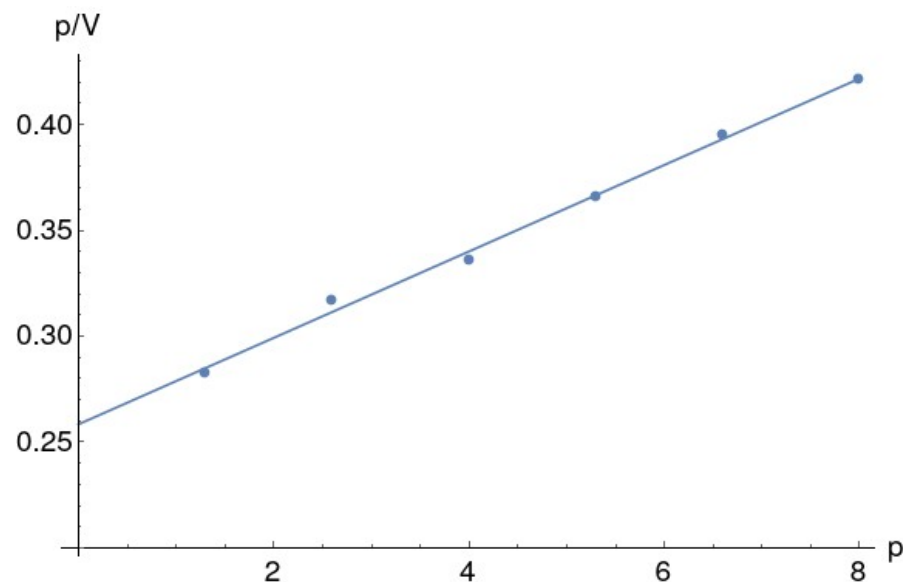
$p$ , кПа	13.3	26.7	40.0	53.3	66.7	80.0	93.3
$V$ , см <sup>3</sup>	10.2	18.6	25.5	31.5	36.9	41.6	46.1



# Определение площади поверхности

Для адсорбции  $N_2$  на 1 г кремнеземного материала при 77 К получены приведенные в таблице зависимости объемов адсорбированного газа ( $V$ , измерены в  $см^3$ ) от давления. Объемы приведены к стандартному давлению. Одна молекула  $N_2$  занимает площадь  $S(N_2) = 0.16 нм^2$ . Рассчитайте удельную поверхность материала.

$p$ , бар	1.30	2.60	4.00	5.30	6.60	8.00
$V$ , $см^3$	4.6	8.2	11.9	14.5	16.7	19.0



$$V_{\infty} = 49.0 \text{ см}^3$$

$$n(N_2) = \frac{10^5 \cdot 49.0 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 77} = 7.65 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$S = n(N_2) S(N_2) N_A = 7.65 \cdot 10^{-3} \cdot 0.16 \cdot 10^{-18} N_A = 740 \text{ м}^2$$

# Диссоциативная адсорбция

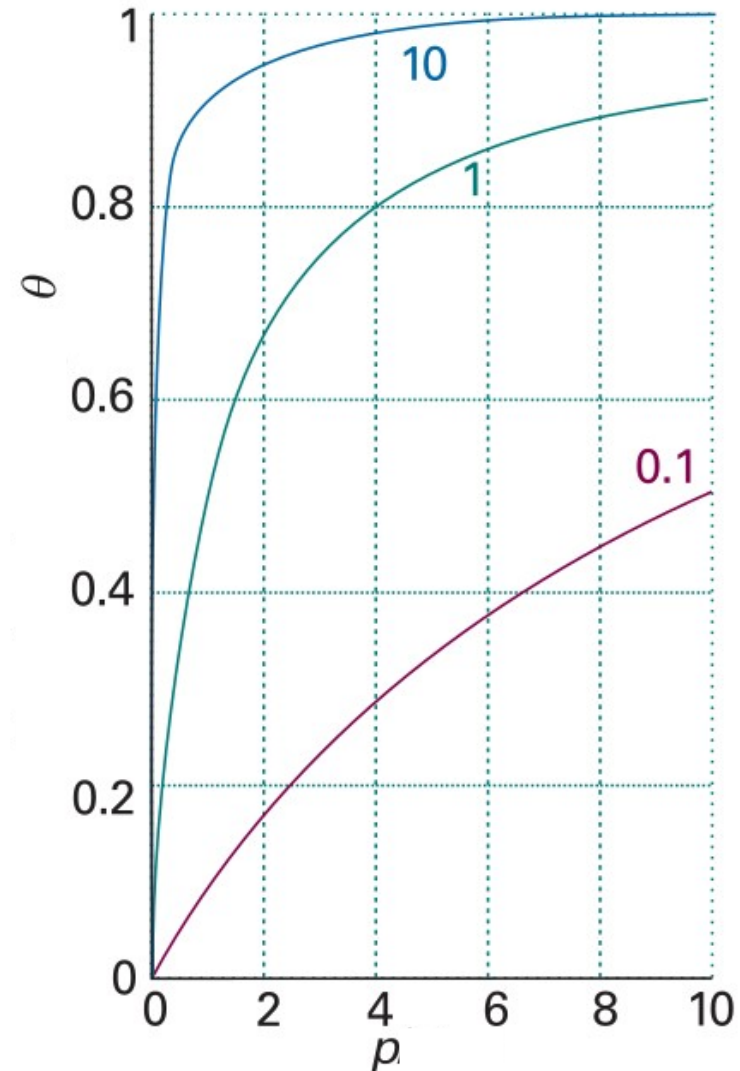
В равновесии  $A_{2(g)} + 2Z \leftrightarrow 2ZA_{(адс)}$

$$K_{адс} = \frac{\theta_{ZA}^2}{p_{A_2} \theta_Z^2} \Rightarrow \theta_Z = \frac{\theta_{ZA}}{(K_{адс} p_{A_2})^{1/2}}$$

$$\theta_Z + \theta_{ZA} = 1$$

$$\frac{\theta_{ZA}}{(K_{адс} p_{A_2})^{1/2}} + \theta_{ZA} = 1$$

$$\theta_{ZA} = \frac{(K_{адс} p_{A_2})^{1/2}}{1 + (K_{адс} p_{A_2})^{1/2}}$$



# За пределами изотермы Ленгмюра

- Многослойная адсорбция

- изотерма БЭТ

$$\frac{V}{V_{\text{МОНО}}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]}, z = p/p^*$$

$$c = \exp[(\Delta_{\text{дес}} H^{\circ} - \Delta_{\text{исп}} H^{\circ})/RT]$$

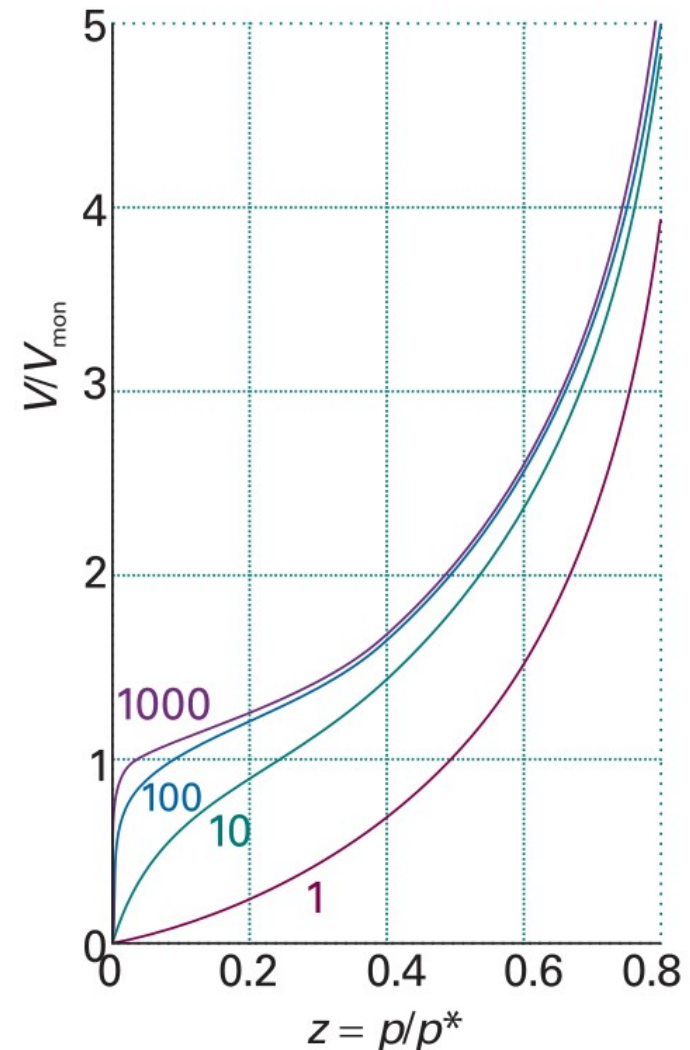
- Неоднородная поверхность

- Изотерма Темкина

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p)$$

- Изотерма Фрейндлиха

$$\theta = c_1 p^{1/c_2}$$



# Адсорбция нескольких газов



$$\theta_Z + \theta_{ZA} + \theta_{ZB} = 1$$

$$\theta_Z(1 + K_A p_A + K_B p_B) = 1$$

$$\theta_Z = \frac{1}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_{ZA} = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_{ZB} = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

В общем случае

$$\theta_Z + \sum_J \theta_{ZJ} = 1$$

$$\theta_Z(1 + \sum_J K_J p_J) = 1$$

$$\theta_{ZI} = \frac{K_I p_I}{1 + \sum_J K_J p_J}$$



# Гетерогенный катализ

## изомеризация



Слабая адсорбция и А, и Р

Сильная адсорбция А, слабая – Р

Сильная адсорбция Р

$$r = k \theta_{ZA} = \frac{k K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_P p_P}$$

$$r = \frac{k K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_P p_P} \approx k K_A p_A$$

$$r = \frac{k K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_P p_P} \approx k$$

$$r = \frac{k K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_P p_P} \approx \frac{k K_A p_A}{K_P p_P}$$

# Гетерогенный катализ

## бимолекулярная реакция

### Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда

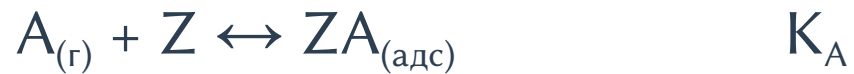


$$r = k \theta_{ZA} \theta_{ZB} = \frac{k K_A p_A K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B + K_P p_P}$$

# Гетерогенный катализ

## бимолекулярная реакция

### Механизм Или-Ридила



$$r = k \theta_{ZA} p_B = \frac{k K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A + K_P p_P}$$

# Пример 1

Определите энтальпию адсорбции окиси азота на фториде бария, если для адсорбции  $4 \text{ см}^3$  газа при  $233 \text{ К}$  необходимо создать давление  $40.7 \text{ Торр}$ , а при  $273 \text{ К}$  -  $206.5 \text{ Торр}$ .

# Пример 1

Определите энтальпию адсорбции окиси азота на фториде бария, если для адсорбции 4 см<sup>3</sup> газа при 233 К необходимо создать давление 40.7 Торр, а при 273 К - 206.5 Торр.

$$\frac{k(T_1) p_1}{1+k(T_1) p_1} = \frac{k(T_2) p_2}{1+k(T_2) p_2} \Rightarrow k(T_1) p_1 + k(T_1) p_1 k(T_2) p_2 = k(T_2) p_2 + k(T_2) p_2 k(T_1) p_1$$

$$k(T_1) p_1 = k(T_2) p_2 \Rightarrow \frac{k(T_2)}{K(T_1)} = \frac{p_1}{p_2}$$

$$\ln \frac{k(T_2)}{K(T_1)} = \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta_{\text{адс}} H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta_{\text{адс}} H = -21.5 \text{ кДж/моль}$$

## Пример 2

Предположим, что окисление CO на платине происходит следующим образом. На первом шаге устанавливается быстрое равновесие:



Выведите выражение для скорости реакции как функцию парциальных давлений компонентов.

## Пример 2

Предположим, что окисление CO на платине происходит следующим образом. На первом шаге устанавливается быстрое равновесие:



Выведите выражение для скорости реакции как функцию парциальных давлений компонентов.

$$r = k_2 \theta(\text{CO}_2)$$

$$\frac{\theta(\text{CO}_2)}{\theta(\text{CO}) \theta(\text{O}_2)^{1/2}} = \frac{k_1}{k_{-1}} \Rightarrow \theta(\text{CO}_2) = \frac{k_1}{k_{-1}} \theta(\text{CO}) \theta(\text{O}_2)^{1/2}$$

$$r = k_2 \theta(\text{CO}_2) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \theta(\text{CO}) \theta(\text{O}_2)^{1/2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{K_{\text{адс}}(\text{CO}) p(\text{CO}) K_{\text{адс}}^{1/2}(\text{O}_2) p^{1/2}(\text{O}_2)}{[1 + K_{\text{адс}}(\text{CO}) p(\text{CO}) + K_{\text{адс}}(\text{O}_2) p(\text{O}_2)]^{3/2}}$$