

Дәріс №11

*Сабақтың тақырыбы: Ленгмюр
адсорбциясының _____ мономо-
лекулярлық теориясы.*

БАЗ-ды оқу барысында америкалық химик әрі физик **Ирвинг Ленгмюр** адсорбциялық қабаттың ерекше құрылу идеясын математикалық түрде анықтады. Ол қанықпаған қабатты екі өлшемді газ түрінде қарастырды. БАЗ концентрациясы ұлғайғанда екі өлшемді газдың концентрацияларына ұқсас процесс жүреді. Молекулалар Ленгмюр екі өлшемді сұйықтық деп қарастырған екі өлшемді пленка түзеді. Егер БАЗ концентрациясы шектеусіз өссе, онда адсорбциялық қабаттың қаныққан сәті пайда болады. Бұл жағдайда адсорбция шегіне жетеді. Бұл теория моноқабат теориясы немесе **мономолекулярлы қабат теориясы** деп аталады.



*1) Әр түрлі табиғатта
болатын адсорбциондық
орталықтар дискретті
болады.*

*2) Адсорбция
кезінде
адсорбцияланған
бір орталыққа
бір молекула
сәйкес келеді.*

*Теорияның
негізгі
қазидалары:*

*4) Адсорбция
процесі
динамикалық
тепе-теңдікте
десорбция
процесімен бірге
жүреді.*

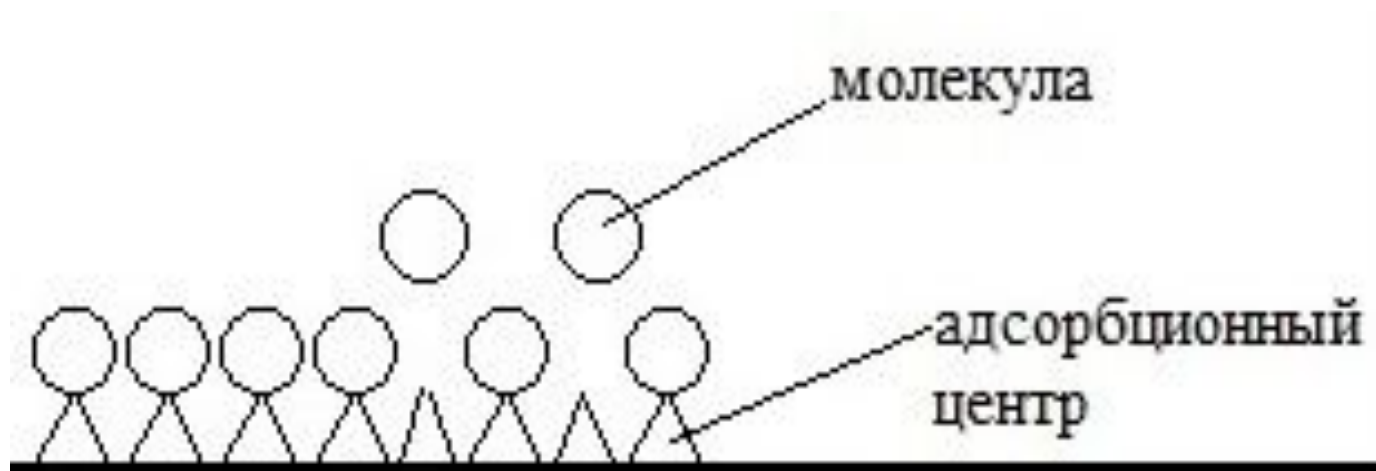
*3) Адсорбциялық
орталықтар
эквивалентті және бір-
біріне тәуелсіз.*

Бірінші қағидадан көрініп тұрғандай адсорбцияланған молекулалар адсорбцияланған орталықтармен тығыз байланысты.

Екінші қағидадан адсорбцияланған бір ғана қабат түзілетіндігін көрсеткен Ленгмюрдің мономолекулярлық адсорбциясы деп аталады.

Үшінші қағидадан адсорбцияның дифференциалды жылуы тұрақты және оған әсер еткен күштерді ескермеуге болады.

Төртінші қағидадан адсорбцияланған молекулалар флуктуацияға байланысты орталықтардан шығып, басқа газдық фазаға ауыса алады.

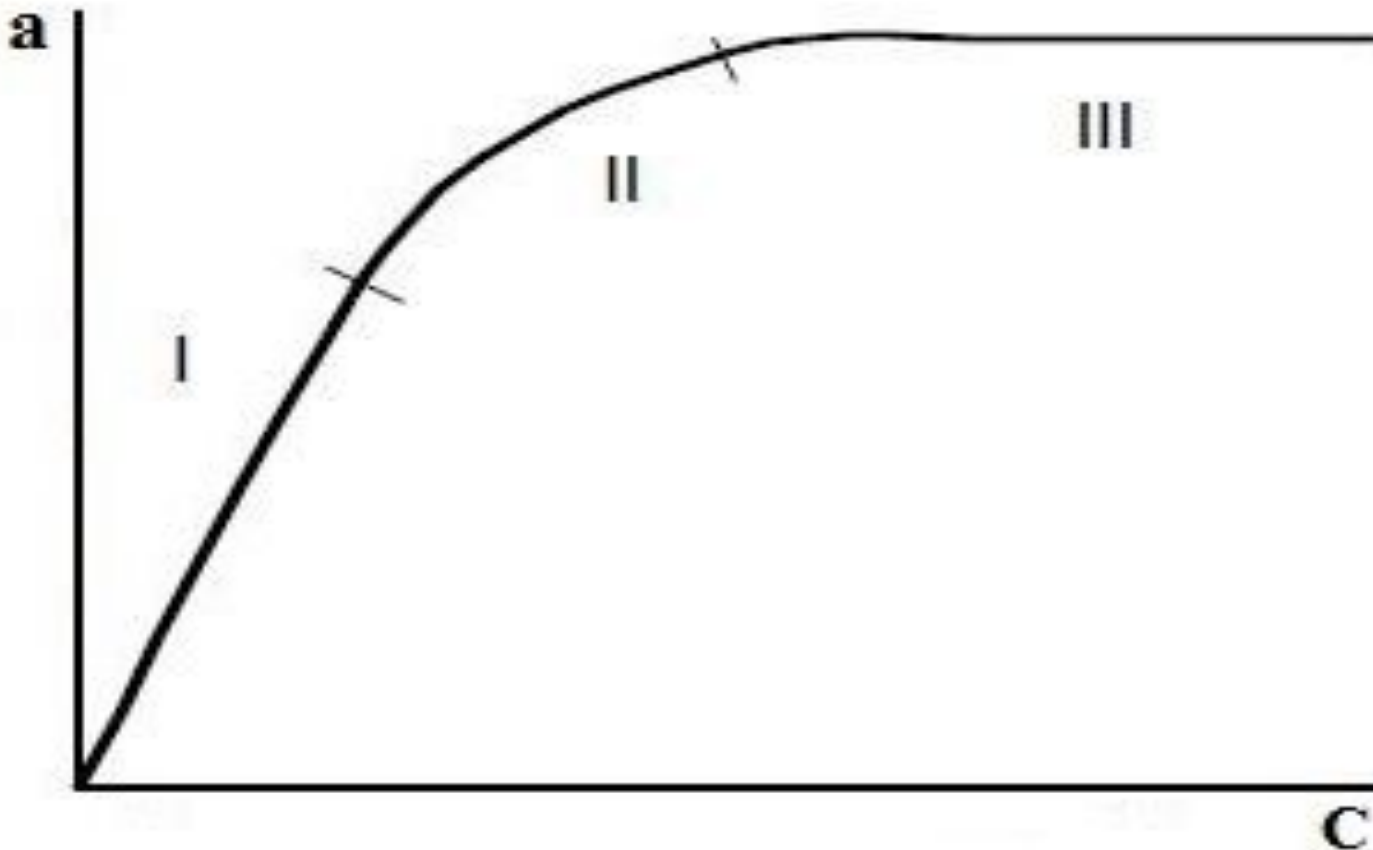


Осы қағидалар негізінде адсорбция изотермасының теңдеуін аламыз.

$$A = A_m \frac{bp}{1+bp} \quad \text{немесе} \quad \theta = \frac{bp}{1+bp}$$

Бұл Ленгмюрдің адсорбция теңдеуі.

Ленгмюр теңдеуі адсорбцияны сипаттайтын екі параметрден тұрады. Олар b адсорбциялық тепе-теңдік константасы және A_m адсорбция шамасы. Ленгмюр адсорбциясының изотермасы келесі суретте көрсетілген.



Ленгмюр адсорбциясының изотермасы

I аймақ - аз қысымда.

$$bp \ll p \quad A = A_m bp$$

Басқаша айтқанда, Ленгмюр теңдеуі аз толтырулар облыстарында Генри теңдеуіне көшеді.

III аймақ - аса үлкен қысымда

$bp \gg p$. $A = A_m$. Яғни, адсорбция шамасы қысымға тәуелсіз болады.

II аймақ- адсорбция Фрейндлих теңдеуіне жақындайды.

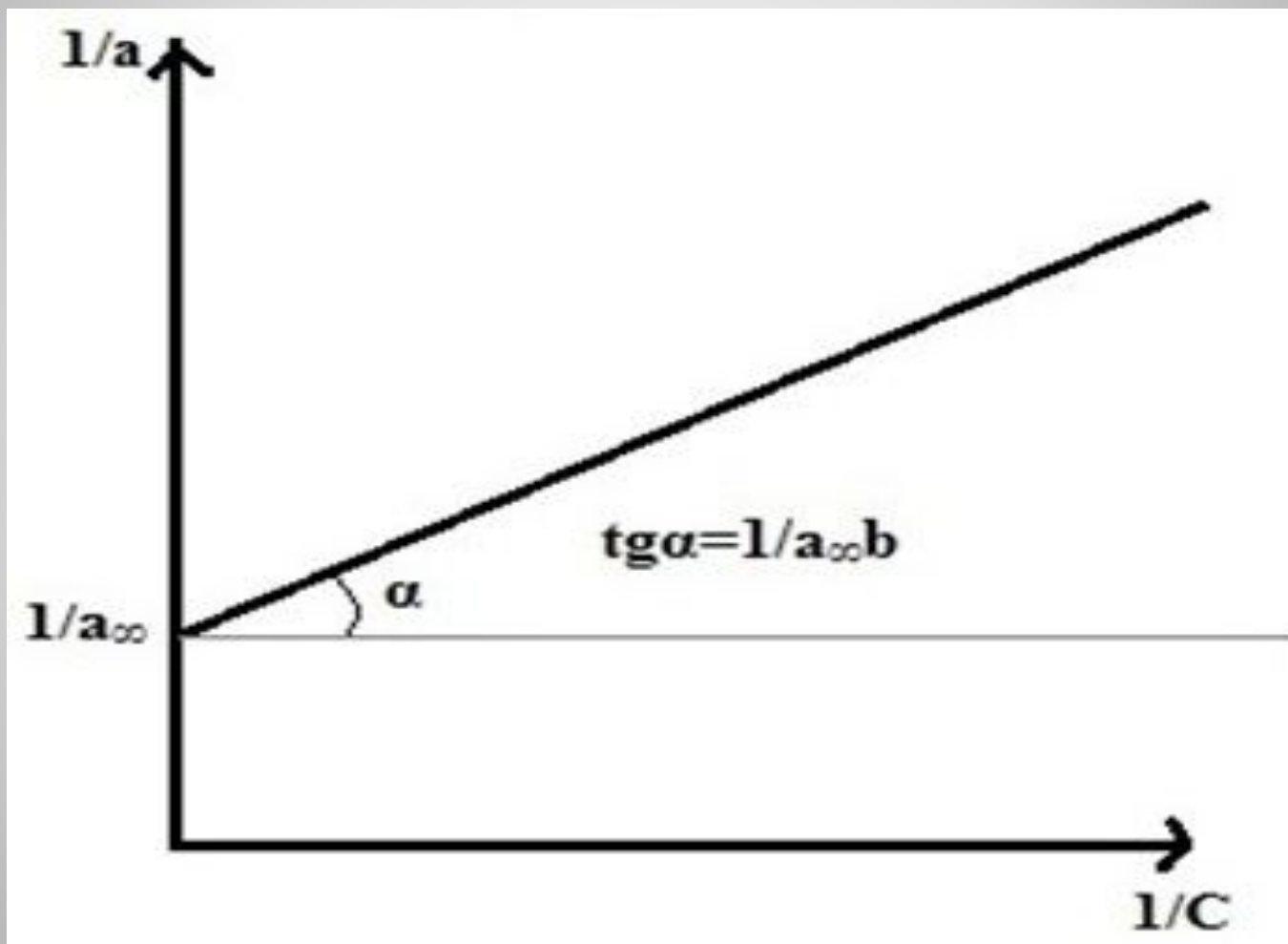
A_m және b параметрлерінің сандық мәндерін табу үшін Ленгмюр теңдеуін мына түрде жазамыз:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_m} + \frac{1}{A_m b} \cdot \frac{1}{p}$$

Онда $[1/A; 1/p]$ координатасында Ленгмюр изотермасы тік сызық болып көрсетіледі. Бұл сызықтың иілу бұрышының тангенсі $1/A_m \cdot b$, ординатадан өтетін қиынды $1/A_m$ -ге тең.

Бұл жағдайда Ленгмюр теңдеуінің сызығы көмегімен адсорбат молекулаларының адсорбенттің толық мономолекулярлы қапталуына сәйкес адсорбцияның A_m шекті шамасын анықтауға болады.

Ленгмюрдің сызықты изотермасы



A_m -ді экспериментальды анықтау, адсорбенттің беттік бөлігін (удельная  поверхность) $S_{уд}$ есептеуге мүмкіндік береді.

$$S_{уд} = A_m \cdot N_A \cdot \omega_0$$

мұндағы ω_0 -аудан шамасы, N_A - Авогадро тұрақтысы

Ереже бойынша адсорбциялық процесте жеке адсорбенттер емес, газды қоспаның адсорбциясы туралы айтылады. Ленгмюр моделінен қоспа үшін адсорбция изотермасының теңдеуін алу оңай. Егер газды қоспа екі компоненттен тұрса, онда адсорбциялық орталықтың бір бөлігінде бірінші компоненттің молекулалары адсорбцияланады, басқа бөлігінде –екінші компоненттің молекулалары адсорбцияланады.

Еркін орталықтар саны ($A_m - A_1 - A_2$) тең.

$$A_1 = A_m \frac{b_1 \cdot p_1}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2};$$

$$A_2 = A_m \frac{b_2 \cdot p_2}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2}$$

Бұл теңдіктерден, бір компоненттің парциалды қысымының ұлғаюы басқа компоненттің адсорбциясын туғызады. Ұлғаю күшті болған сайын тепе-теңдіктің адсорбциялық константасы үлкен болады.