

# Povrchové procesy

## 1. Vazba částic, adsorpce

V kapitole o objemových procesech jsme dospěli k závěru, že kromě pružné srážky molekuly s povrchem pevné látky (např. stěna vakuového systému), kdy se nezmění hybnost a energie, musí existovat i srážka nepružná, při které molekula svoji energii a hybnost mění – a to tak, že ji přizpůsobuje vlastnostem povrchu – tzv. jev **akomodace** (např. molekula předá svoji vyšší energii chladné stěně – zjednodušeně lze říci, že se ochladí).

Taková srážka - interakce - vyžaduje zřejmě delší čas, než je velmi krátká doba pružné srážky. Lze definovat následující časové intervaly při interakci stěny a molekuly:

$t_1$  ... doba, během které molekula předává stěně svůj impuls

$t_2$  ... stěna předává hybnost molekule

$t_1 + t_2 \approx 1 \cdot 10^{-13}$  je přibližně rovno době pružné srážky 2 molekul

Při nepružné srážce pak vstoupí do hry další časový interval :

$\tau_s$  ... doba setrvání molekuly na stěně

a celkem pak bude :

$\tau = t_1 + \tau_s + t_2$  **doba pobytu molekuly na stěně**

Na velikosti  $\tau_s$  jistě záleží, jak velká bude míra akomodace. Dále uvažme - čím delší bude doba pobytu molekuly na stěně, tím více molekul se bude v daném okamžiku na stěně nacházet - tj. povrch stěny se bude pokrývat molekulami plynu - nastane tzv. jev **adsorpce plynu**. Tento jev tedy nastává, když doba pobytu molekuly je větší než doba pružné srážky:  $\tau > t_1 + t_2$

Přitom může dojít k pokrytí povrchu nejen celou jednou vrstvou molekul plynu - **monomolekulární adsorpce** – ale dokonce i více vrstvami - **multimolekulární (vícevrstvá) adsorpce**.

Povrch stěny vakuového systému – obecně povrch jakékoliv pevné látky – není geometrická plocha, ale je tvořen souborem vázaných částic látky (například krystalická mřížka z atomů, molekul, či iontů). Pokud se molekula při dopadu na stěnu neodrazí, ale setrvá na ní – bude na stěnu vázána - způsobují to jistě nějaké přitažlivé síly od těchto povrchových částic.

Tyto síly jsou stejné povahy jako jiné **vazebné síly**, které způsobují, že se částice hmoty, například atomy, spojují do molekul, že vytvářejí krystalické mřížky, nebo jen zůstávají ve vzájemné blízkosti (kapalina). Často se používá v chemii zavedený pojem **vazba částic**.

Nejsilnější jsou **chemické vazby**, typické pro molekuly chemických sloučenin, spojené s přeskupením elektronových obalů vázaných částic a vyznačující se také malým dosahem (malou vzdáleností mezi vázanými atomy, např. 0,3 nm) - nejznámější jsou vazby :

- **kovalentní** (nejsilnější, jejich podstatou je sdílení dvojic elektronů mezi sousedními atomy)
- **iontové** (poněkud slabší, jsou tvořeny elektrostatickými silami mezi opačnými ionty)

Existují také velmi slabé vazby delšího dosahu (0,6 nm), při kterých se elektronové obaly výrazně

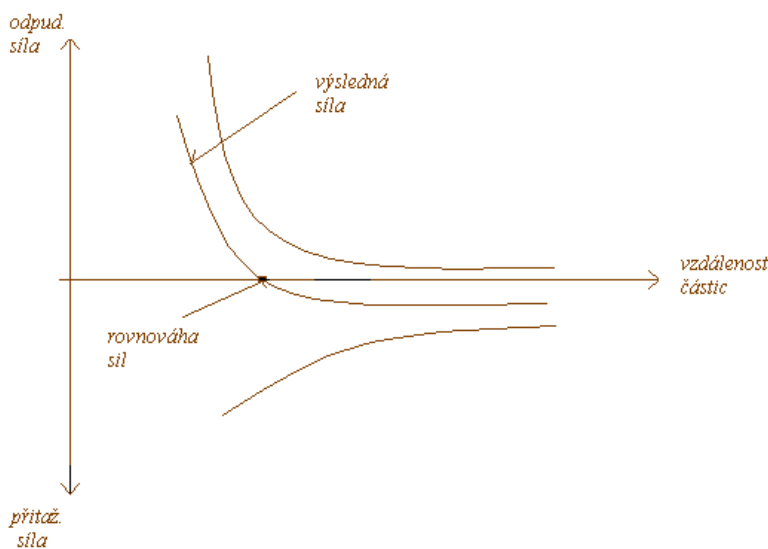
nemění, například vazby :

- **van der Waalsovy** , které vznikají vzájemným působením mezi elektrickými dipóly molekul - rozlišujeme interakci elektrostatickou (dipól–dipól), indukční (dipól – indukovaný dipól) a disperzní (mezi dipóly vzniklými z oscilujících molekul)

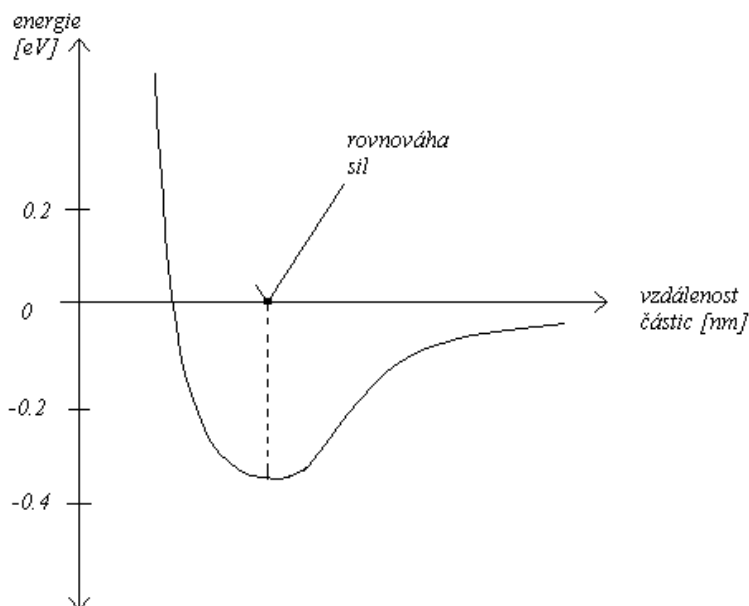
Částice látky v pevném skupenství mohou být vázány ještě dalšími typy vazeb, například:

- **kovová vazba** (typická pro kovy, které se skládají z kationtů rozmístěných v pravidelné prostorové mřížce, valenční elektrony tvoří elektronový plyn.)

Pro všechny vázané soustavy částic, vzniklé v důsledku přitažlivých vazebních sil (například dva atomy sloučené do molekuly) je charakteristické, že v nich kromě přitažlivých sil existují také síly odpudivé, které zajišťují, že vázané částice vzájemně nesplynou, ale zůstávají v konstantní vzdálenosti, ve které jsou obě síly v rovnováze (jejich výslednice je nulová, viz obr.).



Častěji se do grafu vynáší velikost potenciální energie (jedné částice v silovém poli druhé částice).



Připomeňme si definici potenciální energie (první částice v silovém poli druhé částice) – je to práce vykonaná vnější silou při přesunu první částice z nekonečna do daného místa - nebo vykonaná silou pole při přesunu opačném.

Z grafu vidíme, jak při postupném přibližování částic, kdy převládá přitažlivá síla, potenciální energie nejprve klesá a při větším přiblížení, kdy se síla změní na odpudivou, potenciální energie prudce roste

Místo **rovnováhy** obou sil určuje minimum potenciální energie a je to místo **stabilní** polohy první částice – a vzniká tak i stabilní vázaná soustava obou částic.

Hloubka minima, rovná hloubce potenciálové jámy (kladná veličina), se nazývá **vazební energie** soustavy částic (např. molekuly)  $\epsilon_o$  - je to práce spojená s vytvořením soustavy (jako kladná je práci vazební síly z nekonečna do dané polohy) a stejnou kladnou práci bychom my (tj. vnější síla) museli vykonat při eventuálním rozložení soustavy (zpětné vzdálení první částice do nekonečna).

$$\epsilon_o = -W_{pot} = A_{vazeb.sily}$$

Při vytvoření soustavy uvažovaný přesun první částice z nekonečna (nulový potenciál) do minima potenciální energie znamená ale pokles jeho potenciální energie o hodnotu právě  $\epsilon_o$ , který se podle zákona zachování energie přemění na **kinetickou energii** (částice je přitažlivou silou urychlována) – a tuto kinetickou energii převezme vzniklá soustava částic (molekula) a může ji předávat ve stejné formě kinetické energie na další okolní částice ..... to je ale definice tepla.

Tedy při vzniku vázané soustavy z jednotlivých částic vzniká současně (uvolňuje se) **tepelná energie** stejné velikosti jako je vazební energie:

$$Q_{reakce} = \epsilon_o$$

**reakční teplo exotermní (exoenergetické) reakce**

Jestliže speciálně při jevu adsorpce se dopadlé částice plynu budou vázat s částicemi povrchu pevné látky, pak vzniklá tepelná energie se nazývá **adsorpční teplo** a pro jednotkové látkové množství (1 mol) vzniklých vázaných částic na povrchu bude mít velikost :

$$Q = N_A \cdot \epsilon_o$$

**adsorpční teplo**

Reálné hodnoty adsorpčního tepla leží v širokém intervalu:

od  $0.08 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pro kapalně He ..... až po  $980 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pro adsorpci  $\text{O}_2$  na Ti

Například :

- velmi malé hodnoty ..... inertní plyny na různých látkách
- $10 - 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  .....  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  na nekovech
- $40 - 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  .....  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  na technických sorbentech (např. aktivní uhlí)
- $200 - 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  .....  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  na běžných kovech (např. ocel).

Podle velikosti adsorpčního tepla můžeme rozlišovat :

- **fyzikální adsorpce – fysisorpce** .....  $Q < 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ( $\epsilon_0 < 0,3 \text{ eV}$ )

(způsobují ji slabé Van der Waalsovy síly, typická pro inertní a méně reaktivní plyny, podobá se spíše kondenzaci plynu, vytvářejí se multivrstvy, je reverzibilní – vratná – při změnách tlaku a teploty)

- **chemická adsorpce - chemisorpce** .....  $Q > 300 \text{ kJ.mol}^{-1}$

(vytvářejí se chemické vazby molekul reaktivních plynů s částicemi povrchu, vzniká pouze monovrstva, je ireverzibilní – po odčerpání plynu se vytvořená vrstva alespoň zčásti zachová)

V literatuře se také uvádí prostá hranice  $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  mezi fyzikální a chemickou adsorpcí.

## 2. Adsorpční tok částic

Pro popis povrchových reakcí adsorbovaných molekul na pevné látce (stěně) bude jistě nutné znát, kolik molekul dopadá za jednotku času na jednotku plochy povrchu – tzv. **adsorpční tok** molekul plynu. K jeho stanovení použijeme samozřejmě známý částicový dešť :

$$j_{ads} = Z = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad \text{adsorpční tok}$$

Za předpokladu, že všechny molekuly jsou adsorbovány (což obecně neplatí), způsobí adsorpční tok stejně veliký přírůstek povrchové koncentrace za jednotku času, tedy :

$$j_{ads} = \frac{dn_s}{dt}$$

Jak dopadají další molekuly, jejich koncentrace na povrchu roste, ale současně nastává také opačný proces - uvolňování molekul z povrchu. Tento jev se nazývá **desorpce** plynu.

Uvažme : aby se molekula mohla uvolnit ze své vazby – musí mít (získat) energii minimálně velikosti vazební energie nebo větší. Jakým způsobem ji může získat ?

Molekuly plynu konají neuspořádaný pohyb, podobně molekuly kapalin, ale ani částice pevné látky nejsou v klidu – konají alespoň kmitavý pohyb, stejně tak částice povrchu včetně adsorbovaných molekul. Kmitání částic pevné látky však nejsou obyčejné harmonické kmity jednotlivých hmotných bodů, ale jde vlastně o kmitání celé soustavy pružně vázaných částic (definice vlnění), kdy si částice ve vzájemných interakcích předávají impuls a energii.

Stejně jako molekuly plynu mají rychlosti a energie od nuly do nekonečna podle Maxwell-Boltzmannova rozdělení, také kmitající částice mají rychlosti a energie ve stejných intervalech a ve stavu termodynamické rovnováhy je popisuje stejný statistický rozdělovací zákon.

Aby se tedy konkrétní molekula povrchu (adsorbovaná) mohla uvolnit – během svého kmitu (proč nestačí uvažovat jen např. půlkmit ?) - musí mít aktuální kinetickou energii  $\epsilon$  :

$$\epsilon \geq \epsilon_0$$

a musí konat pohyb (kmit) směrem od povrchu (osa  $x$ ) :

$$\frac{1}{2}mv_x^2 \geq \varepsilon_o$$

Jestliže označíme  $x$ -ovou složku rychlosti příslušející minimální potřebné energii jako  $v_{xo}$  :

$$\frac{1}{2}mv_{xo}^2 = \varepsilon_o$$

Pak počet molekul, které opustí za dobu jednoho kmitu jednotkovou plochu dostaneme integrací Maxwell-Boltzmannova rozdělení pro všechny  $x$ -ové složky rychlosti od  $v_{xo}$  do  $\infty$  :

$$\begin{aligned} dn_s &= \int_{v_{xo}}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \text{konst} \cdot e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z = \\ &= \text{konst} \cdot \int_{v_{xo}}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z = \\ &= \dots = C \cdot e^{-\frac{\varepsilon_o}{kT}} = n_s \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \end{aligned}$$

Při posledním kroku jsme použili definice adsorpčního tepla a stanovili jsme integrační konstantu úvahou o hypotetické mezní situaci, kdyby vazební energie byla nulová – pak by se během jednoho kmitu uvolnilo všech  $n_s$  molekul na jednotkové ploše.

Jestliže je frekvence kmitu molekuly  $f_o$ , pak je doba kmitu tj. perioda  $\tau_o$  a můžeme stanovit počet molekul, které opustí jednotku plochy za jednotku času – tedy **desorpční tok** molekul plynu:

$$j_{des} = \frac{dn_s}{\tau_o} = \frac{n_s}{\tau_o} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad \text{desorpční tok}$$

Desorpční tok lze také vtipně odhadnout pomocí doby pobytu molekuly na stěně. Jestliže je v daném čase na jednotce povrchu  $n_s$  molekul a setrvávají na ní po dobu  $\tau$  - tj. během této doby všechny molekuly desorbují z plochy pryč - tedy za jednotku času opouští jednotku povrchu průměrný počet molekul :

$$j_{des} = \frac{n_s}{\tau}$$

Srovnáním obou rovnic a jejich úpravou získáme vztah pro dobu pobytu molekuly na stěně:

$$\tau = \tau_o \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad \text{dobu pobytu molekuly na stěně}$$

Pozn.: Při popisu velkého počtu adsorbovaných molekul, kdy používáme statistické postupy, se pak příslušná veličina správně nazývá **střední doba pobytu** molekul na stěně.

Pro ilustraci vypočítejme číselné hodnoty  $\tau$  pro několik hodnot adsorpčního tepla  $Q$  a teploty  $T$  :

$$(\tau_o \approx 10^{-13} \text{ s})$$

| $Q [kJ.mol^{-1}]$ | $\tau [s]$             |                        |                        |
|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                   | $T = 77 K$             | $T = 293 K$            | $T = 773 K$            |
| 0,1               | $1,169 \cdot 10^{-13}$ | $1,042 \cdot 10^{-13}$ | $1,016 \cdot 10^{-13}$ |
| 1                 | $4,769 \cdot 10^{-13}$ | $1,508 \cdot 10^{-13}$ | $1,168 \cdot 10^{-13}$ |
| 15                | $1,999 \cdot 10^{-3}$  | $4,723 \cdot 10^{-11}$ | $1,032 \cdot 10^{-12}$ |
| 30                | $2,249 \cdot 10^7$     | $2,231 \cdot 10^{-8}$  | $1,065 \cdot 10^{-11}$ |
| 50                | $8,314 \cdot 10^{20}$  | $8,205 \cdot 10^{-5}$  | $2,392 \cdot 10^{-10}$ |
| 100               | $6,913 \cdot 10^{54}$  | $6,732 \cdot 10^4$     | $0,572 \cdot 10^{-6}$  |
| 200               |                        | $4,532 \cdot 10^{22}$  | 3,276                  |
| 300               |                        | $3,051 \cdot 10^{40}$  | $1,87 \cdot 10^7$      |

Jaké praktické důsledky plynou tabulky :

1. při nízkých teplotách jsou doby pobytu dlouhé, molekuly zůstávají na povrchu velmi dlouho .....je to jeden z principů odstraňování molekul z objemu vakuového systému (kryočerpání)
2. při vysokých teplotách jsou doby pobytu velmi krátké, molekuly prakticky nezůstávají na povrchu ..... to je princip přípravy velmi čistých povrchů (tzv. odplyňování)

Pozn.: Úhlové rozdělení rychlostí molekul, opouštějících povrch v důsledku desorpce, je dáno Knudsenovým zákonem, který popisuje pravděpodobnost směru vektoru rychlosti pod úhlem  $\alpha$  od kolmice k povrchu :

$$P(\alpha) = P_o \cdot \cos \alpha$$

*Knudsenův zákon*

Nejpravděpodobnější jsou tedy směry blízké kolmici povrchu ( $\alpha = 0$ ).

### 3. Henryův zákon, stupeň pokrytí povrchu

Pokračujme v úvahách o jevech na povrchu pevné látky :

Když se tedy jako důsledek adsorpčního toku objeví na povrchu vázané molekuly plynu, vznikne i zpětný desorpční tok, který je podle předchozích rovnic přímo úměrný povrchové koncentraci molekul. Na povrch pevné látky ale stále dopadá prakticky konstantní adsorpční tok, tedy povrchová koncentrace molekul se stále zvyšuje a proto roste i desorpční tok ..... až se oba toky vyrovnají – pak nastane rovnovážný stav , kdy se povrchová koncentrace již dále nemění.

Vypočítejme tuto tzv. **rovnovážnou povrchovou koncentraci**  $n_s$  z podmínky rovnováhy adsorpčního a desorpčního toku :

$$j_{ads} = j_{des}$$

Dosadíme :

$$\frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{n_s}{\tau}$$

$$n_s = \frac{1}{4} n \bar{v} \tau.$$

Dosazením za  $n$ ,  $\bar{v}$ ,  $\tau$  dostaneme :

$$n_s = \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \cdot \tau_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot \tau_0 \cdot p \cdot e^{\frac{Q}{RT}}$$

Budeme-li uvažovat adsorpci určitého plynu na určitém povrchu při konstantní teplotě (izotermický děj), pak veličiny  $m$ ,  $\tau_0$ ,  $Q$ ,  $T$  jsou konstanty a vztah pro povrchovou koncentraci se velice zjednoduší:

$$n_s = konst \cdot p \quad \text{Henryův zákon}$$

Rovnice platí za předpokladu, že každá dopadlá molekula je adsorbována a že adsorbované teplo  $Q$  je na povrchu konstantní. To je ovšem splněno jen tehdy, když je množství molekul na povrchu malé:

$$n_s \ll n_{s1}$$

kde:

$$n_{s1} \dots \text{ je koncentrace v monomolekulární vrstvě } (4 \cdot 10^{18} - 2,5 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}).$$

V opačném případě, když je část povrchu zaplněna, předpokládáme adsorpci jen té molekuly, která dopadne na volný povrch (a nechť je na něm adsorpční teplo opět konstantní). Molekula dopadlá na obsazený povrch nechť má adsorpční teplo tak malé, že se prakticky odrazí. V tom případě může vzniknout jen monomolekulární vrstva (častý případ ve vysokém vakuu).

Předpokládáme konkrétně, že z celkového počtu  $n_{s1}$  možných adsorpčních míst v monomolekulární vrstvě je aktuálně  $n_s$  míst obsazeno a tedy  $n_{s1} - n_s$  míst je volných.

Částicový déšť dopadá ovšem všude, ale jeho účinek (adsorpce) nastane pouze na neobsazené části povrchu. Skutečný adsorpční tok tedy bude :

$$j_{ads} = \frac{1}{4} n \bar{v} \cdot \frac{n_{s1} - n_s}{n_{s1}}$$

kde poslední člen můžeme také chápat jako pravděpodobnost adsorpce.

Tento tok musí být při rovnovážném stavu opět roven desorpčnímu toku:

$$j_{des} = \frac{n_s}{\tau}$$

Dostáváme:

$$n_s = \frac{1}{4} n \bar{v} \frac{n_{s1} - n_s}{n_{s1}} \cdot \tau$$

Celou rovnici vynásobíme  $n_{s1}$  a vyjádříme  $n_s$ :

$$n_s = \frac{\frac{1}{4} n \bar{v} n_{s1} \tau}{n_{s1} + \frac{1}{4} n \bar{v} \tau}$$

Nyní zavedeme veličinu :

$$\Theta = \frac{n_s}{n_{s1}}$$

*stupeň pokrytí povrchu*

Dosadíme :

$$\Theta = \frac{n_s}{n_{s1}} = \frac{\frac{1}{4} n \bar{v} \tau}{n_{s1} + \frac{1}{4} n \bar{v} \tau} = \frac{\frac{1}{4} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{\tau}{n_{s1}}}{1 + \frac{1}{4} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \frac{\tau}{n_{s1}}} = \frac{p \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T}} \frac{\tau}{n_{s1}}}{1 + p \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T}} \frac{\tau}{n_{s1}}}$$

Jestliže označíme :

$$K = \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T}} \frac{\tau}{n_{s1}}$$

*Langmuirova adsorpční konstanta*

Pak vznikne jednoduchý vztah :

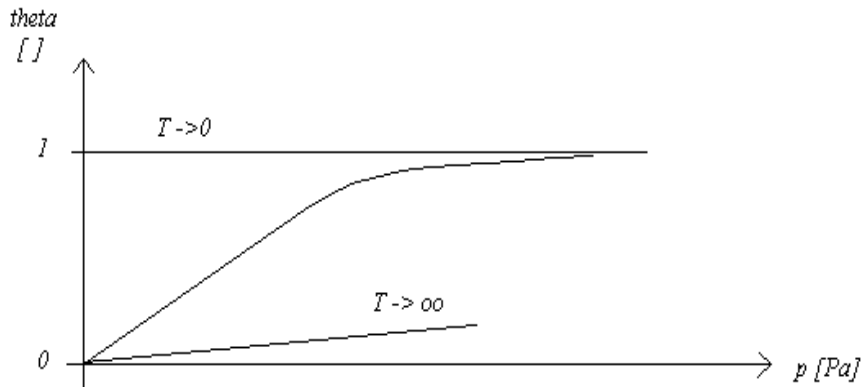
$$\Theta = \frac{pK}{1 + pK}$$

*Langmuirova adsorpční izoterma*

(Irving Langmuir, 1916)



Na grafu závislosti  $\Theta = \Theta(p)$  je dobře vidět :



- pro  $p \rightarrow 0$  je  $\Theta = p.K$  ..... tzn. pokrytí povrchu je úměrné tlaku podle Henryova zákona
- pro  $p$  velké je  $\Theta = 1$  ..... tedy povrch je nasycen, je pokryt monomolekulární vrstvou.

Uvažujme ještě, jak Langmuirova konstanta závisí na teplotě:

1. Pro velmi nízké teploty, tj. pro  $T \rightarrow 0$  je pak  $K \rightarrow \infty$  a tedy  $\Theta \approx 1$  .....povrch je nasycen – a opět je potvrzován princip odstraňování plynu z objemu vakuového systému pomocí adsorpce plynu za nízkých teplot – to využívají tzv. kryovývěvy.
2. Když je teplota vysoká, pak  $K \rightarrow 0$  a  $\Theta \approx pK$  .....to je opět princip odplyňování vakuového systému, nebo obecně princip získávání čistých povrchů – vidíme ale navíc, že kromě zahřívání na vysokou teplotu musíme ve vakuovém systému také **stále udržovat nízký tlak !!**

Langmuirova adsorpční izoterma vyhovuje zejména pro adsorpci za nižších tlaků a pro chemisorpci. V reálných situacích molekuly ovšem adsorbují i do dalších vrstev, zejména při fyzikální adsorpci a za vyšších tlaků.

Ve 30 letech minulého století Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett a Edward Teller zformulovali výrazně komplikovanější teorii vícevrstvé fyzisorpce a sestavili tzv. **adsorpční izotermu BET**.

Langmuirova izoterma i BET izoterma jsou také základem současných přesných analytických metod pro stanovení povrchů pevných látek, rovinných i porézních.