Chemisorption an Metallen / Adsorption

Li, Si, Cl auf Al

Dissoziative Adsorption

Cl_2 auf Metall

in großer Entfernung: Van-der-Waals-WW

bei Annäherung: Rückstreuung

oder

aufspalten in $2 \times Cl$ und dann adsorption an Oberfläche

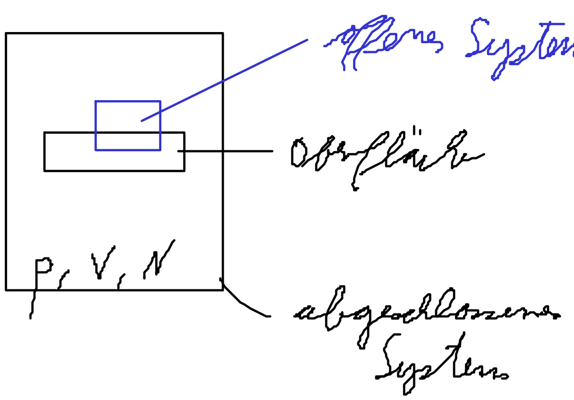
$O_2 \longrightarrow$ Oberfläche, Potential für $O_2 \longrightarrow 2\,O$ wird gesenkt

$\rightarrow$ 2 O adsorbieren auf der Oberfläche

Relaxation der Oberfläche:

Oberflächenatome verschieben sich

$\rightarrow$ adsorbtionsbarriere wird gesenkt



Bekannt: Energie der Zustände

$$Z_G = Z(T, V, \mu)$$

$$Z_G = \sum_{N_i} e^{-\beta (F_i - \mu_i E_i)}$$

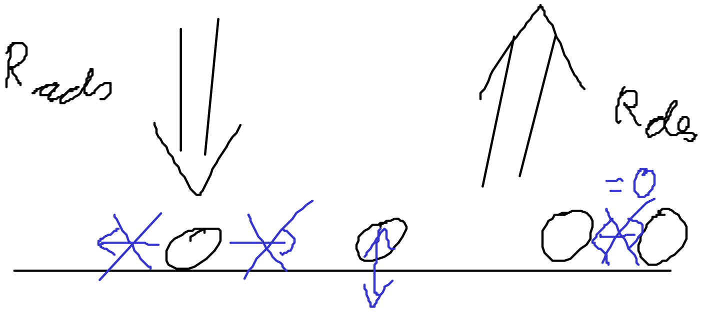
$$W_{N_i} = \frac{1}{Z_G} Z_{N_i} e^{\beta (N_i \mu_i)}$$

F_i freie Energie

μ_i chem. Potential

E_i Energie des Zustands i

$$\mathcal{F} = f(Z)$$



R_{ads} Adsorptionsrate

R_{de} Desorptionsrate

Adsorptionsisotherme $\Theta(p_A)$

- keine Wechselwirkung untereinander
- keine Diffusion
- nur Adsorption, nur eine Lage
  alle Plätze identisch

N Adsorptionsplätze

N_a Zahl der belegten Plätze

$$C_N^{N_a} = \frac{N!}{N_a!(N-N_a)!}$$

Permutationen von N_a Teilchen auf N Plätzen

Energie $E = N_a \, \varepsilon_a$

kanonische Zustandssumme $Z_{N_a} = C_N^{N_a} \, e^{\beta(N_a \varepsilon_a)}$

$$Z_G = \sum_{N_a=0}^{N} Z_{N_a} \, e^{\beta(N_a \mu_a)} = \sum_{N_a=0}^{N} C_N^{N_a} \, e^{\beta(\varepsilon_a+\mu_a)N_a}$$

$$Z_G = \left[1 + e^{\beta(\varepsilon_a+\mu_a)}\right]^N$$

$$p(N_a) = \frac{1}{Z_G} Z_{N_a} \, e^{\beta N_a \mu_a}$$

$$\langle N_a \rangle = \sum_0^N N_a \, p(N_a) = kT \frac{\partial}{\partial \mu_a} \ln(Z_G)$$

$$\ln(Z_G) = \ln\left(1 + e^{\beta(\varepsilon_a + \mu_a)}\right)^N$$

$$= N \ln\left(1 + e^{\beta(\varepsilon_a + \mu_a)}\right)$$

$$\langle N_a \rangle = kTN \frac{\partial}{\partial \mu_a} \ln\left(1 + e^{\beta(\varepsilon_a + \mu_a)}\right)$$

$$\boxed{\beta = \frac{1}{kT}}$$

$$\Theta = \frac{\langle N_a \rangle}{N} = \frac{e^{\beta(\varepsilon_a + \mu_a)}}{1 + e^{\beta(\varepsilon_a + \mu_a)}}$$

$$\Theta(p) = ? \qquad \Rightarrow \mu(T, p)$$

Druck

$$Z_{tr} = \frac{V_a}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \qquad Z_a = \frac{Z^{N_a}}{N_a!}$$

$$\mu = -kT\left(\frac{\partial}{\partial N_a} \ln Z_a\right) = -kT \frac{\partial}{\partial N_a} \ln\left(\frac{Z^{N_a}}{N!}\right)\Bigg|_{N_a, T}$$

??

$$= -kT \frac{\partial}{\partial N_a} \left[N_a \ln Z - \ln N!\right]$$

Stirling

$$\mu_a = -kT\left[\frac{\partial}{\partial N_a} (N_a \ln Z - N_a \ln N_a - N_a)\right]$$

$$\ln(N_a!) = N_a \ln N_a - N_a$$

$$= -kT\left(\ln Z - \ln N_a + \underbrace{\frac{N_a}{N_a}}_{1} - 1\right) = -kT \ln \frac{Z}{N_a}$$

$$Z = \frac{V_A}{h^3}(2\pi k m T)^{3/2} \qquad p_a V_a = N_a k T$$

$$\mu = kT \ln\left(\frac{p_A}{kT}\left[\frac{h^2}{2\pi m kT}\right]^{3/2}\right)$$

$$\Theta = \frac{\langle N_a \rangle}{N} = \frac{\exp(\beta(\varepsilon_a + \mu_a))}{1 + \exp(\beta(\varepsilon_a + \mu_a))}$$

$$\rightsquigarrow \quad \Theta = \frac{p_a}{p_a + p_0(T)}$$

$$p_0(T) = \left(\frac{2\pi k m T}{h^2}\right)^{3/2} kT e^{-\beta \varepsilon_a}$$

im Gleichgewicht $R_{ads}(T) = R_{des}(T)$

$R_{ads} \propto (1-\Theta)\, p_a$ (unbesetzte Plätze)

$R_{des} \propto \Theta$ (besetzte Plätze)

$$\Rightarrow p_a(1-\Theta) = c\,\Theta$$

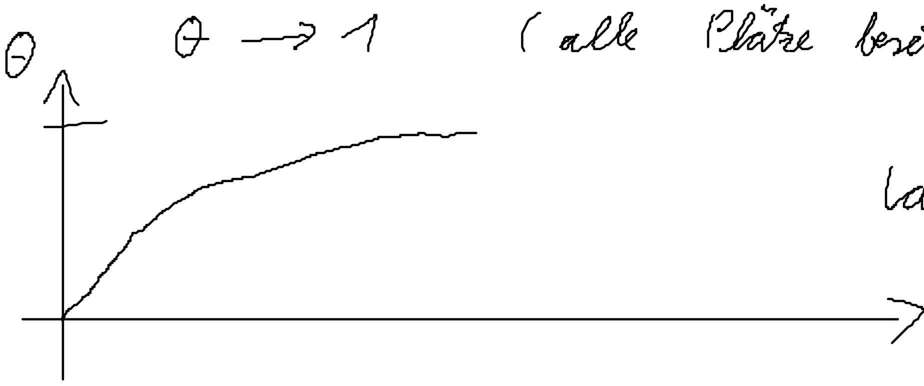
$$\Rightarrow p_a = p_a \Theta + c\,\Theta$$

$$\Theta = \frac{p_a}{p_a + c} = \frac{p_a}{p_a + p_0(T)}$$

$$\Rightarrow c = p_0 = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} kT e^{-\beta \varepsilon_a} \left(= \frac{R_{des}}{\Theta}\right)$$

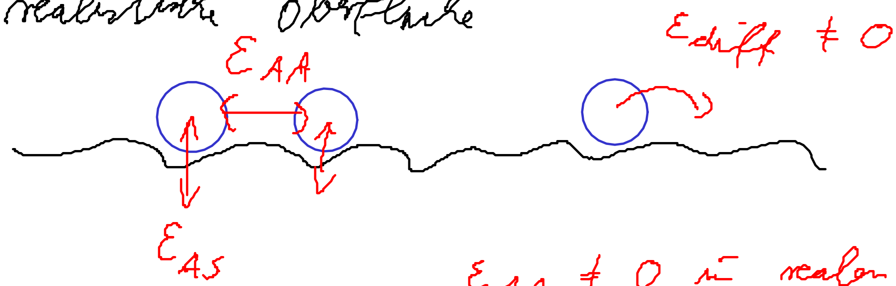
für $p_a \gg p_0$

$\Theta \to 1$ (alle Plätze besetzt)



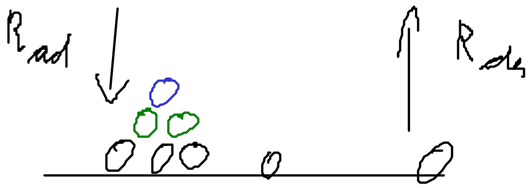
Langmuir-Isotherme

realistische Oberfläche



$\varepsilon_{AA} \neq 0$ in realen Systemen

BET - Isotherm (Brunauer - Emmett - Teller)



$\varepsilon_a \gg \varepsilon_m$

≈ Kondensationswärme

Physisorbtion

erst eine Monolage bauen

dann höhere Lagen

- $\varepsilon_{diff} = 0$ keine Diffusion!
- ε_{AA} keine WW zwischen Atomen auf der Oberfläche

Zahl der Teilchen $n(t)$ in erster Lage n_a und höher n_m

$$Z_G = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \, e^{\beta(n \mu_a)} \qquad Z_n = Z_1 \cdot Z^{n-1}$$

$$Z_1 = e^{\beta(\varepsilon_a)} \qquad Z = e^{\beta(\varepsilon_m)}$$

erste Lage

höher liegende Plätze

$$Z_G = \left(1 + e^{\beta(\mu_a)}\right) Z_1 \sum_{n=0}^{\infty} Z^n e^{\beta(n \mu_a)}$$

$$= \left(1 + e^{\beta \mu_a}\right) Z_1 \frac{1}{1 - Z e^{\beta \mu_a}}$$

$$= \frac{1 - (Z - Z_1)\exp(\beta \mu_a)}{1 - Z \exp(\beta \mu_a)}$$

$$\theta = \frac{1}{Z_G} \sum_{n=0}^{\infty} n \, Z_n \, e^{\beta n \mu_a}$$