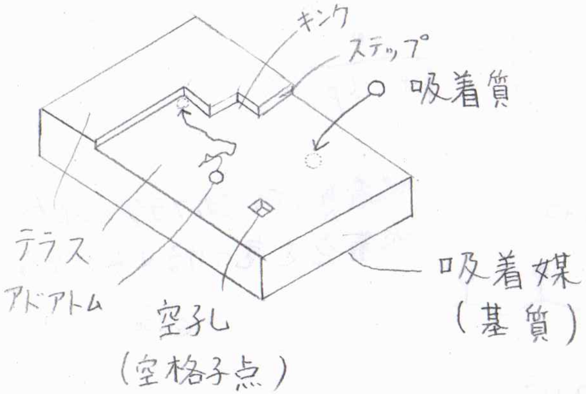
吸着等温式

☆ 固体表面で起こる化学現象

- 溶解　　・不均一触媒反応
- 酸化還元反応　・表面析出
- 蒸着　　・エッチング　　など

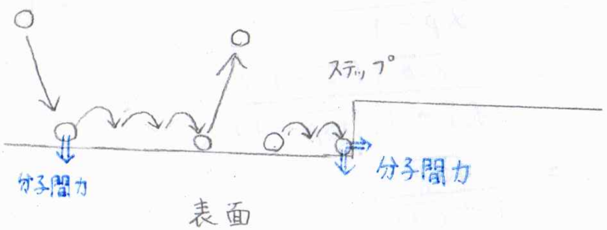
気相中、液相中の反応に比べて、素過程が多い

☆ 表面の成長



観察方法
- 電子顕微鏡
  - 走査型(SEM)
  - 透過型(TEM)
- 走査プローブ顕微鏡
- 原子間力顕微鏡

テラス上で吸着質は分子間力を受けながら移動し、キンクやステップで捕捉されると、表面が成長する



新しくできた表面は、速やかに次の分子に覆われる

一般的に、化学吸着は発熱過程になる

自発的な変化 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ (定温、定圧)

吸着により並進の自由度が減少するため、$\Delta S < 0$

$\Delta H < T\Delta S < 0$　発熱過程

吸着媒1分子あたりの衝突頻度 Z (吸着質は理想気体)

$$Z = \frac{A}{N} \times Z_W$$

$$Z_W = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

$$= Z_0 \frac{(P/\mathrm{Pa})}{\sqrt{(T/\mathrm{K})[M/(\mathrm{g\,mol^{-1}})]}}$$

$$Z_0 = \sqrt{\frac{1000 N_A}{2\pi k_B}}\ \mathrm{Pa}\,(\mathrm{K\,kg\,mol^{-1}})^{-\frac{1}{2}}$$

$$= 2.63 \times 10^{24}\ \mathrm{m^{-2}\,s^{-1}}$$

A：吸着媒の表面積
N：吸着媒表面にある分子数
Z_W：衝突流束
P：圧力
m：吸着質の質量
k_B：ボルツマン定数
T：絶対温度
M：吸着質のモル質量
N_A：アボガドロ数

☆ 物理吸着と化学吸着

○物理吸着
- 吸着質と吸着媒の間にファンデルワールス相互作用がはたらく。
- 長距離力だが、吸着の際に放出されるエネルギーは、凝縮エンタルピーと同程度($> -20\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)と比較的弱い吸着様式である。
- 吸着質が吸着媒表面を跳ね回り、次第にエネルギーを失い、最終的に吸着する過程を、適応という。

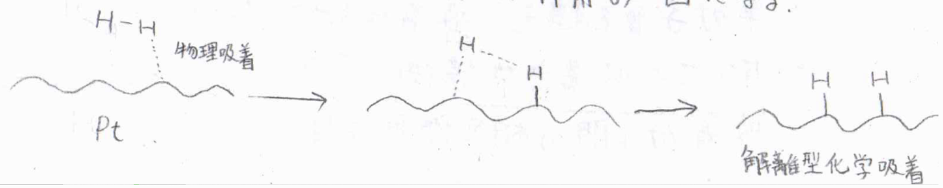
○ 化学吸着

・吸着質と吸着媒の間に化学結合(多くは共有結合)が形成される。

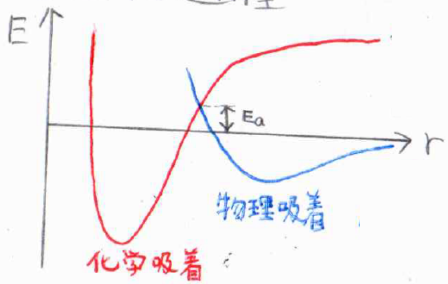
・表面から最も近い吸着質の原子までの距離が短く、吸着エンタルピー -500 から $-200\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$ 程度と比較的強い。

・吸着質は配位数が最大になる場所に吸着しやすい

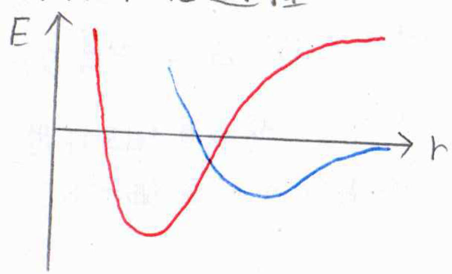
・原子価が満たされていない活性な原子が表面にあることで、吸着した分子が分解されることがある → 触媒作用の一因になる。



活性化過程



非活性化過程



☆ 被覆率と吸着等温式

$$\text{被覆率}\ \theta = \frac{\text{占められた吸着点の数}}{\text{吸着点の総数}} = \frac{V}{V_\infty}$$

V_∞：完全な単分子層被覆に相当する吸着質の体積

V：吸着した吸着質の体積

・θ が大きいとき、吸着点が少ないため、吸着は起こりにくい
また一般的に、吸着質分子間の相互作用により、吸着エンタルピーは θ に依存する。

・ある設定温度における θ の圧力変化を表したものを吸着等温式という。

○ ラングミュアの等温式

仮定

・単分子層を超える吸着は起こらない

・すべての吸着点は等価である

・吸着分子間の相互作用はない

・解離を伴わない吸着

$$A(\text{気体}) + M(\text{表面}) \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} AM(\text{表面})$$

A：吸着質
M：吸着媒

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a\, p\, N_{sites}(1-\theta) - k_d N_{sites}\theta$$

p：圧力
N_{sites}：吸着点の総数

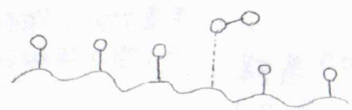
$\frac{d\theta}{dt}=0$ を θ について解くと

$$k_a p - (k_a p + k_d)\theta = 0$$

$$\theta = \frac{k_a p}{k_a p + k_d}$$

$\alpha = k_a/k_d$ とすると、$\theta = \dfrac{\alpha p}{1+\alpha p}$

・解離を伴う吸着



吸着質のすべてのフラグメントが吸着点を見つける必要がある

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p\{N_{sites}(1-\theta)\}^2 - k_d(N_{sites}\theta)^2 = 0$$

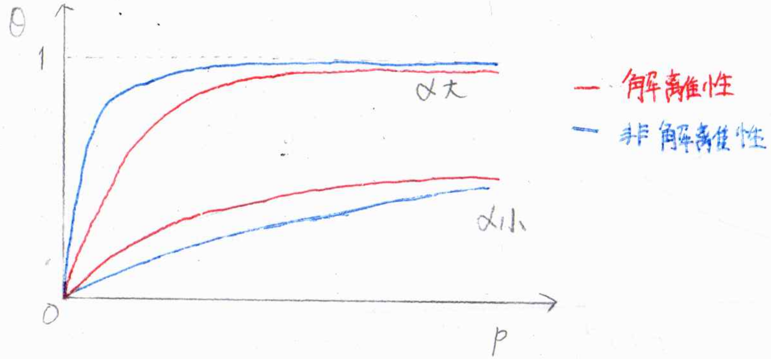
$$(\alpha p - 1)\theta^2 - 2\alpha p + \alpha p = 0$$

$$\theta = \frac{\alpha p - \sqrt{\alpha p}}{\alpha p - 1}$$

$\frac{\alpha p + \sqrt{\alpha p}}{\alpha p - 1} > 1$ 不適

$$= \frac{\sqrt{\alpha p}\,(\sqrt{\alpha p} - 1)}{(\sqrt{\alpha p} + 1)(\sqrt{\alpha p} - 1)}$$

$$= \frac{\sqrt{\alpha p}}{1 + \sqrt{\alpha p}}$$



平衡定数 $K = \dfrac{p^{\ominus}\theta_{1,eq}}{p\theta_{0,eq}}$ $p^{\ominus}$:標準圧力

$$= \frac{k_a}{k_d}p^{\ominus}$$

$$= \alpha p^{\ominus}$$

標準吸着ギブズエネルギー $\Delta_{ad}G^{\ominus}$

$$\Delta_{ad}G^{\ominus} = -RT\ln K$$

$$= -RT\ln(\alpha p^{\ominus})$$

R:気体定数
T:絶対温度

標準吸着エンタルピー $\Delta_{ad}H^{\ominus}$

ギブズ-ヘルムホルツの式より

$$\left[\frac{\partial(\Delta_{ad}G^{\ominus}/T)}{\partial T}\right]_\theta = -R\left[\frac{\partial\ln(\alpha p^{\ominus})}{\partial T}\right]_\theta$$

$$= -\frac{\Delta_{ad}H^{\ominus}}{T^2}$$

$$\Delta_{ad}H^{\ominus} = RT^2\left[\frac{\partial\ln(\alpha p^{\ominus})}{\partial T}\right]_\theta$$

現実には、$\Delta_{ad}H^{\ominus}$はθによって変化しうる.

・吸着質-吸着質相互作用

・吸着点が非等価であること

○BET (Brunauer-Emett-Teller) の等温式

多分子層吸着を考える

単分子層で覆われた吸着点の分率 θ_1

二重層で覆われた吸着点の分率 θ_2

⋮

吸着した分子の個数N、吸着点の総数N_{sites}とすると、

$$N = N_{sites}(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \cdots)$$

・第1層について

吸着速度:$N_{sites}k_{a,0}\,p\theta_0$ θ_0:空の吸着点の分率

脱着速度:$N_{sites}k_{d,0}\,\theta_1$

平衡状態では、$k_{a,0}\,p\theta_0 = k_{d,0}\,\theta_1$

$$\theta_1 = \alpha_0 p\theta_0$$

$$\alpha_0 = k_{a,0}/k_{d,0}$$

・第2層について

吸着速度:$N_{sites}k_{a,1}\,p\theta_1$

脱着速度:$N_{sites}k_{d,1}\,\theta_2$

平衡状態では $\alpha_1 = k_{a,1}/k_{d,1}$として、$\theta_2 = \alpha_1 p\theta_1$

$\theta_1 = \alpha_0 p\theta_0$を代入すると、$\theta_2 = \alpha_0\alpha_1 p^2\theta_0$

被覆層への吸着・脱着の速度定数がすべて等しいと仮定すると、

$$\theta_3 = \alpha_0\alpha_1^2 p^3\theta_0$$

$$\theta_4 = \alpha_0\alpha_1^3 p^4\theta_0$$

⋮

$$\theta_n = \alpha_0\alpha_1^{n-1}p^n\theta_0$$

$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \cdots = 1$ より

$$\theta_0 + \alpha_0 p \theta_0 + \alpha_0 \alpha_1 p^2 \theta_0 + \cdots = \theta_0 + \alpha_0 p \theta_0 (1 + \alpha_1 p + \alpha_1^2 p^2 + \cdots)$$

$$= \left(1 + \frac{\alpha_0 p}{1 - \alpha_1 p}\right) \theta_0$$

$$= 1$$

$$\theta_0 = \frac{1 - \alpha_1 p}{1 - (\alpha_1 - \alpha_0) p}$$

同様に、

$$N = N_{sites} (\alpha_0 p \theta_0 + 2 \alpha_0 \alpha_1 p^2 \theta_0 + 3 \alpha_0 \alpha_1^2 p^3 \theta_0 + \cdots)$$

$$= N_{sites} \alpha_0 p \theta_0 (1 + 2 \alpha_1 p + 3 \alpha_1^2 p^2 + \cdots)$$

$$= \frac{N_{sites} \alpha_0 p}{(1 - \alpha_1 p)^2} \frac{1 - \alpha_1 p}{1 - (\alpha_1 - \alpha_0) p}$$

$$= \frac{N_{sites} \alpha_0 p}{(1 - \alpha_1 p)\{1 - (\alpha_1 - \alpha_0) p\}}$$

単分子層被膜に相当する自由気体の体積 V_{mon} として

$$\frac{N}{N_{sites}} = \frac{V}{V_{mon}}$$

被覆層からの吸着・脱着速度は、単純な気化と等しい

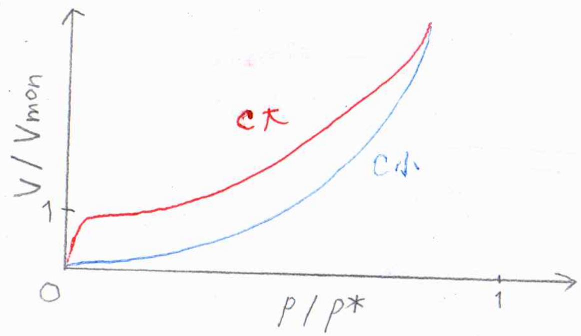
飽和蒸気圧 p^* として、 $k_{a,1} p^* = k_{d,1}$

$$\alpha_1 = k_{a,1} / k_{d,1} = 1 / p^*$$

$z = p/p^*$, $c = \alpha_0 / \alpha_1 = \alpha_0 p^*$ とすると

$$\frac{V}{V_{mon}} = \frac{\alpha_0 p}{(1 - p/p^*)\{1 - (1 - \alpha_0/\alpha_1) p/p^*\}}$$

$$= \frac{cz}{(1 - z)\{1 - (1 - c) z\}}$$ BETの等温式



$c \gg 1$ のとき、

$$1 - (1 - c) z \approx cz$$

$$\frac{V}{V_{mon}} \approx \frac{1}{1 - z}$$

平衡定数について考えると、

$$\alpha_0 p^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_{ad} G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_{des} G^\ominus}{RT}\right)$$ 基質への吸着・脱着

$$\alpha_1 p^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_{con} G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta_{vap} G^\ominus}{RT}\right)$$ 気化・凝縮

$$c = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} = \frac{\exp(\Delta_{des} H^\ominus / RT) \times \exp(-\Delta_{des} S^\ominus / R)}{\exp(\Delta_{vap} H^\ominus / RT) \times \exp(-\Delta_{vap} S^\ominus / R)}$$

$\Delta_{des} S^\ominus$ と $\Delta_{vap} S^\ominus$ が等しいと仮定すると、

$$c = \exp\left(\frac{\Delta_{des} H^\ominus - \Delta_{vap} H^\ominus}{RT}\right)$$

○テムキンの等温式

$$\theta = a \ln(bp)$$ a, b: 定数

○フロイントリッヒの等温式

$$\theta = a p^{1/b}$$

「ほぼ経験的だが、限られた圧力範囲では、合うことも多い