

Адсорбція на неоднорідних поверхнях

Константа рівноваги адсорбції

$$K = e^{-\frac{\Delta_{\text{adc}} G^{\boxtimes}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_{\text{adc}} S^{\boxtimes}}{R}} e^{-\frac{\Delta_{\text{adc}} H^{\boxtimes}}{RT}} = b e^{\frac{q_{\text{adc}}}{RT}}$$

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{adc}} H^{\boxtimes}}{RT^2}$$

$$K = \frac{\theta}{p(1-\theta)} \quad \ln K = \ln \frac{\theta}{p(1-\theta)} = -\ln p + \ln \frac{\theta}{(1-\theta)}$$

Рівняння ізостери адсорбції:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_{\theta} = -\frac{\Delta_{\text{adc}} H^{\boxtimes}}{RT^2} = \frac{q_{\theta}}{RT^2}$$

Ізостерична теплота адсорбції

Адсорбція на рівномірно-неоднорідній поверхні

$$q_{\theta} = q_0 - C\theta$$

q_0 – теплота адсорбції на місцях з максимальною адсорбційною здатністю за $\theta \rightarrow 0$

$$C = q_0 - q_1$$

q_1 – теплота адсорбції за $\theta \rightarrow 1$ за майже повністю заповненого моношару на місцях з мінімальною адсорбційною здатністю

Адсорбція на рівномірно-неоднорідній поверхні

$$K = e^{-\frac{\Delta_{adc}G^\ddagger}{RT}} = e^{-\frac{\Delta_{adc}S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta_{adc}H^\ddagger}{RT}} = b e^{\frac{q_{adc}}{RT}}$$

$$q_\theta = q_0 - C\theta$$

$$K_\theta = b e^{\frac{q_{adc}}{RT}} = b e^{\frac{q_0}{RT}} e^{-\frac{C\theta}{RT}} = K_0 e^{-f\theta} \quad f = \frac{C}{RT}$$

Для хемосорбції азоту на залізі

$q_0 = 170$ кДж/моль, $q_1 = 84$ кДж/моль

При 300 К $f = 18$

Адсорбція на рівномірно-неоднорідній поверхні

$$a = a_m \frac{Kp}{1 + Kp} \quad \theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Якщо для кожної окремої i -тої ділянки $q_i = \text{const}$:

$$\theta = \sum_i \theta_i = \sum_i \frac{K_i p}{1 + K_i p}$$

Якщо вважати спектр теплот адсорбції квазібезперервним та $K_i = K_\theta$:

$$\theta = \int_0^1 \frac{K_\theta p}{1 + K_\theta p} d\theta$$

Адсорбція на рівномірно-неоднорідній поверхні

$$\theta = \int_0^1 \frac{K_i p}{1 + K_i p} d\theta = \int_0^1 \frac{K_0 p e^{-f\theta}}{1 + K_0 p e^{-f\theta}} d\theta \quad K_\theta = K_0 e^{-f\theta}$$

Робимо заміну: $y = K_0 p e^{-f\theta}$

$$dy = -f K_0 p e^{-f\theta} d\theta \quad K_0 p e^{-f\theta} d\theta = -\frac{1}{f} dy$$

$$\theta = 0 \quad y = K_0 p$$

$$\theta = 1 \quad y = K_0 p e^{-f}$$

$$\int_0^1 \frac{K_0 p e^{-f\theta}}{1 + K_0 p e^{-f\theta}} d\theta = -\frac{1}{f} \int_{K_0 p}^{K_0 p e^{-f}} \frac{dy}{1 + y}$$

Адсорбція на рівномірно-неоднорідній поверхні

$$\int_0^1 \frac{K_0 p e^{-f\theta}}{1 + K_0 p e^{-f\theta}} d\theta = -\frac{1}{f} \int_{K_0 p}^{K_0 p e^{-f}} \frac{dy}{1 + y} =$$

$$\int \frac{dy}{1 + y} = \ln(1 + y)$$

$$K_1 = K_0 e^{-f}$$

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K_0 p}{1 + K_0 p e^{-f}} = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K_0 p}{1 + K_1 p}$$

Квазілогарифмічна ізотерма **Тьомкіна**

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K_0 p}{1 + K_1 p}$$

Квазілогарифмічна ізотерма **Тьомкіна**: часткові випадки

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K_0 p}{1 + K_1 p} \quad K_1 = K_0 e^{-f}$$

$$1) \quad p \rightarrow 0 \quad \theta \rightarrow 0$$

$$2) \quad p \rightarrow \infty \quad K_0 p \gg 1 \quad K_1 p \gg 1$$

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{K_0 p}{K_1 p} = \frac{1}{f} \ln e^f = 1$$

Квазілогарифмічна ізотерма **Тьомкіна**: часткові випадки

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K_0 p}{1 + K_1 p} \quad K_1 = K_0 e^{-f}$$

3) За середніх ступенів заповнення: $K_0 \gg K_1$

$$K_0 p \gg 1 \quad K_1 p \ll 1$$

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(K_0 p)$$

Логарифмічна ізотерма **Тьомкіна**

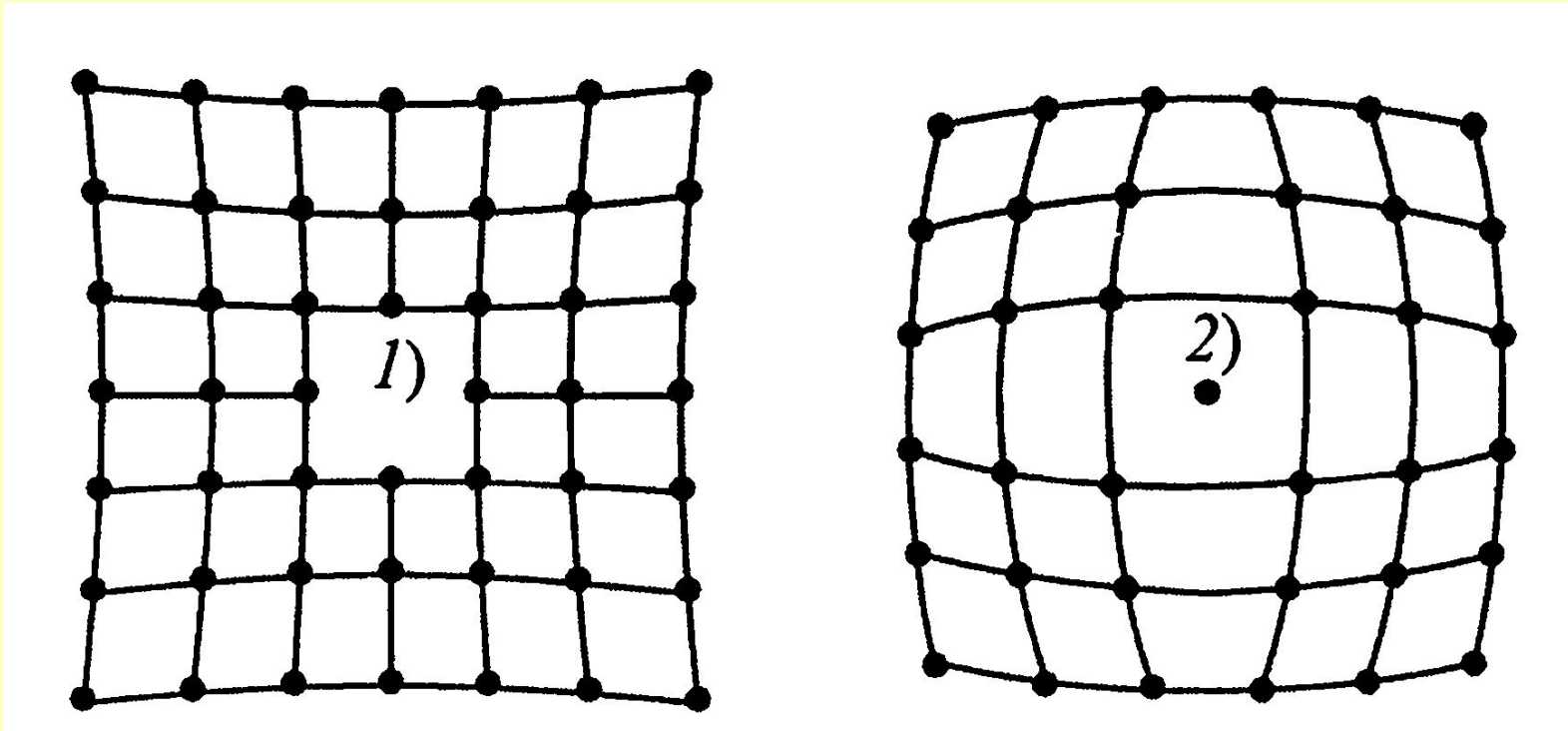
Квазілогарифмічна ізотерма **Тьомкіна**: часткові випадки

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K_0 p}{1 + K_1 p} \qquad K_1 = K_0 e^{-f}$$

4) За відносні низьких тисків: $K_1 p \ll 1$

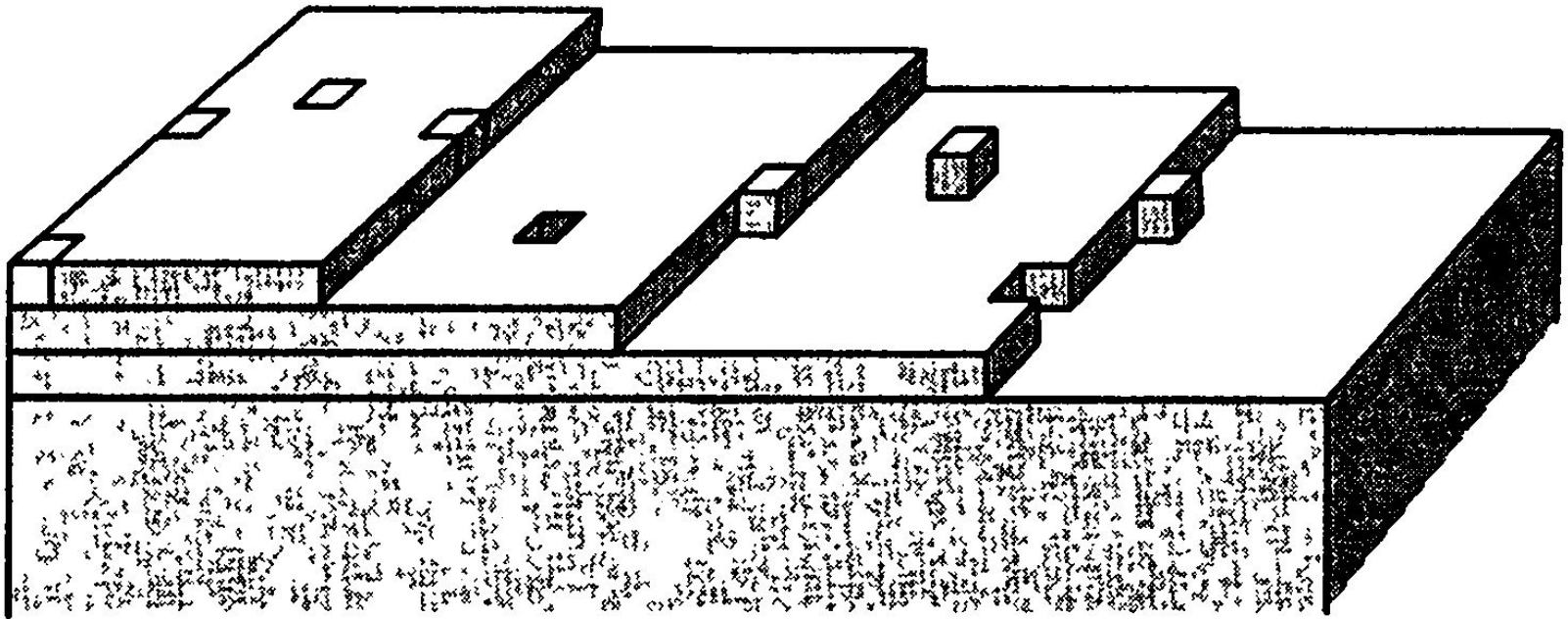
$$\begin{aligned} \theta &= \frac{1}{f} \ln \frac{1 + K_0 p}{1 + K_1 p} \approx \frac{1}{f} \ln(1 + K_0 p) \approx \\ &\approx \frac{K_0}{f} p \qquad \text{(Ізотерма **Генрі**)} \end{aligned}$$

Типи дефектів у твердому тілі



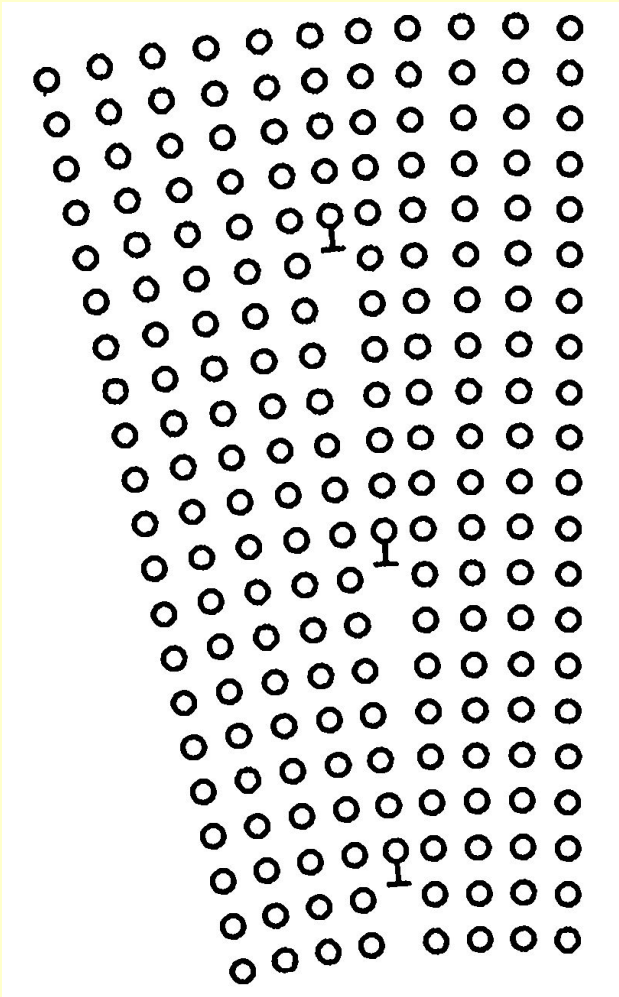
Викривлення ґраток біля вакансії 1 та міжвузлового атома 2

Типи дефектів у твердому тілі

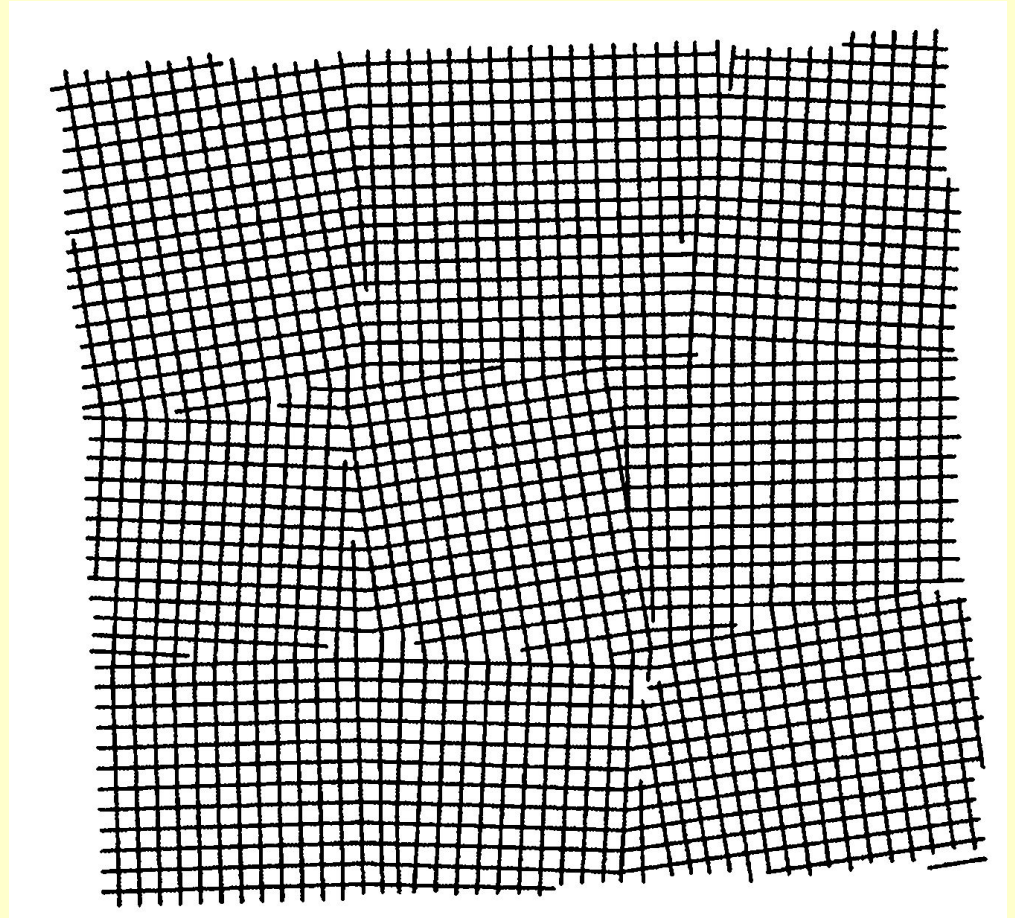


Тераси та сходинок у монокристалах

Типи дефектів у твердому тілі



Крайові дислокації на малокутових межах зерен



Полікристал, складений із когерентно зсунутих ділянок