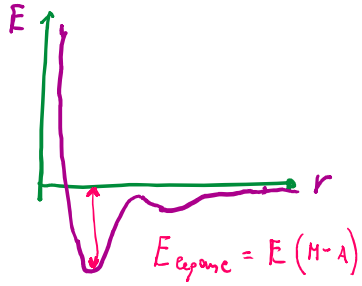
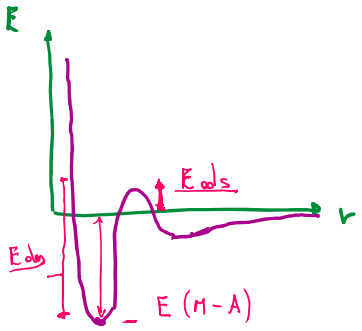


Adsorbimento non attivato

$$E(M-A) = E_{desorb} \simeq q_{ads}\ (0k)$$



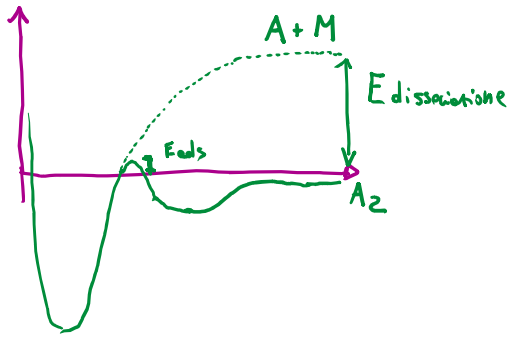
Adsorbimento attivato

$$E(M-A) = E_{des} - E_{ads}$$

$$\simeq q_{ads}$$

Adsorbimento dissociativo

Nell'adsorbimento dissociativo, ad esempio di una molecola A_2, viene rotto il legame tra due atomi, con un costo pari a $E(A-A)$, energia di dissociazione. Se le specie atomiche vengono desorbite come atomi singoli (cioè non si ricombinano):



$$E(M-A) = \frac{1}{2}\left[E_{des} - E_{ads} + E(A-A)\right]$$

E_{des}: energia di desorbimento dell'atomo A

E_{ads}: energia con cui desorbo molecola A_2

... qui le energie che "vedo" dipendono dal fatto che il desorbimento avvenga come 2 A o come A_2...

Da un punto di vista termodinamico, essendo l'adsorbimento energeticamente favorito, si ha:

$$\Delta G < 0$$

ma $\boxed{\Delta G = \Delta H - T\Delta S}$ (entropia)

$S \propto \ln N_c$, N_c numero di configurazioni possibili.

Passando dal fase gassosa a fase adsorbita, N_c diminuisce, sto ordinando il sistema

$$\rightarrow \Delta S_{ads} < 0$$

$$\rightarrow \boxed{\Delta H < 0}$$

L'adsorbimento è una reazione ESOTERMICA

$$H = U + pV$$

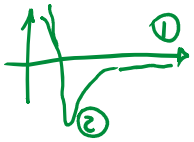
gas ideale

$$H_g = U_g + p_g V_g = U_g + RT \quad (n = 1, 1\,mole)$$

per l'adsorbato V_a è trascurabile

$$H_a = U_a$$

$$(\Delta H)_{ads} = H_a - H_g = \underbrace{U_a - U_g}_{= -q_{ads}} - \underbrace{RT}_{\sim 2.5\,kJ/mol \text{ a } T = RT}$$



$q_{ads} \equiv q_{st}$ calore isosterico di adsorbimento

L'adsorbimento di molecole su una superficie può essere visto come una transizione dalla fase gassosa a quella liquida. In condizioni di equilibrio, avrò uguale numero di molecole che adsorbono - desorbono e la superficie avrà un certo ricoprimento θ costante.

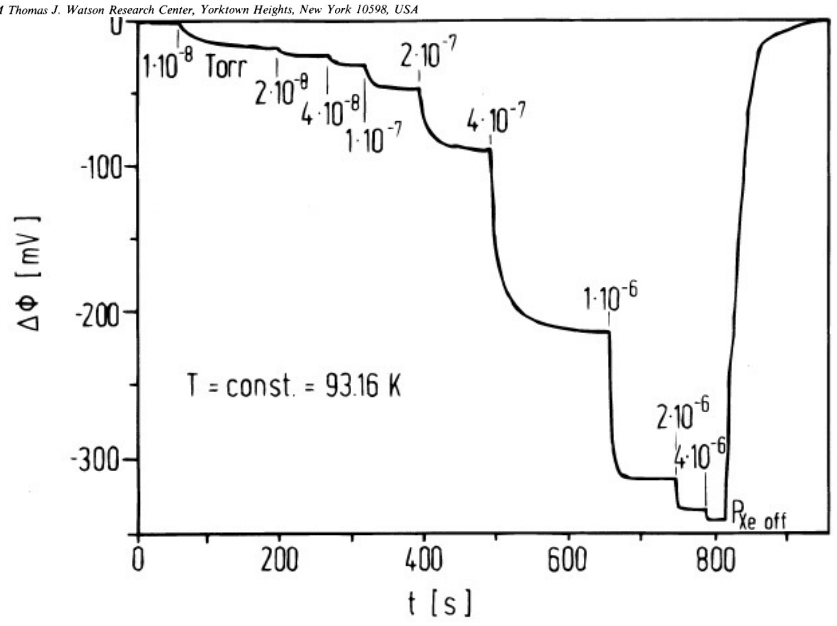
Il calore isosterico (= a ricoprimento costante) è una quantità che in termodinamica è definita dall' EQUAZIONE di CLAUSIUS-CLAPEYRON:

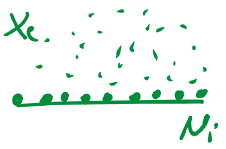
$$q_{st}(\theta) = -R\left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)}\right)_{\theta}$$

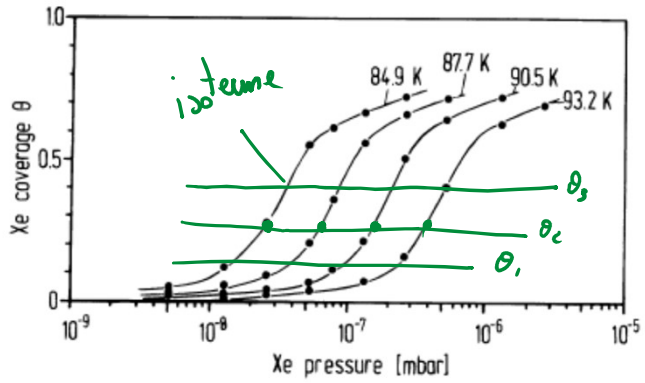
che descrive, in una situazione di equilibrio tra fasi liquida e gassose, la relazione tra p, T.

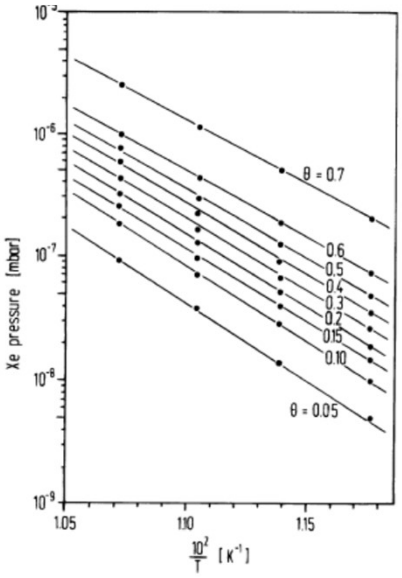
INTERACTION OF INERT GASES WITH A NICKEL (100) SURFACE *
I. Adsorption of xenon

K. CHRISTMANN ** and J.E. DEMUTH
IBM Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York 10598, USA









Misura di q_{st}

Come misuro θ controllo θ

1. Fotoemissione — C

Misuro segnale C1s

$I_{C1s} \propto \theta$

- sorgente fotoni $h\nu$
- analizzatore di e^-

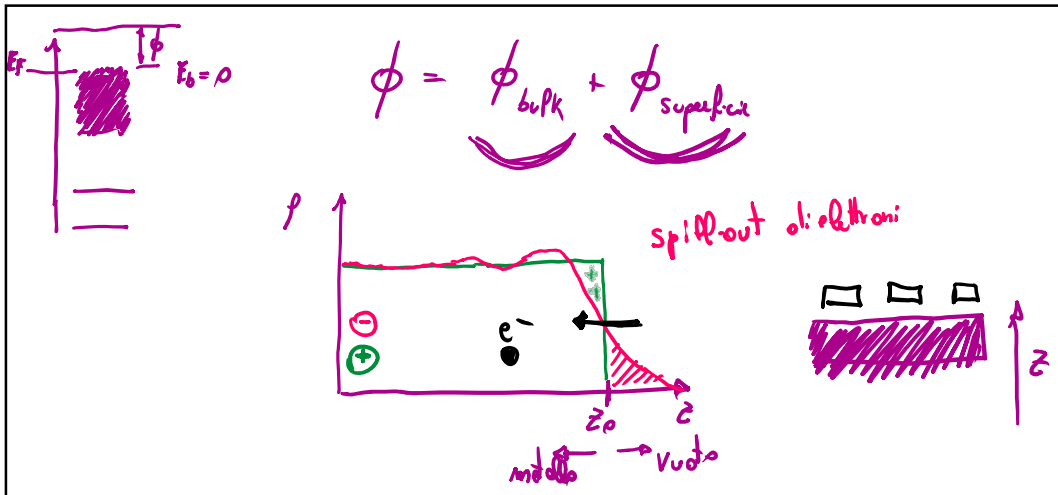
$h\nu \rightarrow e^- \; E_K$

2. θ legato a $\Delta\phi$ — ϕ funzione lavoro

$h\nu \rightarrow e^-$

$h\nu = E_{kin} + E_{bind} + \phi$

ϕ cambio se delle molecole si depositano sulla superficie



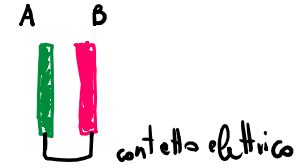
→ Avrò dipolo elettrico in superficie

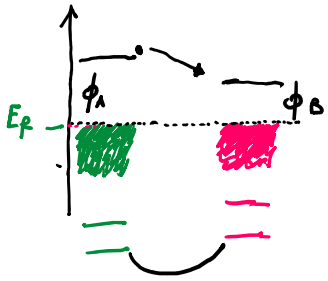
→ per Pauli, se porto molecola con ρ_{ep} in prossimità di una superficie, riduco lo spill-out → riduco ϕ_{sur}

$\Delta\phi$ è legata alla densità di molecole adsorbite

Come si misura la funzione lavoro Φ

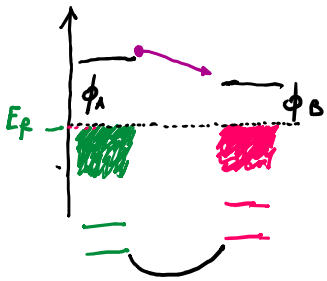
Potenziale di contatto (potenziale Volta)





$\phi_A - \phi_B$ è il potenziale Volta

I metodo: fotoemissione



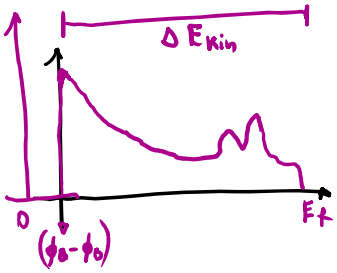
$h\nu \rightarrow e^-, E_K$

- $E_{K\,max}$: e^- che vivevano a E_F

$$E_{K\,max} = h\nu - \phi_A$$

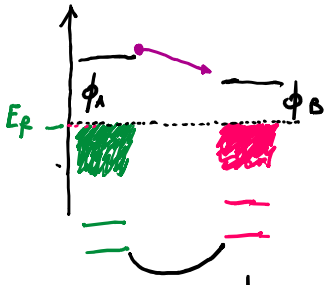
- $E_{K\,min}$: $E_K = 0$

per effetto di urti anelastici



$$E_{Kin}\left(h\nu - \Delta E_K\right) = h\nu - \left(h\nu - \phi_A - 0\right) = \phi_A$$

II metodo : Kelvin probe



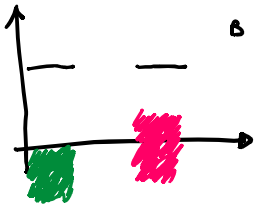
→ è un condensatore

→ metto l'elettrodo in vibrazione

↔ ω

$\Rightarrow I \propto \cos(\omega t)$

applico potenziale opposto



↓

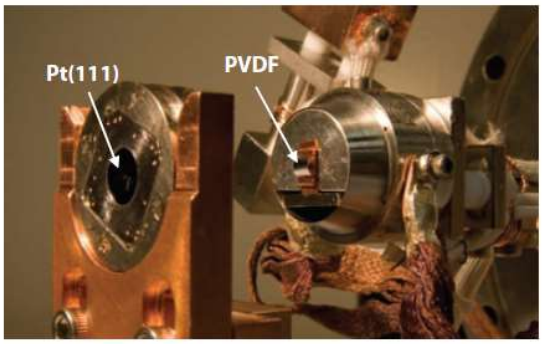
annullo il potenziale Volta

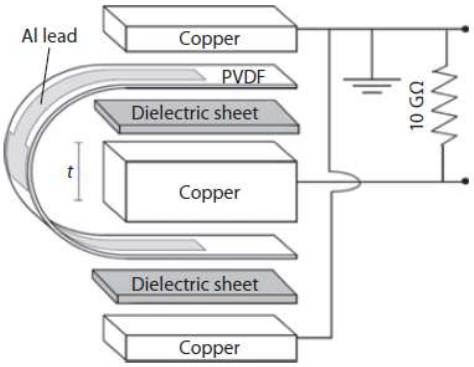
$\Rightarrow I \to 0$

$\Delta V \propto \Delta\phi_{A-B}$

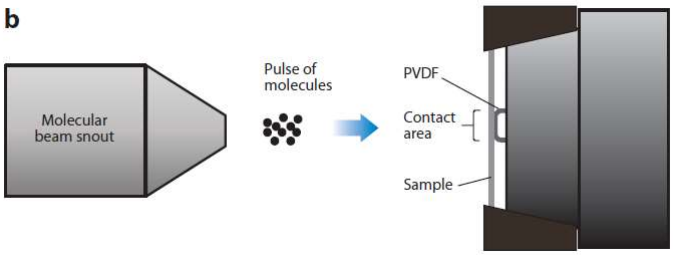
SCAC Simple Crystal Adsorption Calorimetry

PVDF : polimero piroelettrico $\Delta T \to \Delta V$





Crowe and Campbell, Annu. Rev. Anal. Chem. 2011. 4:41–58



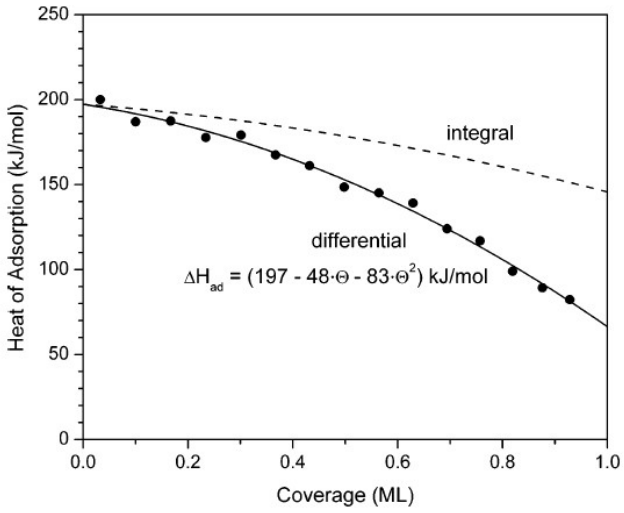
Si ossono cristalli su basi NaCl

Pt → ≈ 50 μm
NaCl

- Calibro la sorgente di molecole in modo da sapere quante molecole arrivano ad ogni pacchetto
- Calibro il mio PVDF, mandando un fascio laser di energia nota per trovare la relazione tra ΔT e ΔV

- Si riesce a determinare: $q_{st} \approx 20\text{-}30$ kJ/mol $\pm$ 2 kJ/mol
  risoluzione in T: 0.15 mK

Benzene su Pt(111)



- perché q_{st} dipende da θ?
  - prima saturo siti più reattivi poi rimangono quelli meno reattivi
  - interazione mol-mol diventa importante a $\theta \to 1$

J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 38, 2004

! adsorbimento / desorbimento

possono essere visti come una reazione

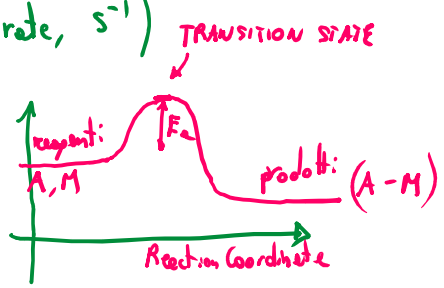
Possono essere descritti dalla equazione (semi empirica) di Arrhenius

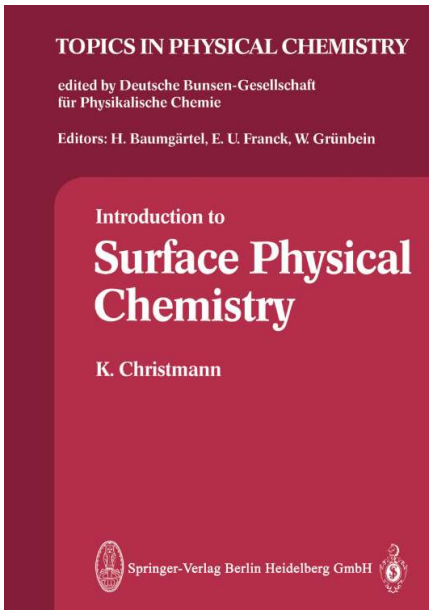
$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

K velocità di reazione, prob. di reazione (rate, s^{-1})

A fattore pre-esponenziale

E_a energia di attivazione





Thermal desorption
Kelvin probe
Misura di fattore pre-esponenziale

coefficiente di sticking s : rapporto tra il $\frac{\#\text{ molecole adsorbite}}{\#\text{ molecole che collidono}}$

$0 \leq s \leq 1$

rate di adsorbimento: mi dice la velocità con cui aumenta σ, ricoprimento di una superficie

$$r_{ad} = s \cdot Z_w = \frac{d\sigma}{dt} \qquad \sigma = \frac{N_{molecole}}{\text{Area sup.}}$$

$$\sigma_0 = \sigma_{MAX}, \quad \frac{\#\text{ molecole max}}{\text{Area}} = \frac{\text{siti di adsorbimento}}{\text{Area}} \qquad \frac{\sigma}{\sigma_0} = \theta \text{ ricoprimento}$$

$0 \leq \theta \leq 1$

Adsorbimento alla Langmuir

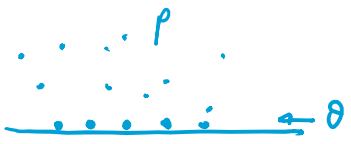
$s \quad r_{ad} = Z_w \cdot s(T_s, \theta) \qquad \theta = \frac{\sigma}{\sigma_0} \qquad \sigma = N_{molecole}/Area$

1. $s = 1$ se il sito è libero
   $s = 0$ " " " è già occupato
2. la particella non viaggia sulla superficie su cui atterra

$$\boxed{s = 1 - \theta}$$

ADSORBIMENTO NON DISSOCIATIVO

$$r_{ad} = \frac{p}{\sqrt{2\pi K_B T}}(1-\theta)$$



ADSORBIMENTO DISSOCIATIVO

$$S = (1-\theta)^2$$

Sia per il caso DISSOCIATIVO che per quello NON-DISSOCIATIVO:

① $s_{iniziale} < 1$ $\quad S = S_0(1-\theta)$ caso non diss

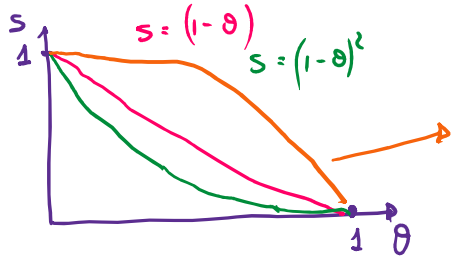
$S = S_0(1-\theta^2)$ " dissociativo

② per barriera di adsorbimento

$S \propto e^{-\frac{\Delta E_{ad}}{RT}}$

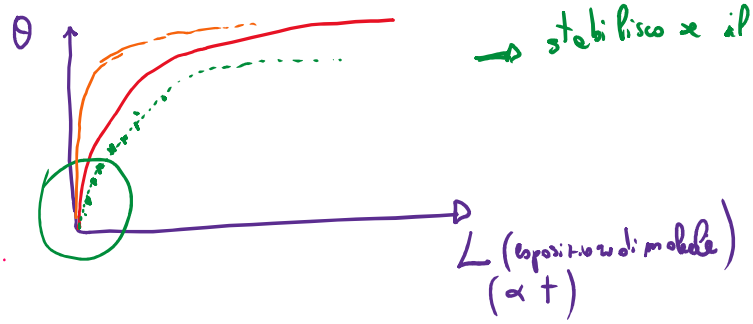
ESEMPIO: non dissociativo

$$r_{ad} = Z_w \cdot S_0(1-\theta)\, e^{-\frac{\Delta E_{ad}}{RT}} \leftarrow \Delta E_{ads} \text{ può essere stimata!}$$

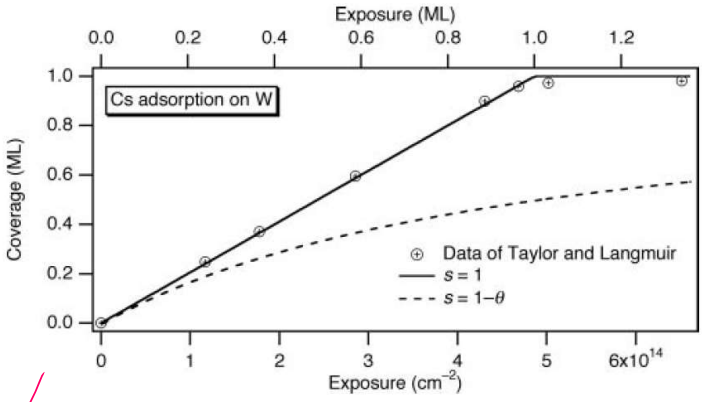


Caso 3:

precursor state mediato da stato precursore | da molecola diffonde sulla superficie.

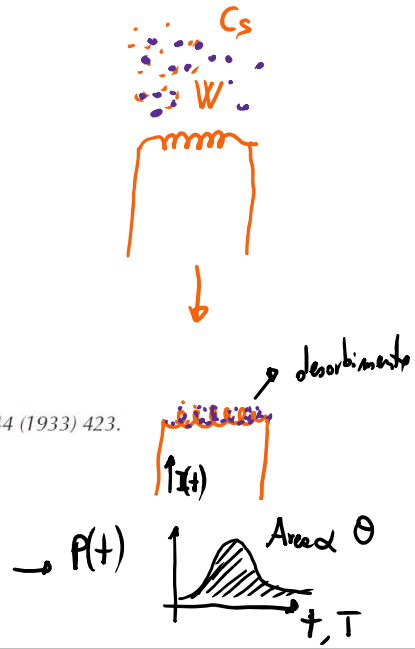


→ stabilisco se l'adsorbimento è o no dissociativo



Sticking of Cs on W. Replotted from the data of J. B. Taylor, I. Langmuir, Phys. Rev., *44 (1933) 423.*

Quindi qui ho un precursor state



IL DESORBIMENTO

Il modo più semplice per descrivere il processo di desorbimento è l'equazione empirica di Frenkel:

Legge di Frenkel (equazione di Frenkel)

ν frequenza di vibrazione

$h\nu = kT \qquad \nu \approx 10^{13}$

ν sono i tentativi che la molecola fa x scappare

$\tau_0 = \frac{1}{\nu}$

probabilità che la molecola desorba: $\frac{1}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$

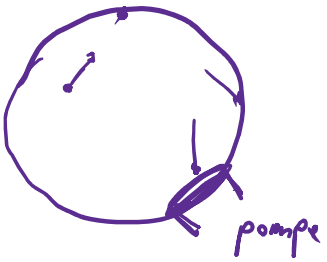
$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E_{des}}{kT}}$

$\approx \nu_n$

Dependence of Stay Time on Binding Energy at Room Temperature

q in kJ mol^{-1}	τ_a
6	1.2×10^{-12} s
15	5×10^{-11} s
40	1.2×10^{-6} s
60	5.5×10^{-3} s
80	15 s
90	15 min
95	2 h
100	8×10^{4} s ~ 1 d
120	2×10^{8} s ~ 10 years
150	7×10^{13} s ~ 20,000 years

H_2O



DESORBIMENTO

Il rate di desorbimento

$$r_{des} \equiv -\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \nu_n \sigma^n e^{-\frac{\Delta E_{des}}{RT_s}}$$

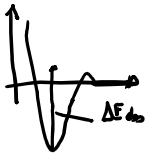
A (Arrhenius)

Legge di Polanyi-Wigner

T_s = Temp. della superficie

ν_n = costante pre-exp

ΔE_{des} = Energia di desorbimento



σ^n n è l'ordine della reazione di desorbimento

$[A] + [B] \rightarrow [C]$

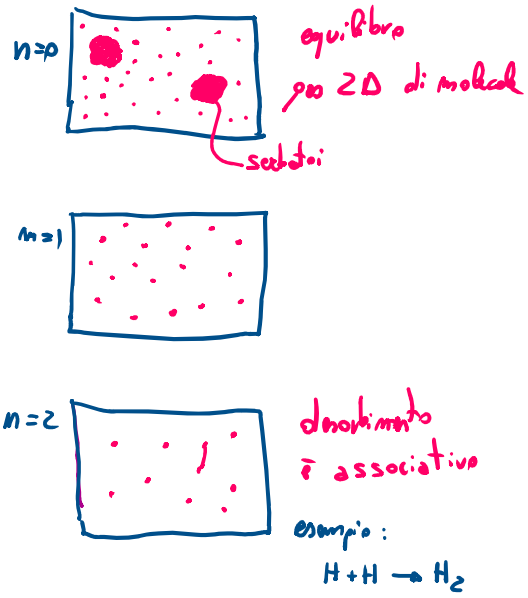
$v = k[A][B]$ ← ordine: 1+1=2 $\quad k = \nu_n e^{-\frac{\Delta E_{des}}{RT}}$

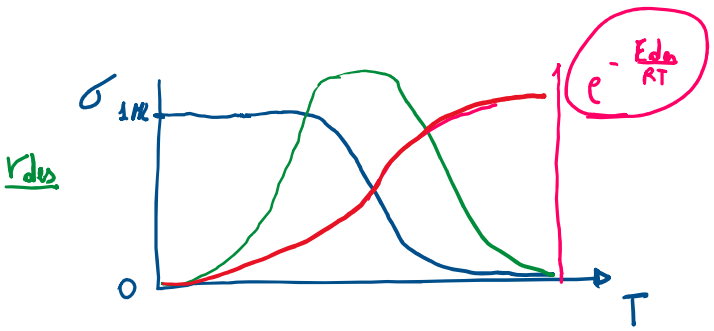
$n=0$ $\quad r_{des} = \nu_0 \, e^{-\frac{E_{des}}{RT}}$

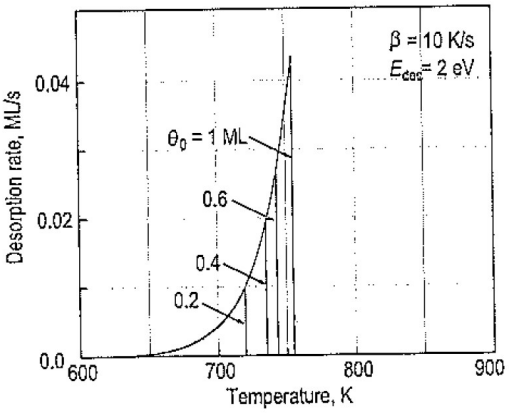
- gas 2D in equilibrio con "serbatoi"
- multilayer

$n=1$ $\quad r_{des} = \nu_1 \cdot \sigma \cdot e^{-\frac{E_{des}}{RT}}$

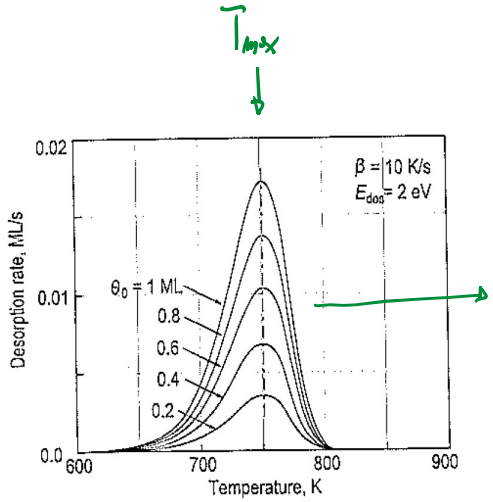
$n=2$ $\quad r_{des} = \nu_2 \, \sigma^2 \, e^{-\frac{E_d}{RT}}$





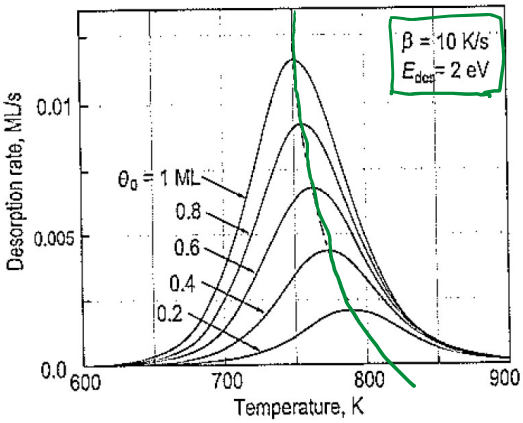


Zero-order (n = 0)



First-order (n = 1)

picchi asimmetrici

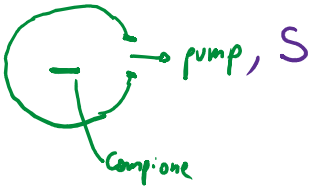


Second-order (n = 2)

~ picchi simmetrici

Cambia T_{max} al variare di θ iniziale

$r_{des} \leftrightarrow p$



desorbimento campione

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A\frac{d\sigma(t)}{dt} - \left(\frac{dN}{dt}\right)_{pump} - \left(\frac{dN}{dt}\right)_{ads\ camera} \approx 0$$

velocità di pompaggio $S = -\left.\frac{dV}{dt}\right|_p \rightarrow S = -\frac{d}{dt}\left(\frac{nRT}{p}\right) = -\frac{RT}{pN_a}\frac{dN}{dt}$

$$\frac{dN}{dt} = -S\frac{pN_a}{RT} = -S\frac{nRTN_a}{RTV} = -\frac{SN}{V}$$

$$\frac{d}{dt}N(t) = -A\frac{d}{dt}\sigma(t) - S\frac{N(t)}{V}$$

$$pV = nRT \quad \overset{!}{=} \frac{N}{N_a}RT \qquad N = PV\frac{N_a}{RT}$$

$$\boxed{\frac{d}{dt}P = -\frac{ART}{N_a V}\frac{d}{dt}\sigma(t) - \frac{SP}{V}}$$

$\tau = \frac{V}{S}$ tempo caratteristico di pompaggio

$$\frac{d}{dt}P = -\frac{ART_{gas}}{N_a V}\frac{d\sigma}{dt} - \frac{P}{\tau}$$

$$\int_0^\infty dt$$

$$P(\infty) - P(0) = 0 = -\frac{ART_g}{N_a V}\left(\underbrace{\sigma(\infty) - \sigma(0)}_{=0}\right) - \frac{1}{\tau}\int P(t)\,dt$$

$$\boxed{\sigma_{iniziale} = \frac{N_A V}{A R T_g \tau}\int_0^\infty P(t)\,dt}$$

$$V\underbrace{\frac{d}{dt}P(t)}_{①} = -\frac{ART}{N_A}\overbrace{\frac{d\sigma}{dt}}^{=r_{ads}} - \underbrace{P(t)\cdot S}_{②}$$

$S >>>$ → il primo termine ① è trascurabile rispetto a ②

$$\Rightarrow \quad \boxed{r_{ads} \propto P(t)}$$

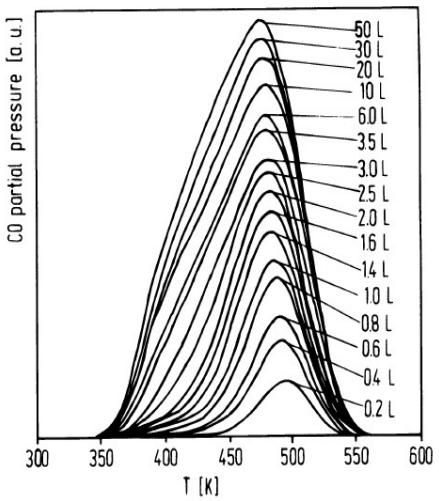


Fig. 4.54. Example for first-order thermal-desorption spectra: CO desorption from a Pd(100) surface. The heating rate β was 14 K/s; CO adsorption was performed at 350 K. The desorption maximum appears, for small coverages, around 490 K and shifts only by ~15 K to lower temperatures as coverage increases, indicating first-order kinetic behavior and (almost) constant activation energy for desorption. After Behm et al. [232].

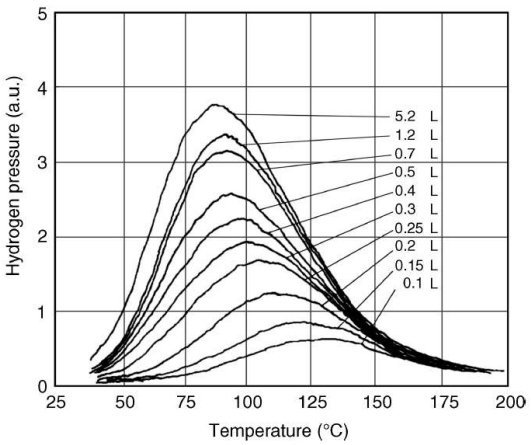
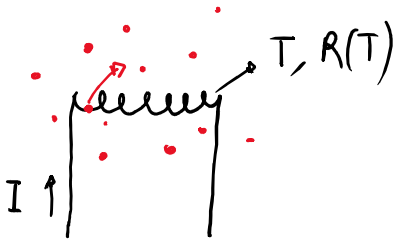


FIGURE 1.5. A series of (second-order) thermal desorption spectra for recombinative desorption of H_2 from an Ni(1 0 0) surface. Parameter is the initial exposure in Langmuir [24].

Pirani

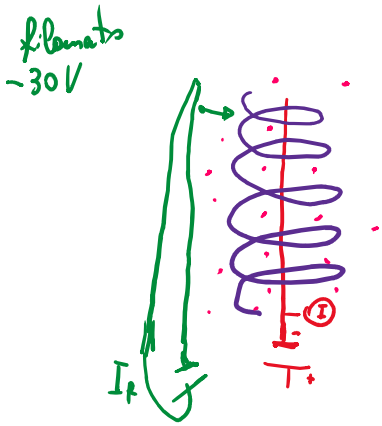


Il degassamento delle molecole raffredda il filamento

→ deve aver molte molecole/s che interagiscono

→ $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ mbar $< P <$ 1000 mbar

Bayard-Alpert



e^- → dal filamento vanno verso la spirale

↓

ionizzano molecole

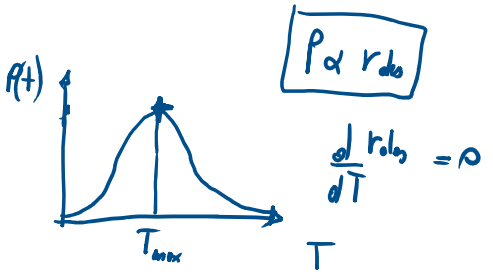
10^{-11} mbar $< P <$ 10^{-5} mbar

Temperature programmed Desorption (TPD)

$T_s = T_0 + \beta t \rightarrow dT = \beta\, dt$

$r_{des} = -\frac{d\theta(t)}{dt} = \nu_n \theta^n e^{-\frac{\Delta E_d}{RT}}$

$$\boxed{\frac{d\theta(t)}{dT} = -\frac{1}{\beta}\nu_n \theta^n e^{-\frac{\Delta E_d}{RT}}}$$



$P \propto r_{des}$

$\frac{d}{dT} r_{des} = 0$

$$\boxed{\frac{d\theta(t)}{dT} = -\frac{1}{\beta}\nu_n \theta^n e^{-\frac{\Delta E_d}{RT}}}$$

$r_{des} = -\frac{d\theta}{dt} = -\beta\frac{d\theta}{dT}$

ν_n cost. rispetto a T

$$0 = \left.\frac{d\, r_{des}}{dT}\right|_{T_{max}} \propto \frac{d}{dT}\left(\nu_n \theta^n e^{-\frac{\Delta E}{RT}}\right) = \nu_n\left(\left(\frac{d\theta^n}{dT}\right)e^{-\frac{\Delta E}{RT}} + \theta^n \frac{\Delta E}{RT^2} e^{-\frac{\Delta E}{RT}}\right)$$

$$0 = \frac{d\theta^n}{dT} + \theta^n \frac{\Delta E}{RT^2}$$

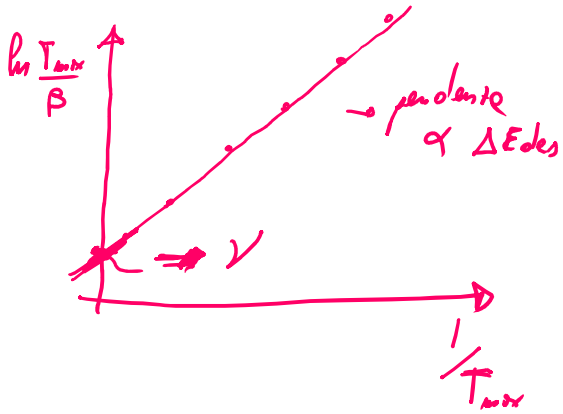
$$= n\theta^{n-1}\frac{d\theta}{dT} + \theta^n \frac{\Delta E}{RT^2} = -\frac{n}{\beta}\nu_n \theta^{n-1} e^{-\frac{\Delta E}{RT}} + \theta^n \frac{\Delta E}{RT^2} = 0$$

$$\frac{\Delta E_{des}}{R T_{max}^2} = \frac{1}{\beta} \nu_n \cdot n\, \theta^{n-1} e^{-\frac{\Delta E_{des}}{RT}}$$

Cosoh = 1

$$\frac{\Delta E_{des}}{K T_{max}^2} = \frac{1}{\beta} \nu_1 e^{-\frac{\Delta E_{des}}{R T_{max}}}$$

$$\ln \frac{T_{max}^2}{\beta} = \frac{\Delta E_{des}}{R T_{max}} + \ln \frac{\Delta E_{des}}{\nu R}$$



Adsorption of CO on Pd(100)

R. J. Behm, K. Christmann,[a] and G. Ertl

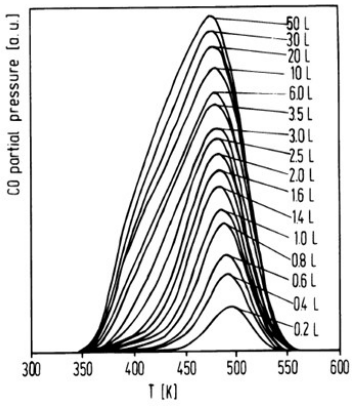
Institut für Physikalische Chemie, Universität München, München, West Germany

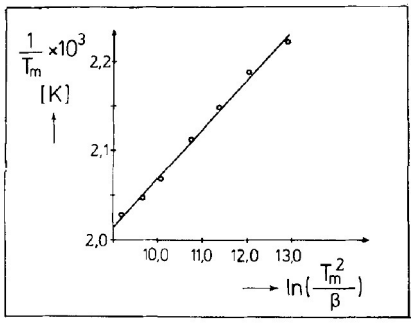
M. A. Van Hove

Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley, California 94720

(Received 4 February 1980; accepted 19 May 1980)

J. Chem. Phys., Vol. 73, No. 6, 15 September 1980





Per $\theta = 0.13$ ML :

$\nu = 2 \cdot 10^{16}\ s^{-1}$

$E_d = 36.8$ Kcal/mole

Desorption Kinetics of Benzene and Cyclohexane from a Graphene Surface

R. Scott Smith* and Bruce D. Kay*

DOI: 10.1021/acs.jpcb.7b05102
J. Phys. Chem. B 2018, 122, 587−594