

# OBSAH

Předmluva . . . . .	11
1. Úvod a definice pojmů . . . . .	13

## Experimentální část

2. Definované látky, definované povrchy a jejich příprava. . . . .	19
2.1 Napařování filmů. . . . .	22
2.2 Štípání a drcení krystalů . . . . .	24
2.3 Čištění povrchu tepelnou desorpcí . . . . .	25
2.4 Čištění povrchu iontovým bombardováním . . . . .	26
2.5 Čištění povrchu desorpcí elektrickým polem . . . . .	27
2.6 Chemické čištění povrchu . . . . .	27
2.7 Speciální příprava sorbentů . . . . .	28

## Literatura

3. Metody studia textury adsorbentů. . . . .	32
3.1 Určování velikosti částic . . . . .	32
3.2 Určování pórovitosti . . . . .	34
3.2.1 Zjišťování celkového objemu pórů z měření hustot . . . . .	34
3.2.2 Rtuťová porozimetrie . . . . .	36
3.2.3 Elektronová mikroskopie . . . . .	37
3.2.4 Rozptyl paprsků X . . . . .	38

## Literatura

4. Metody studia adsorpce . . . . .	41
4.1 Metody stanovení adsorbovaného množství . . . . .	42
4.1.1 Váhové metody stanovení adsorbovaného množství . . . . .	43
4.1.1.1 Spirálové váhy . . . . .	46
4.1.1.2 Vahadlové váhy. . . . .	47

4.1.2	Efekt termální transpirace (termomolekulární efekt) . . . . .	50
4.1.3	Volumetrické stanovení adsorbovaného množství . . . . .	52
4.1.3.1	Klasické statické aparatury . . . . .	55
4.1.3.2	Nátokové metody . . . . .	60
4.1.3.3	Průtokové metody . . . . .	63
4.1.4	Adsorpce kondenzovatelných plynů . . . . .	68
4.1.5	Chromatografické metody . . . . .	68
4.1.6	Speciální metody měření adsorbovaného množství . . . . .	70
4.2	Metody určování chemického složení plynné fáze . . . . .	70
4.3	Metody měření změn elektrických a magnetických vlastností tuhých látek během sorpce . . . . .	70
4.3.1	Měření elektrické vodivosti adsorbentu . . . . .	71
4.3.2	Měření Hallova efektu . . . . .	72
4.3.3	Měření termoelektrického napětí . . . . .	74
4.3.4	Měření magnetických vlastností . . . . .	74
4.3.5	Měření výstupní práce . . . . .	76
4.3.5.1	Termoemisionní metody . . . . .	77
4.3.5.2	Fotoemisionní metody . . . . .	80
4.3.5.3	Stanovení výstupní práce pomocí autoemisionního projektoru . . . . .	84
4.3.5.4	Kondenzátorové metody . . . . .	86
4.4	Adsorpční kalorimetrie . . . . .	89
4.4.1	Kalorimetrie pro práškové adsorbenty . . . . .	89
4.4.2	Kalorimetrie pro měření adsorpčního tepla na vláknech . . . . .	101
4.4.3	Kalorimetrie pro měření adsorpčního tepla na filmech . . . . .	102

### *Literatura*

5.	Speciální metody studia adsorpce . . . . .	114
5.1	Emisionní elektronový projektor . . . . .	114
5.2	Emisionní iontový projektor . . . . .	119
5.3	Interakce záření, elektronů a iontů s adsorbovanou vrstvou . . . . .	121
5.3.1	Difrakce pomalých elektronů . . . . .	123
5.4	Akomodační koeficient . . . . .	128
5.5	Spektrální metody . . . . .	129
5.6	Elektrické metody studia povrchu polovodičů . . . . .	131

### *Literatura*

6.	Struktura povrchu tuhých látek . . . . .	138
----	--	-----

### *Literatura*

#### **Teoretická část**

7.	Teorie adsorpčních sil . . . . .	145
7.1	Fyzikální adsorpce . . . . .	145

7.1.1	Interakce dvou plynných molekul . . . . .	145
7.1.2	Nepolární molekula se adsorbuje na nekovovém nepolárním adsorbentu . . . . .	148
7.1.3	Nepolární molekula se adsorbuje na kovovém nepolárním adsorbentu . . . . .	151
7.1.4	Nepolární molekula se adsorbuje na polárním krystalu . . . . .	152
7.1.5	Adsorpce molekul s permanentním multipólem . . . . .	153
7.1.6	Výpočet adsorpčního tepla a závislost tohoto tepla na rozsahu adsorpce . . . . .	154
7.2	Teorie chemisorpční vazby . . . . .	155
7.2.1	Elektronová struktura krystalů . . . . .	155
7.2.2	Povrchové stavy . . . . .	162
7.2.3	Teorie chemisorpce na kovech . . . . .	163
7.2.4	Teorie chemisorpce na polovodičích . . . . .	172
7.2.4.1	Teorie Volkenštejnova a Hauffova . . . . .	173
7.2.4.2	Teorie Dowdenova a Wellsova . . . . .	175
7.2.4.3	Teorie hraniční vrstvy . . . . .	176

*Literatura*

8.	Kinetika adsorpce . . . . .	185
8.1	Úvod a definice pojmů . . . . .	185
8.2	Výpočet absolutní hodnoty rychlosti adsorpce . . . . .	189
8.3	Formální kinetika adsorpčních dějů v monomolekulární vrstvě . . . . .	195
8.3.1	Homogenní povrch — částice se neovlivňují . . . . .	196
8.3.2	Homogenní povrch — částice se vzájemně odpuzují. Aktivační energie adsorpce se nemění s $\Theta_t$ . . . . .	197
8.3.3	Homogenní povrch — částice se vzájemně ovlivňují. Aktivační energie adsorpce a desorpce se mění s $\Theta_t$ . . . . .	201
8.3.4	Heterogenní povrch — částice se vzájemně neovlivňují . . . . .	202
8.3.5	Další způsoby odvozování kinetických vztahů . . . . .	207
8.3.6	Kinetika adsorpce přecházející v objemovou reakci nebo sorpci . . . . .	209
8.3.7	Kinetika adsorpce při zachycování částic na místech adsorpci již obsazených . . . . .	211
8.3.8	Kinetika adsorpce je ovlivněna pomalým přenosem hmoty . . . . .	213
8.3.9	Řád kinetické rovnice a výpočet aktivační energie . . . . .	215

*Literatura*

9.	Termodynamika adsorpce . . . . .	219
9.1	Úvod . . . . .	219
9.2	Jednosložková adsorpce . . . . .	221
9.3	Termodynamika adsorpce směsí . . . . .	228
9.4	Výpočet změny entropie provázející adsorpci . . . . .	233

9.5 Smáčecí teplo . . . . .	234
9.6 Tepelná kapacita adsorbované vrstvy . . . . .	234
9.7 Adsorpční rovnováha . . . . .	235

### *Literatura*

10. Teorie adsorpčních rovnováh . . . . .	238
10.1 Izotermy jednovrstvé adsorpce . . . . .	238
10.1.1 Lokalizovaná adsorpce . . . . .	240
10.1.1.1 Ideální případ — Langmuirova izoterma . . . . .	240
10.1.1.2 Vzájemné ovlivňování částic, síla vazby k povrchu se nemění . . . . .	242
10.1.2 Nelokalizovaná adsorpce . . . . .	251
10.1.2.1 Dvourozměrná kondenzace . . . . .	254
10.1.3 Adsorpce na heterogenním povrchu . . . . .	256
10.2 Izotermy vícevrstvé adsorpce . . . . .	261
10.2.1 Lokalizovaná adsorpce . . . . .	262
10.2.1.1 Ideální adsorpce bez bočních interakcí, teorie BET a její modifikace . . . . .	262
10.2.1.2 Heterogenní povrch a boční interakce . . . . .	267
10.2.2 Nelokalizovaná adsorpce . . . . .	268
10.3 Obecná teorie adsorpce . . . . .	269
10.4 Objemové zaplňování mikropórů . . . . .	274
10.5 Adsorpční teplo a jeho závislost na pokrytí povrchu . . . . .	285
10.6 Rovnováha při adsorpci směsí . . . . .	290
10.7 Kapilární kondenzace . . . . .	297

### *Literatura*

#### **Výsledky a praktické aplikace**

11. Mechanismus fyzikální adsorpce . . . . .	309
11.1 Obecné otázky mechanismu . . . . .	309
11.2 Aplikace termodynamiky . . . . .	313
11.3 Fázové chování adsorbované vrstvy . . . . .	316
11.4 Ověření teoretických izoterm . . . . .	319

### *Literatura*

12. Mechanismus chemisorpce . . . . .	329
12.1 Adsorpční centra . . . . .	329
12.2 Mechanismus chemisorpce na kovech . . . . .	332
12.2.1 Charakter a podstata chemisorpční vazby . . . . .	337
12.2.2 Mechanismus chemisorpce některých plynů . . . . .	342
12.3 Mechanismus chemisorpce na polovodičích . . . . .	348
12.4 Chemisorpce na površích s acidobázičnými vlastnostmi . . . . .	355

12.5	Některé obecné otázky mechanismu chemisorpce . . . . .	357
12.5.1	Fotoadsorpce a fotodesorpce . . . . .	357
12.5.2	Desorpce elektrony a ionty . . . . .	358
12.5.3	Tvorba a chování radikálů při adsorpci . . . . .	359

*Literatura*

13.	Adsorpce z toku plynů (kapalin) . . . . .	370
13.1	Adsorpce dosahuje rovnováhy, neuplatňuje se pomalý přenos hmoty . . . . .	371
13.1.1	Odvození základní rovnice . . . . .	371
13.1.2	Glueckaufova metoda stanovení adsorpční izotermy . . . . .	374
13.2	Semiempirický popis neideální chromatografie . . . . .	376
13.2.1	Šilovova rovnice . . . . .	376
13.2.2	Teorie HETP . . . . .	379
13.3	Teoretické odvození tvaru průnikové křivky pro lineární izoter- mu a neideální chromatografii . . . . .	381
13.3.1	Sestavení obecné diferenciální rovnice . . . . .	381
13.3.2	Další efekty ovlivňující tvar průnikové křivky . . . . .	385
13.4	Praktické využití výsledků teorie . . . . .	386
13.4.1	Návrh a výpočet adsorpčních zařízení . . . . .	386
13.4.2	Adsorpční chromatografie . . . . .	390

*Literatura*

14.	Praktické využití adsorpce . . . . .	395
14.1	Adsorpce jako metoda studia struktury a textury látek . . . . .	395
14.1.1	Stanovení velikosti povrchu . . . . .	395
14.1.1.1	Metody založené na určování počtu molekul tvořících monovrstvu . . . . .	395
14.1.1.2	Metody tzv. přímého stanovení velikosti povrchu . . . . .	398
14.1.2	Stanovení velikosti povrchu jedné složky vícesložkového adsorbentu . . . . .	399
14.1.3	Stanovení kyselosti a zásaditosti povrchů . . . . .	401
14.1.3.1	Kyselá centra . . . . .	401
14.1.3.2	Zásaditá centra . . . . .	404
14.1.4	Rozdělení pórů podle velikosti . . . . .	404
14.2	Využití adsorpčních jevů ve vakuové technice . . . . .	413
14.3	Technické sorbenty . . . . .	414
14.3.1	Aktivní uhlí . . . . .	423
14.3.2	Spodium . . . . .	425
14.3.3	Molekulová síta . . . . .	425
14.3.4	Pórovitá skla . . . . .	429
14.3.5	Silikagel . . . . .	429
14.3.6	Alumina . . . . .	431

14.3.7 Adsorpční hlíny . . . . .	431
14.3.8 Křemelina . . . . .	432

*Literatura*

15. Adsorpce z roztoků. . . . .	438
15.1 Experimentální metody studia a definice adsorpce . . . . .	438
15.2 Adsorpce neelektrolytů . . . . .	441
15.3 Adsorpce elektrolytů a adsorpce na elektrodách . . . . .	444

*Literatura*

Dodatek I: Získávání a měření velmi nízkých tlaků plynů . . . . .	448
---	-----

*Literatura*

Dodatek II: Výpočet pravděpodobnosti stavu a termodynamických funkcí metodami statistické mechaniky . . . . .	471
---	-----

*Literatura*

Seznam nejdůležitějších symbolů . . . . .	481
Summary . . . . .	486
Rejstřík . . . . .	489