

**Übungsblatt 13** (zu bearbeiten bis 06.02.2017)**Aufgabe 39: Langmuir-Isotherme**

Betrachten Sie die unten angegebenen Daten für die Adsorption von CO an Aktivkohle ( $m = 1$  g) bei 273 K. Bestätigen Sie mit Hilfe einer geeigneten Auftragung, dass die Druckabhängigkeit des adsorbierten Gasvolumens durch die Langmuir-Isotherme korrekt beschrieben wird. Bestimmen Sie die Konstante  $b$  sowie das Gasvolumen, das bei vollständiger Bedeckung ( $p \rightarrow \infty$ ) adsorbiert werden würde. Hinweis: Die Gasvolumina in der Tabelle beziehen sich auf 1 bar und 273 K.

$p$ / Torr	100	200	300	400	500	600	700
$V$ / cm <sup>3</sup>	10.2	18.6	25.5	31.4	36.9	41.6	46.1

**Aufgabe 40: Kinetik von Oberflächenreaktionen**

Sauerstoff adsorbiert dissoziativ auf einer Silber(110)-Oberfläche. Der dabei entstehende atomar chemisorbierte Sauerstoff reagiert mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, das sehr schnell desorbiert. Überraschenderweise nimmt die CO<sub>2</sub>-Bildungsrate mit steigender Temperatur ab. Für die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion wurde daher ein negativer Wert von  $-4.8$  kJ/mol bestimmt.

- Geben Sie anhand des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus eine anschauliche Deutung für das Auftreten der negativen Aktivierungsenergie.
- Bei konstantem CO-Partialdruck und geringer Sauerstoffbedeckung verläuft die Reaktion nach pseudo-erster Ordnung. Entwickeln Sie ein Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz, das mit dieser Beobachtung in Einklang ist!
- Die Aktivierungsenergie für die Desorption von CO auf der Silber(110)-Oberfläche beträgt 27 kJ/mol. Berechnen Sie damit die Aktivierungsenergie des Elementarschrittes, der zur Bildung von CO<sub>2</sub> führt! (Literatur: M. Bowker, M.A. Barteau, R.J. Madix, Surf. Sci. 92 (1980) 528.)

**Aufgabe 41: Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)**

a) Die Rate  $r_{des}$  für die thermische Desorption in einem TPD-Experiment kann oft durch eine einfache Ratengleichung  $n$ -ter Ordnung mit dem Bedeckungsgrad  $\Theta$ , der Heizrate  $\beta = dT/dt$  und dem Frequenzfaktor  $\nu_n$  beschrieben werden:

$$r_{des} \equiv -\frac{d\Theta}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT} \frac{dT}{dt} = -\frac{d\Theta}{dT} \beta = \nu_n \Theta^n \exp\left(-\frac{E_{des}^\ddagger}{RT}\right)$$

Leiten Sie daraus für  $n = 1$  folgende Gleichung für die Desorptionsaktivierungsenergie  $E_{des}^\ddagger$  als Funktion der Temperatur des Desorptionsmaximums  $T_{max}$  her (P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203):

$$E_{des}^\ddagger = RT_{max} \left[ \ln \frac{\nu_1 \cdot T_{max}}{\beta} - \ln \frac{E_{des}^\ddagger}{RT_{max}} \right].$$

- In einem TPD-Experiment mit Kohlenmonoxid auf einer Pd(100)-Oberfläche wurde ein Desorptionsmaximum bei 490 K beobachtet (R.J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, M.A. van Hove, J. Chem. Phys. 73 (1980) 2984). Die Heizrate  $\beta = dT/dt$  betrug 14 K/s. Schätzen Sie mit Hilfe der obenstehenden Gleichung die Desorptionsaktivierungsenergie  $E_{des}^\ddagger$  ab. Der Term  $\ln(E_{des}^\ddagger / RT_{max})$  in der Klammer kann dabei mit 3.64 angenähert werden. Nehmen Sie zur Berechnung des Frequenzfaktors  $\nu_1$  an, dass sich die Zustandssummen von Adsorbat und Übergangszustand nicht unterscheiden. Was muss für die laterale Mobilität der adsorbierten CO-Moleküle gelten, damit diese Annahme gerechtfertigt ist?
- Diskutieren Sie anhand von Potentialkurven (Energie als Funktion des Abstandes zwischen Molekül und Oberfläche), unter welchen Bedingungen die Desorptionsaktivierungsenergie annähernd der thermodynamischen Adsorptionsenergie entspricht.