

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 ³	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 CO₂-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 CO₂ 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 Θ , der Heizrate $\beta = dT/dt$ und dem Frequenzfaktor ν_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 ν_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.