

Übungsblatt 12 (zu bearbeiten bis 03.02.2020)**Aufgabe 42: Übergangszustand und Trägheitsmoment**

Betrachten Sie die in Aufgabe 41 dargestellte Potentialfläche für die Reaktion $\text{Cl} + \text{HBr} \rightarrow \text{ClH} + \text{Br}$. Lesen Sie für den Übergangszustand die Bindungslängen ab und berechnen Sie das Trägheitsmoment (für die Isotope ^{79}Br , ^{35}Cl , ^1H). Ermitteln Sie dazu zunächst die Lage des Schwerpunkts.

Aufgabe 43: Langmuir-Isotherme

Betrachten Sie die unten angegebenen Daten für die Adsorption von CO an Aktivkohle ($m = 1 \text{ g}$) 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 44: Kinetik heterogener Reaktionen

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_2 -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_2 führt! (Literatur: M. Bowker, M.A. Barteau, R.J. Madix, Surf. Sci. 92 (1980) 528.)

Aufgabe 45: Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

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

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

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

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

- 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 $E_{\text{des}}^\ddagger$ ab. Der Term $\ln(E_{\text{des}}^\ddagger / RT_{\text{max}})$ 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 Translation 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.