

10. Übungsblatt (zu bearbeiten bis 15.01.2009)

1. Aufgabe: 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.)

2. Aufgabe: Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) und Redhead-Gleichung

- Die Rate R_{des} für die thermische Desorption bei einem TPD-Experiment kann durch eine Ratengleichung n-ter Ordnung beschrieben werden (sog. Polanyi-Wigner-Gleichung):

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

mit dem Bedeckungsgrad Θ , der Heizrate $\beta = dT/dt$ und dem Frequenzfaktor ν_n . Leiten Sie daraus für den Fall $n = 1$ folgende Beziehung für die Desorptions-Aktivierungsenergie E_{des}^\ddagger als Funktion der Temperatur des Desorptionsmaximums T_{max} her (P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203):

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

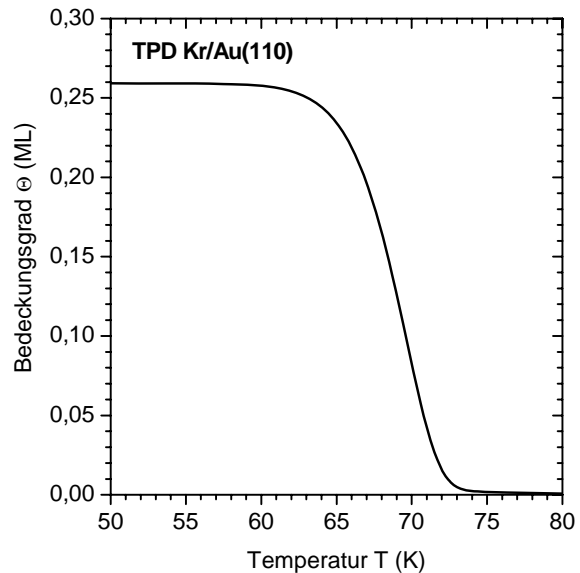
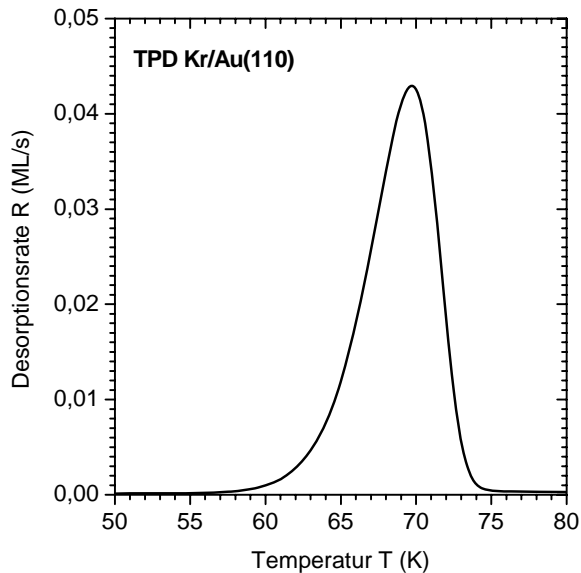
3. Aufgabe: Analyse von TPD-Kurven

Die Desorptionskinetik von Krypton, das unterhalb von 50 K auf einer Au(110)-Einkristalloberfläche adsorbiert wurde, wurde mittels temperaturprogrammierter Desorption untersucht. Die Abbildungen zeigen die Desorptionsrate und den Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Heizrate betrug 1.0 K/s, die Anfangsbedeckung 0.26 Monolagen (ML).

- Schätzen Sie mit Hilfe der Redhead-Gleichung (P.A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203) die Desorptionsaktivierungsenergie ab. Verwenden Sie dabei für den Frequenzfaktor einen Näherungswert von 10^{13} s^{-1} .

b) Bestimmen Sie mit Hilfe von geeigneten Auftragungen die Desorptionsaktivierungsenergie, den Frequenzfaktor sowie die Desorptionsordnung (A.M. de Jong et al., Surf. Sci. 233 (1990) 355). Beschränken Sie sich bei der Auswertung auf den Temperaturbereich zwischen 60 und 72 K.

c) Ermitteln Sie aus dem Frequenzfaktor die Zustandssumme für das adsorbierte Krypton. Nehmen Sie dabei an, dass sich das Kryptonatom im Übergangszustand frei in zwei Dimensionen bewegen kann und verwenden Sie die entsprechende zweidimensionale Translationszustandssumme.



4. Aufgabe: Langmuir-Isotherme

Betrachten Sie die unten angegebenen Daten für die Adsorption von CO an Aktivkohle (Masse = 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 einheitliche Bedingungen (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

5. Aufgabe: Durchtritts-Überspannung

Für die Elektrodendurchtrittsreaktion $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + e^-$ an einer rotierenden Platinelektrode ist die Austauschstromdichte $i_0 = 0.1 \text{ mA/cm}^2$ und der Durchtrittsfaktor $\alpha = 0.75$ (0.01 molare Konzentration der Ionen in schwefelsaurer Lösung bei 25°C). Das Gleichgewichtspotential ist $\varepsilon_{0,h} = 1.460 \text{ V}$ gegen NHE.

Berechnen Sie die Stromdichte i in mA/cm^2 , die sich bei den Potentialen ε_h (gegen NHE) von (a) 1.455 V und (b) 1.250 V einstellt, wenn die Diffusionshemmung durch hohe Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode aufgehoben wird. Benutzen Sie sowohl die vollständige Butler-Volmer-Gleichung als auch die einschlägigen Näherungen für kleine bzw. große Überspannungen.