

# Dynamik und Kinetik

Zeitabhängige Prozesse jenseits des Gleichgewichts

## 10. Kinetik heterogener Reaktionen

PD Dr. Till Biskup

Physikalische Chemie

Universität des Saarlandes

Wintersemester 2020/21





- Bei heterogenen Reaktionen sind unterschiedliche Phasen involviert. Die Reaktion läuft an der Grenzschicht zwischen den Phasen ab.
- Grenzschichten und Oberflächen sind zweidimensional. Das hat Auswirkungen auf Dynamik und Kinetik.
- Adsorption lässt sich in Physi- und Chemisorption unterteilen. Die beteiligten Bindungen und Energien unterscheiden sich.
- Adsorptionsisothermen beschreiben den druckabhängigen Bedeckungsgrad einer Oberfläche bei konstanter Temperatur.
- Die Beweglichkeit des Adsorptivs auf der Oberfläche ist ähnlich wichtig wie die Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit.

Heterogene Reaktionen

Adsorption: Physi- und Chemisorption

Adsorptionsisothermen


Geschwindigkeit von Oberflächenprozessen

### homogene Reaktion

Reaktion, bei der sich die Reaktanten in der gleichen Phase befinden. Typische Beispiele sind Reaktionen in Gas- oder flüssiger Phase.

### heterogene Reaktion

Reaktion, bei der sich die Reaktanten in unterschiedlichen Phasen befinden. Typische Beispiele sind Reaktionen an festen Oberflächen. Es kann sich aber auch um unterschiedliche flüssige (oder feste) Phasen handeln.

 Phase und Aggregatzustand müssen unterschieden werden

### Phase

IUPAC: Einheit eines materiellen Systems, die einheitlich in Bezug auf ihre chemische Zusammensetzung und ihren physikalischen Zustand ist

### Aggregatzustand

unterschiedliche Zustände eines Stoffes, die allein durch Änderungen von Temperatur oder Druck ineinander umgewandelt werden können.

Drei klassische Aggregatzustände: fest, flüssig und gasförmig

Physik: weitere nicht klassische Zustände, z. B. Plasma

### Entscheidender Aspekt

Heterogene Reaktionen finden an Grenzflächen statt.

### Konsequenz

- ▶ Reaktanten müssen zunächst zur Grenzfläche transportiert werden
- ▶ Transportprozesse spielen eine zentrale Rolle, noch wesentlich mehr als bei homogenen Reaktionen.

### Mindestens drei Schritte fast aller heterogenen Reaktionen

- 1 Diffusion der Reaktanten an die Phasengrenze
- 2 chemische Reaktion an der Phasengrenze
- 3 Abdiffusion der Reaktionsprodukte aus der Phasengrenze

Dazu kommen bei festen Oberflächen noch zwei weitere Vorgänge direkt vor und nach der Reaktion an der Phasengrenze

- ▶ Adsorption an die Oberfläche (Substrat)
- ▶ Desorption von der Oberfläche

☞ werden im nächsten Abschnitt noch genauer besprochen

### ❓ Frage

Warum sollte man sich überhaupt mit heterogenen Reaktionen beschäftigen? Welche Beispiele heterogener Reaktionen kennen Sie?

# Heterogene Reaktionen

Beispiel: Anlaufen von Silber





### Frage

Welche Reaktion zwischen zwei Feststoffen kennen Sie aus Ihrem Alltag (und nutzen Sie vermutlich regelmäßig)?

#### Sicherheitszündhölzer

- ▶ roter Phosphor in der Reibfläche
- ▶ Kaliumchlorat als Oxidationsmittel im Zündholzkopf

#### Funktionsweise

- ▶ Entzündung *nicht* durch Reibungsenergie
- ▶ chemische Reaktion von Phosphor und Kaliumchlorat
- ▶ Flamme überwiegend durch das Bindemittel im Streichholzkopf

# Heterogene Reaktionen

Beispiel für Reaktionen zwischen festen Phasen



### Frage

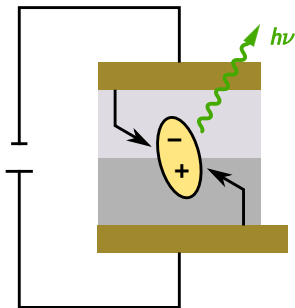
Was könnte man tun, um die Geschwindigkeit einer Reaktion an einer Oberfläche zu beschleunigen?

Tipp: Temperaturerhöhung ist nicht immer die Lösung (warum?).

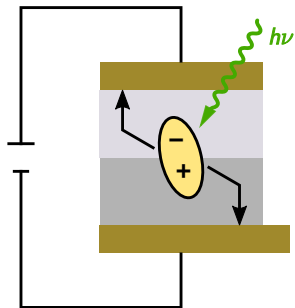
### Frage

Warum ist Mehlstaub explosiv, Mehl in der Tüte aber eher nicht? Was lässt sich daraus generell für heterogene chemische Reaktionen ableiten?

### Organische Leuchtdiode (OLED)



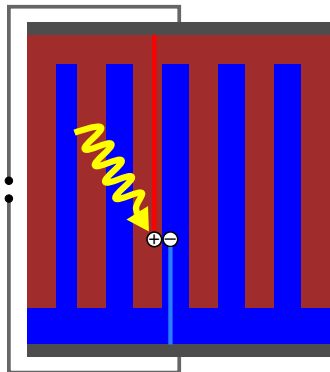
### Organische Solarzelle (OSC)



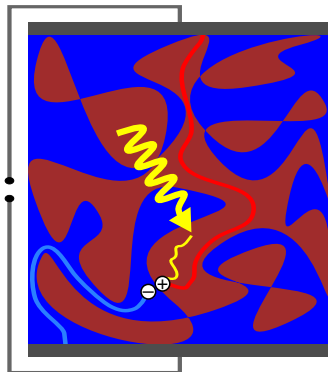
 Elektroden

 organischer Halbleiter

**ideale Kammstruktur  
(meist nicht realisierbar)**



**reale Struktur: BHJ  
("bulk heterojunction")**



### ? Frage

Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist limitierend für die Reaktionsgeschwindigkeit. Kann die Zweidimensionalität der Phasengrenze aber auch Vorteile haben? Wenn ja, welche?

#### „Eisen-Schwefel-Welt“ (G. Wächtershäuser)

- ▶ Modell zur chemischen (präbiotischen) Evolution
- ▶ Idee: Pyritoberflächen schwarzer Raucher
- ▶ ursprünglich zweidimensionale „Organismen“
- ☛ Reduktion auf zwei Dimensionen hilft hier, weil sich dadurch die lokale Konzentration potentieller Reaktionspartner massiv erhöht.

Heterogene Reaktionen

Adsorption: Physi- und Chemisorption

Adsorptionsisothermen

Geschwindigkeit von Oberflächenprozessen

### Adsorption

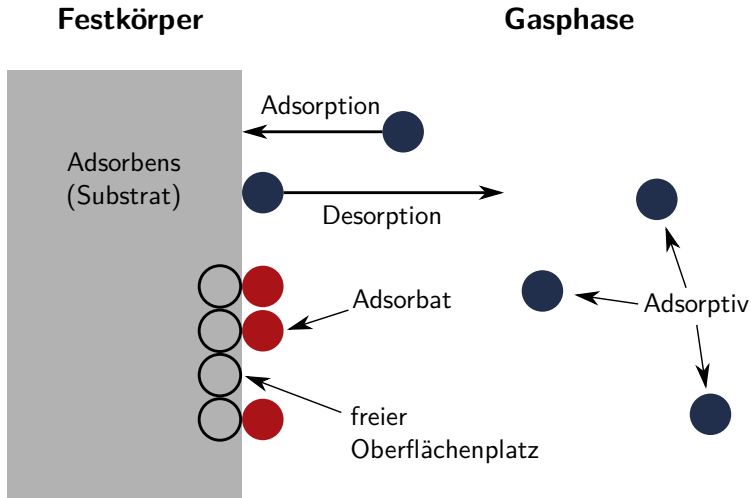
Anhaften von Teilchen an einer Oberfläche; unterschieden werden:

- ▶ physikalische Adsorption (Physisorption)
- ▶ chemische Adsorption (Chemisorption)

### Desorption

Ablösen von Teilchen von einer Oberfläche  
Umgekehrter Vorgang zur Adsorption





### Physisorption

Adsorption, bei der das Teilchen nur durch physikalische Kräfte (Van-der-Waals-Wechselwirkungen) an der Oberfläche des Substrats gebunden ist.

### Frage

Können auch vollständig apolare Moleküle durch Physisorption an Oberflächen gebunden werden? Warum (nicht)? Inwiefern spielt die Länge/Ausdehnung eines apolaren Moleküls eine Rolle?

### Chemisorption

Adsorption, bei der das Teilchen durch eine chemische Bindung (kovalent oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen) an der Oberfläche des Substrats gebunden ist; kann mit Dissoziation des adsorbierten Moleküls einhergehen

### Frage

Was ist die thermische Energie pro Mol bei Raumtemperatur? Wie würde man sie berechnen? Was bedeutet das für den Vergleich von Physi- und Chemisorption?

### Faktoren, die die Adsorption beeinflussen

- ▶ chemische Natur des Adsorptivs; selektive Adsorption
  - ▶ chemische Natur des Adsorbens (Substrats)
  - ▶ Oberflächenentwicklung des Adsorbens
  - ▶ Struktur der Oberfläche (Flächenspezifität der Adsorption)
  - ▶ Druck des Adsorptivs in der Gasphase bzw. seiner Konzentration in Lösung
  - ▶ Temperatur
  - ▶ Gegenwart anderer Adsorptive (Verdrängungsadsorption)
- ☛ Nachfolgend nur Temperatur und Druck/Konzentration betrachtet

### Selbstorganisierende Monoschicht

engl. *self-assembled monolayer* (SAM), sich spontan ausbildende, hochgeordnete monomolekulare dichte Schicht von Molekülen auf einer Oberfläche; Beispiele: Thiole, Silane, Fettsäuren

- ▶ Beispiel für eine Anwendung der Chemisorption
- ▶ eröffnet ein faszinierendes Universum der Oberflächenchemie
- ▶ Funktionalisierung und Mischung mit nichtfunktionalisierten Molekülen erlaubt detaillierte Kontrolle der Eigenschaften

#### Anwendungen (Auswahl)

- ▶ Oberflächenpassivierung (u.a. Elektronik)
- ▶ Oberflächenfunktionalisierung (u.a. Biologie)

### Bedeckungsgrad

auch: Belegungsgrad; Maß für die Adsorption einer Komponente an einer festen Oberfläche

$$\theta = \frac{N_b}{N} = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen}} \quad (1)$$

- ▶ Bedeckungsgrad entscheidend für Rate chemischer Reaktionen
- 👉 gesucht: Konzepte zur Bestimmung des Bedeckungsgrades
- 👉 führt zum Konzept der Adsorptionsisothermen

Heterogene Reaktionen

Adsorption: Physi- und Chemisorption

Adsorptionsisothermen

Geschwindigkeit von Oberflächenprozessen

“ Für eine gegebene Temperatur besteht eine wohldefinierte Beziehung zwischen der Zahl der pro Oberflächeneinheit adsorbierten Teilchen und dem Druck des Adsorptivs in der Gasphase oder seiner Konzentration in der Lösung.

– Wedler

## Adsorptionsisotherme

funktioneller Zusammenhang zwischen der Beladung eines Adsorbens und der Aktivität der zu adsorbierenden Stoffe in der gasförmigen oder flüssigen Phase; ordnet die bei konstanter Temperatur an der Oberfläche gebundene Menge des Adsorptivs seinem Partialdruck in der Gasphase bzw. seiner Konzentration in der Lösung zu



- ▶ unterschiedliche Adsorptionsisothermen je nach Situation
- ▶ bekannteste: Langmuir-Adsorptionsisotherme
- ▶ bekannteste Erweiterung: BET-Isotherme
- ▶ Langmuir- und BET-Isotherme werden nachfolgend behandelt

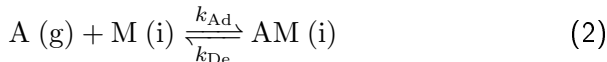
### Annahmen von Langmuir

- ▶ Adsorption führt maximal zu einer Monolage adsorbierter Teilchen
- ▶ Adsorptionsenthalpie ist für alle Adsorptionsplätze gleich und hängt nicht vom Bedeckungsgrad ab
- ▶ keine Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen

Wahrscheinlichkeit für Adsorption/Desorption eines Teilchens unabhängig davon, ob benachbarte Adsorptionsplätze besetzt sind

### Ausgangssituation von Langmuir

Dynamisches Gleichgewicht zwischen den Molekülen A in der Gasphase und den Molekülen AM auf der Oberfläche:



(g) – Gasphase; (i) – Oberfläche; A – Adsorptiv; M – Metall (Substrat)

### Vorgehen

- ▶ Beziehungen für Raten der Absorption und Desorption aufstellen als Funktion des Bedeckungsgrades  $\theta$
- ▶ Gleichgewichtsbedingung anwenden

### Rate der Adsorption

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{\text{Ad}} p N (1 - \theta) \quad (3)$$

$N$  – Gesamtzahl vorhandener Adsorptionsstellen;  $p$  – Partialdruck von A

- Adsorption kann als bimolekulare Reaktion zwischen Molekülen A und Adsorptionsstellen M aufgefasst werden

### Rate der Desorption

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{\text{De}} N \theta \quad (4)$$

- Desorption kann als unimolekulare Reaktion verstanden werden. Rate negativ, da  $\theta$  mit zunehmender Desorption abnimmt.

### Gleichgewichtsbedingung

Keine Änderung des Bedeckungsgrades, es gilt also:

$$\frac{d\theta}{dt} = 0 \quad (5)$$

Summe der Raten von Adsorption und Desorption ebenfalls gleich Null:

$$k_{Ad}pN(1 - \theta) - k_{De}N\theta = 0 \quad (6)$$

Hinweis: Die Rate der Desorption hat ein *negatives* Vorzeichen!

- ☛ Gleichung nach  $\theta$  umstellen, um eine Beziehung für die Adsorptionsisotherme zu erhalten

$$k_{\text{Ad}}pN(1 - \theta) = k_{\text{De}}N\theta \quad (7)$$

$$k_{\text{Ad}}pN - k_{\text{Ad}}pN\theta = k_{\text{De}}N\theta \quad (8)$$

$$k_{\text{Ad}}pN = k_{\text{Ad}}pN\theta + k_{\text{De}}N\theta \quad (9)$$

$$= (k_{\text{Ad}}pN + k_{\text{De}}N)\theta \quad (10)$$

$$\theta = \frac{k_{\text{Ad}}pN}{k_{\text{Ad}}pN + k_{\text{De}}N} = \frac{k_{\text{Ad}}p}{k_{\text{Ad}}p + k_{\text{De}}} \quad (11)$$

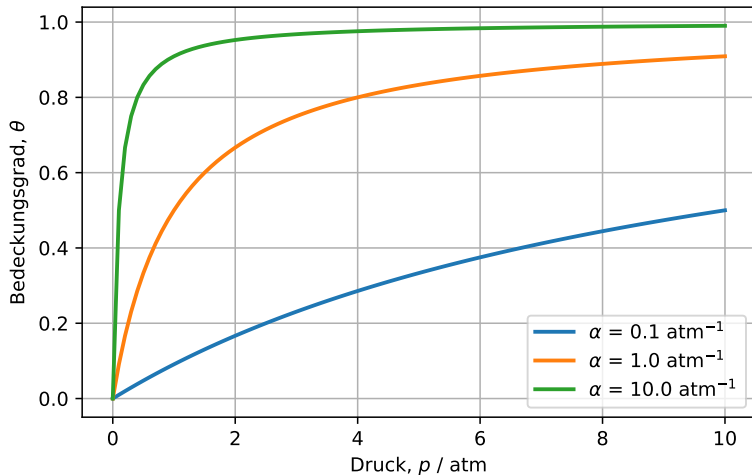
$$= \frac{k_{\text{Ad}}p}{k_{\text{Ad}}p + k_{\text{De}}} \frac{\frac{1}{k_{\text{De}}}}{\frac{1}{k_{\text{De}}}} = \frac{\alpha p}{\alpha p + 1} \quad \alpha = \frac{k_{\text{Ad}}}{k_{\text{De}}} \quad (12)$$

## Langmuir-Isotherme

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad \alpha = \frac{k_{\text{Ad}}}{k_{\text{De}}} \quad (13)$$

# Langmuir-Adsorptionsisotherme

## Grafische Darstellung



### Grafische Überprüfung der Langmuir-Isotherme

- ▶ Bedeckungsgrad  $\theta$  als Funktion des Drucks  $p$  messen
- ▶ grafische Auftragung in Form einer Geradengleichung
- ☛ Umformung der Langmuir-Isotherme in eine Geradengleichung

### Bedeckungsgrad $\theta$

$$\theta = \frac{N_b}{N} = \frac{V}{V_\infty} \quad (14)$$

$V_\infty$  – Volumen, das einer vollständigen Bedeckung entspricht

- ☛  $V_\infty$  muss nicht bekannt sein

Ausgangspunkt: Langmuir-Isotherme

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}$$

$$\theta(1 + \alpha p) = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p}(1 + \alpha p) \quad (15)$$

$$\theta + \alpha p\theta = \alpha p \quad (16)$$

$$\frac{V}{V_\infty} + \alpha p \frac{V}{V_\infty} = \alpha p \quad (17)$$

$$\left( \frac{V}{V_\infty} + \alpha p \frac{V}{V_\infty} \right) \frac{1}{V\alpha} = (\alpha p) \frac{1}{V\alpha} \quad (18)$$

$$\frac{1}{\alpha V_\infty} + \frac{p}{V_\infty} = \frac{p}{V} \quad (19)$$



Leicht andere Darstellung zur Offensichtlichkeit

$$\frac{p}{V} = \underbrace{\frac{1}{V_{\infty}}}_{\text{Anstieg}} p + \underbrace{\frac{1}{\alpha V_{\infty}}}_{\text{y-Achsenabschnitt}} \quad (20)$$

☛  $p/V$  gegen  $p$  auftragen, sollte Gerade ergeben

Bestimmung des Parameters  $\alpha$

$$\frac{\frac{1}{V_{\infty}}}{\frac{1}{\alpha V_{\infty}}} = \alpha \quad (21)$$

☛ Quotient von Anstieg und  $y$ -Achsenabschnitt

### Bislang

- ▶ nur Adsorption
- ▶ keine chemische Veränderung des Adsorbats (außer ggf. chemische Bindung an Substrat)

### Dissoziative Adsorption

- 1 Adsorption eines diatomigen Moleküls
  - 2 Dissoziation in zwei Atome
- ☛ typisch für  $H_2$

### allgemeines Reaktionsschema



Rate der Adsorption

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{Ad}p[N(1 - \theta)]^2 \quad (23)$$

- ▶ zwei freie Bindungsstellen notwendig (unabhängiges Ereignis)

Rate der Desorption

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_{De}(N\theta)^2 \quad (24)$$

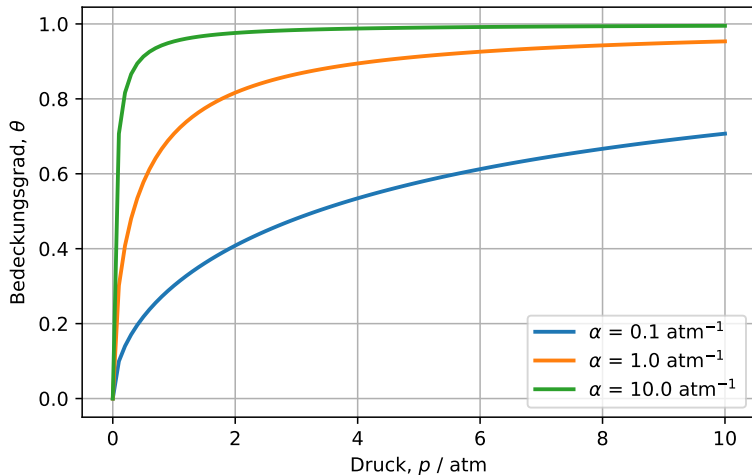
- ▶ zwei Moleküle A müssen sich treffen (unabhängiges Ereignis)

Langmuir-Isotherme für dissoziative Adsorption

$$\theta = \frac{(\alpha p)^{1/2}}{1 + (\alpha p)^{1/2}} \quad (25)$$

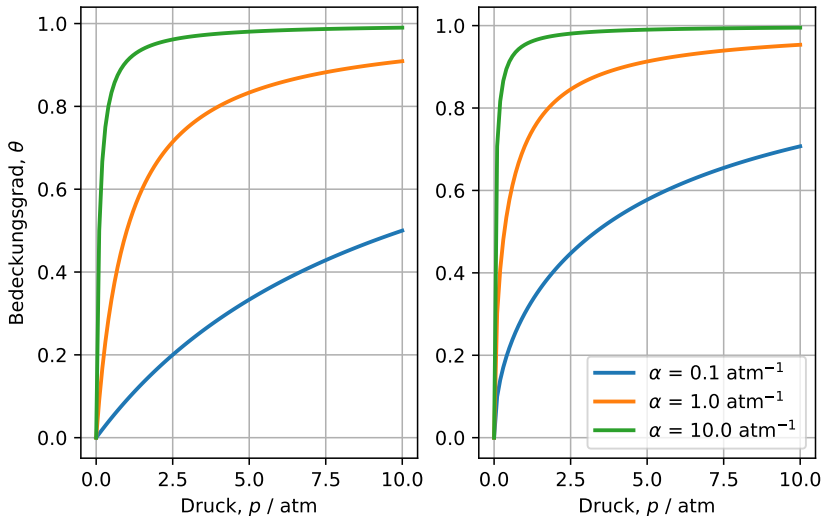
# Langmuir-Adsorptionsisotherme

Grafische Darstellung für die dissoziative Adsorption



# Langmuir-Adsorptionsisotherme

Vergleich nichtdissoziativer und dissoziativer Adsorption



### Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Isotherme

- ▶ Langmuir-Isotherme von  $\alpha = \frac{k_{Ad}}{k_{De}}$  abhängig
- ▶  $\alpha$  temperaturabhängig
- ▶ Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  lässt sich zur isosterischen Enthalpie der Adsorption,  $\Delta_{Ad}H^\ominus$ , in Beziehung setzen

### isosterische Enthalpie der Adsorption

$\Delta_{Ad}H^\ominus$ , Standardenthalpie der Adsorption für einen festen Bedeckungsgrad  $\theta$

-  Herleitung einer Beziehung für  $\Delta_{Ad}H^\ominus$

### Zur Erinnerung

Gleichgewichtskonstanten ( $K$ ) sind *per definitionem* einheitenlos

$$\alpha = \frac{k_{\text{Ad}}}{k_{\text{De}}} \quad [\alpha] = \text{Pa}^{-1} \quad (26)$$

☛  $\alpha$  ist nur „so eine Art“ Gleichgewichtskonstante ...

$$K = \frac{k_{\text{Ad}}}{k_{\text{De}}} p^{\ominus} = \alpha p^{\ominus} \quad (27)$$

Verbindung mit der freien Reaktionsenthalpie (Gibbs-Energie)

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K \quad (28)$$

Daraus folgt:

$$\Delta_{\text{Ad}}G^{\ominus} = -RT \ln(\alpha p^{\ominus}) \quad (29)$$

$$-R \ln(\alpha p^{\ominus}) = \frac{\Delta_{\text{Ad}}G^{\ominus}}{T} \quad (30)$$

Die Ableitung dieser Beziehung nach der Temperatur lautet:

$$\frac{d(-R \ln(\alpha p^{\ominus}))}{dT} = \frac{d}{dT} \frac{\Delta_{\text{Ad}}G^{\ominus}}{T} \quad (31)$$

Die Gibbs-Helmholtz-Gleichung setzt die Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie mit der Enthalpie in Beziehung:

$$\frac{d}{dT} \frac{\Delta G^{\ominus}}{T} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{T^2} \quad (32)$$



Im vorliegenden Fall ergibt sich also:

$$\frac{d(-R \ln(\alpha p^\ominus))}{dT} = -\frac{\Delta_{\text{Ad}} H^\ominus}{T^2} \quad (33)$$

$$\frac{d \ln(\alpha p^\ominus)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{Ad}} H^\ominus}{RT^2} \quad (34)$$

- ▶ Standardenthalpie der Adsorption hängt vom Bedeckungsgrad ab
- ▶ Ableitung ist deshalb eine partielle Ableitung
- ▶ Enthalpie ist die *isosterische* Enthalpie der Adsorption

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_\theta = \frac{\Delta_{\text{Ad}} H^\ominus}{RT^2} \quad (35)$$

Unter Ausnutzung der Beziehung

$$\frac{d}{dT} \frac{1}{T} = -\frac{1}{T^2} \quad (36)$$

lässt sich die obige Gleichung in eine nützlichere Form umschreiben:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} = -\frac{1}{T^2} \frac{\Delta_{\text{Ad}} H^{\ominus}}{RT^2} = -\frac{\Delta_{\text{Ad}} H^{\ominus}}{R} \quad (37)$$

- ermöglicht grafische Auftragung zur Ermittlung des Wertes der isosterischen Enthalpie der Adsorption

experimentell zugängliche Größen

- ▶ Bedeckungsgrad  $\theta$ , Temperatur  $T$ , Partialdruck  $p$

Die Langmuir-Isotherme lässt sich als Funktion von  $\alpha$  umschreiben:

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad (38)$$

$$\theta(1 + \alpha p) = \alpha p = \theta + \alpha \theta p \quad (39)$$

$$\theta = \alpha p - \alpha \theta p = \alpha(p - \theta p) \quad (40)$$

$$\alpha = \frac{\theta}{p - \theta p} = \frac{\theta}{p(1 - \theta)} \quad (41)$$

Ergebnis:

$$\alpha = \frac{C}{p} \quad C = \frac{\theta}{1 - \theta} = \text{konstant} \quad (42)$$

Damit folgt:

$$\ln(\alpha p^\ominus) = \ln\left(C \frac{p^\ominus}{p}\right) = \ln C + \ln\left(\frac{p^\ominus}{p}\right) = -\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) + \ln C \quad (43)$$

Aus der Beziehung für die isosterische Enthalpie der Adsorption lässt sich die folgende Geradengleichung ableiten:

$$\ln(\alpha p^\ominus) = -\frac{\Delta_{\text{Ad}}H^\ominus}{R} \frac{1}{T} \quad (44)$$

$$\ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{\text{Ad}}H^\ominus}{R} \frac{1}{T} + \ln C \quad (45)$$

- ☛ Auftragung von  $\ln(p/p^\ominus)$  gegen  $1/T$  zur Bestimmung von  $\Delta_{\text{Ad}}H^\ominus$  durch lineare Regression

### Wichtige Annahme der Langmuir-Isotherme

- ▶ nur Monolagen: keine Adsorption auf vorhandener Adsorbat-Schicht
- ☛ oft gegeben, aber nicht immer

### Situation bei mehrlagiger Adsorption

- ▶ adsorbiertes Gasvolumen flacht bei steigendem Druck nicht ab
- ▶ konvergiert nicht gegen Grenzwert der voll besetzten Oberfläche
- ▶ steigt kontinuierlich weiter

### BET-Isotherme

- ▶ am weitesten verbreitete Isotherme für Mehrschicht-Adsorption
- ▶ von Stephen Brunauer, Paul Emmett und Edward Teller entwickelt

### BET-Isotherme

$$\frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{cz}{(1-z)[1-(1-c)z]} \quad z = \frac{p}{p^*} \quad (46)$$

Hier ist  $p^*$  der Dampfdruck der reinen flüssigen Substanz,  $V$  das adsorbierte Gasvolumen und  $V_{\text{mono}}$  das Gasvolumen, das einer Monolage entspräche.

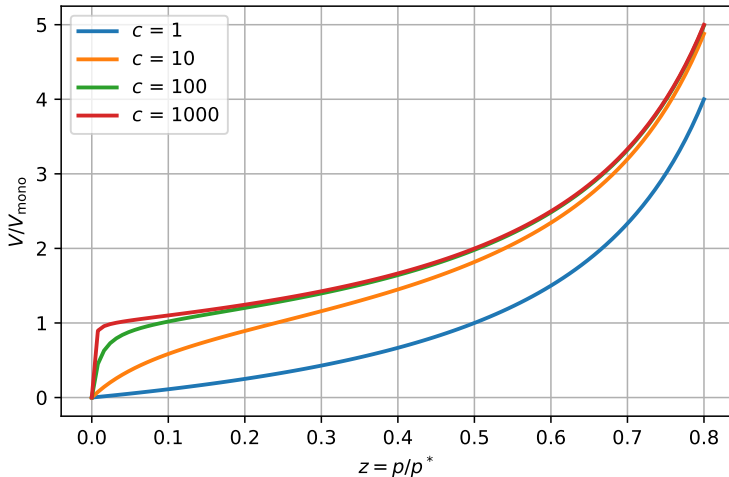
Die Konstante  $c$  ist charakteristisch für das jeweilige System:

$$c = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} \quad \alpha_0 = \frac{k_{\text{Ad},0}}{k_{\text{De},0}} \quad \alpha_1 = \frac{k_{\text{Ad},1}}{k_{\text{De},1}} \quad (47)$$

Hier gilt  $\alpha_0$  für die erste und  $\alpha_1$  für jede weitere Schicht.

# BET-Adsorptionsisotherme

## Grafische Darstellung



Üblichere Form der BET-Isotherme: Geradengleichung

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1}{cV_{\text{mono}}} + \frac{(c-1)z}{cV_{\text{mono}}} \quad (48)$$

ursprüngliche Gleichung zunächst auf beiden Seiten invertierten:

$$\frac{V_{\text{mono}}}{V} = \frac{(1-z)[1-(1-c)z]}{cz} \quad (49)$$

anschließend beide Seiten mit  $z/[(1-z)V_{\text{mono}}]$  multiplizieren:

$$\frac{V_{\text{mono}}}{V} \frac{z}{(1-z)V_{\text{mono}}} = \frac{(1-z)[1-(1-c)z]}{cz} \frac{z}{(1-z)V_{\text{mono}}} \quad (50)$$

$$\frac{z}{(1-z)V} = \frac{1-(1-c)z}{cV_{\text{mono}}} \quad (51)$$



Leicht andere Darstellung zur Offensichtlichkeit

$$\frac{z}{(1-z)V} = \overbrace{\frac{(c-1)}{cV_{\text{mono}}}}^{\text{Anstieg}} z + \overbrace{\frac{1}{cV_{\text{mono}}}}^{\text{y-Achsenabschnitt}} \quad (52)$$

☛ Auftragung von  $z/[(1-z)V]$  gegen  $z$

Bestimmung des Parameters  $c$

$$\frac{\frac{(c-1)}{cV_{\text{mono}}}}{\frac{1}{cV_{\text{mono}}}} = c - 1 \quad (53)$$

☛ Quotient von Anstieg und  $y$ -Achsenabschnitt

### Temperaturabhängigkeit der BET-Isotherme

- ▶ Konstante  $c$  hängt von der Temperatur ab
- ▶ kann mit den Enthalpieänderungen in Verbindung gebracht werden, die sich aus der Bildung der ersten und weiteren Schichten ergeben

### Herleitung

- ▶ entspricht weitestgehend der für die Langmuir-Isotherme
- ▶ Gibbs-Helmholtz-Gleichung: Temperaturabhängigkeit von  $\alpha_0$ ,  $\alpha_1$ ,  $c$

### Fahrplan

- ▶  $\alpha_0$  und  $\alpha_1$  als Funktion der relevanten Änderungen der Gibbs-Energien ausdrücken
- ▶  $c$  als Funktion der Gibbs-Energien ausdrücken

$\alpha_0$  als Funktion der relevanten Änderungen der Gibbs-Energie

- ▶  $\alpha_0$  bezieht sich auf die Bildung der ersten Monoschicht
- ▶ findet gemäß Langmuir-Isotherme statt

Entsprechend gilt:

$$\Delta_{\text{Ad}}G^\ominus = -RT \ln(\alpha_0 p^\ominus) \quad (54)$$

Lässt sich auch als Gibbs-Energie der Desorption ausdrücken:

$$\Delta_{\text{De}}G^\ominus = -\Delta_{\text{Ad}}G^\ominus \quad (55)$$

$$\Delta_{\text{De}}G^\ominus = RT \ln(\alpha_0 p^\ominus) \quad (56)$$

$$\alpha_0 p^\ominus = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{De}}G^\ominus}{RT}\right) \quad (57)$$

$\alpha_1$  als Funktion der relevanten Änderungen der Gibbs-Energie

- ▶  $\alpha_1$  bezieht sich auf die Bildung folgender Monoschichten
- ▶ analog zur Kondensation eines Gases zu einer Flüssigkeit

Beziehung zwischen  $\alpha_1$  und der Gibbs-Energie der Kondensation:

$$\Delta_{\text{Kond}} G^\ominus = -RT \ln(\alpha_1 p^\ominus) \quad (58)$$

Lässt sich als Gibbs-Energie der Verdampfung schreiben:

$$\Delta_{\text{Kond}} G^\ominus = -\Delta_{\text{Verd}} G^\ominus \quad (59)$$

$$\Delta_{\text{Verd}} G^\ominus = RT \ln(\alpha_1 p^\ominus) \quad (60)$$

$$\alpha_1 p^\ominus = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{Verd}} G^\ominus}{RT}\right) \quad (61)$$

$c$  als Funktion der Gibbs-Energien

$$c = \frac{\alpha_0}{\alpha_1} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta_{\text{De}}G^\ominus}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta_{\text{Verd}}G^\ominus}{RT}\right)} = \frac{\exp\left(\frac{\Delta_{\text{De}}H^\ominus}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_{\text{De}}S^\ominus}{R}\right)}{\exp\left(\frac{\Delta_{\text{Verd}}H^\ominus}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta_{\text{Verd}}S^\ominus}{R}\right)} \quad (62)$$

Begründung für den zweiten Schritt

- ▶ Gibbs-Energien in Form der korrespondierenden Enthalpien und Entropien ausgedrückt

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (63)$$

### Weitere Vereinfachungen

- ▶ Entropien von Desorption und Verdampfung mit ähnlichen Prozessen verknüpft
- ▶ Prozess: Entkommen von kondensiertem Adsorbat in die Gasphase
- ▶ können als identisch angenommen werden
- ▶ heben sich gegenseitig auf

$c$  als Funktion der Enthalpien der Desorption und Verdampfung

$$c = \exp\left(\frac{\Delta_{\text{De}}H^\ominus - \Delta_{\text{Verd}}H^\ominus}{RT}\right) \quad (64)$$

Vereinfachung für den Fall  $c \gg 1$

$$\frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{1}{1 - z} \quad (65)$$

Begründung unter Berücksichtigung von  $0 \leq z < 1$

$$\frac{V}{V_{\text{mono}}} = \frac{cz}{(1 - z)[1 - (1 - c)z]} \quad (66)$$

$$= \frac{cz}{(1 - z) \underbrace{(1 - z + cz)}_{\approx cz \text{ für } c \gg 1}} \approx \frac{1}{1 - z} \quad (67)$$

Heterogene Reaktionen

Adsorption: Physi- und Chemisorption

Adsorptionsisothermen

Geschwindigkeit von Oberflächenprozessen



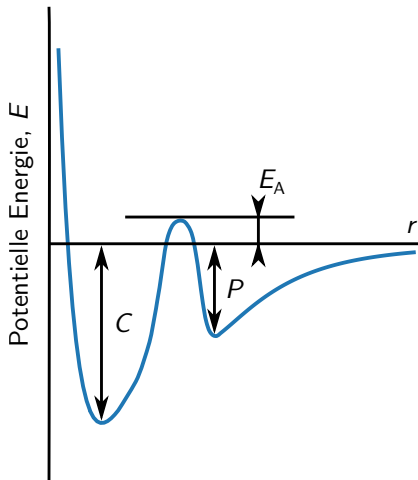
### Molekulares Bild der Adsorption und Desorption

- ▶ Verlauf der Chemisorption
- ▶ Geschwindigkeiten von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen
- ▶ Diffusionsgeschwindigkeit auf Oberflächen

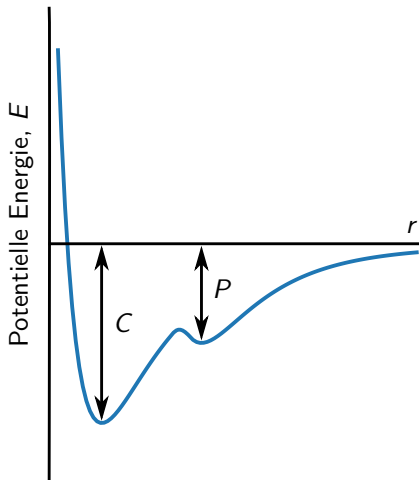
### Verlauf der Chemisorption

- ▶ Physisorption grundsätzlich vorangehend
- ▶ Chemisorption kann aktivierter Prozess sein
- ▶ potentielle Energie steigt immer zwischen Vorprodukt durch Physisorption und finaler Chemisorption an
- ☛ relative Lage der Kurven der potentiellen Energie von Physis- und Chemisorption entscheidet über Aktivierungsbarriere

**aktiviert**



**nicht aktiviert**



### Geschwindigkeit der Adsorption

- ▶ hängt von der Adsorptionswahrscheinlichkeit  $s$  ab

$$s = \frac{\text{Häufigkeit der Adsorption von Teilchen}}{\text{Häufigkeit des Auftreffens von Teilchen}} \quad (68)$$

- ▶ Nenner lässt sich aus der kinetischen Gastheorie berechnen
- ▶ Zähler kann gemessen werden: Druckänderung über einer Probe

### Adsorptionswahrscheinlichkeit

- ▶ kann über sehr weiten Bereich variieren, von  $< 10^{-2}$  bis nahezu 1
- ▶ nimmt mit steigendem Bedeckungsgrad der Oberfläche ab

### Vereinfachende Annahme

- ▶  $s$  proportional zur Zahl freier Bindungsstellen

$$s = (1 - \theta)s_0 \quad (69)$$

$s_0$  – Adsorptionswahrscheinlichkeit einer komplett sauberen Oberfläche

### Realität: oft anderes Verhalten

- ▶ Adsorptionswahrscheinlichkeit bleibt zunächst fast konstant
- ▶ fällt dann plötzlich ab einem gewissen Bedeckungsgrad steil ab
- ☞ mögliche Erklärung: Molekül wandert zunächst über die Oberfläche, bis es auf eine freie Bindungsstelle trifft

### Desorption

- ▶ erfordert grundsätzlich Aktivierungsenergie
- ▶ adsorbierte Teilchen müssen aus Potenzialminimum angehoben werden
- ▶ lässt sich (vereinfacht) als Reaktion erster Ordnung darstellen
- ▶ Temperaturabhängigkeit sollte Arrhenius-Verhalten zeigen

$$k_{\text{De}} = A \exp\left(-\frac{E_{\text{A,De}}}{RT}\right) \quad (70)$$

$E_{\text{A,De}}$  – Aktivierungsenergie der Desorption

### Aktivierungsenergie der Desorption

- ▶ sollte ungefähr der Enthalpie der Physisorption entsprechen

### Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Desorption

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{A,De}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{A,De}}{RT}\right) \quad \tau_0 = \frac{\ln 2}{A} \quad (71)$$

- ☛ positives Vorzeichen im Exponenten: Je größer die Aktivierungsenergie, desto länger die Halbwertszeit der Desorption.

### typische Verweilzeiten bei Raumtemperatur

- ▶ physisorbierte Teilchen: 25 ns
- ▶ chemisorbierte Teilchen: 1 h

### Beweglichkeit von Teilchen auf Oberflächen

- ▶ abhängig von der Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat

### Diffusion auf der Oberfläche

- ▶ meist aktivierter Prozess
- ▶ Aktivierungsenergie meist ca. 20 % der Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Oberfläche
- ▶ konkreter Wert von vielen Faktoren beeinflusst (Temperatur, Bedeckungsgrad, Art der Oberfläche, ...)

### Diffusionskoeffizient $D$

- ▶ durch mikroskopische Verfahren direkt bestimmbar
- ▶ aus der beobachteten in der Zeit  $\tau$  zurückgelegten Strecke  $d$

$$d = (D\tau)^{1/2} \quad (72)$$

### Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{A,\text{Diff}}}{RT}\right) \quad (73)$$

- ☛ Arrhenius-artiger Ausdruck (wie zu erwarten)





- Bei heterogenen Reaktionen sind unterschiedliche Phasen involviert. Die Reaktion läuft an der Grenzschicht zwischen den Phasen ab.
- Grenzschichten und Oberflächen sind zweidimensional. Das hat Auswirkungen auf Dynamik und Kinetik.
- Adsorption lässt sich in Physi- und Chemisorption unterteilen. Die beteiligten Bindungen und Energien unterscheiden sich.
- Adsorptionsisothermen beschreiben den druckabhängigen Bedeckungsgrad einer Oberfläche bei konstanter Temperatur.
- Die Beweglichkeit des Adsorptivs auf der Oberfläche ist ähnlich wichtig wie die Ad- und Desorptionsgeschwindigkeit.