WW zwischen Molekülen und Oberflächen

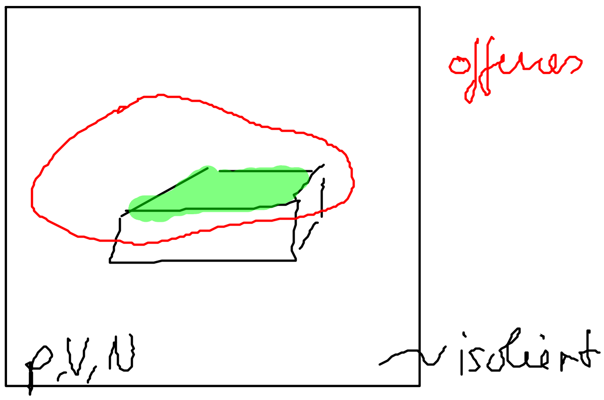
Chemisorption an Metallen

Dissoziative Chemisorption

- Molekül liegt in atomarer Form an Oberfläche vor

  ⇒ elementare Katalyse

statistische Thermodynamik



- Spektroskopie ⇒ q_i, E_i
- stat. Thermodynamik
- Thermodynamik ⇒ p, V

$\Xi(T,V,\mu)$

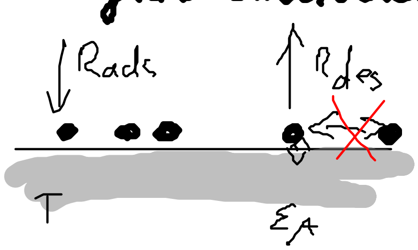
statistische Zustandssumme Ξ

$$\Xi = \sum_{N_i} \exp\left[\frac{1}{kT}(\mu_i E_i - F_{N_i})\right]$$

Wahrscheinlichkeit ein solches System zu finden:

$$\omega_{N_i} = \frac{Z_{N_i} \exp\left[\frac{1}{kT}\mu_i N_i\right]}{\Xi} \qquad F = f(\Xi)$$

Oberflächenmodell: Langmuir-Isotherme



- Adsorptionsisotherme $\Theta(p_A)$

$\varepsilon_{A-A} = 0$ ⇒ laterale WW vernachlässigt

$\varepsilon_{diff} \to \infty$ ⇒ keine Bewegung auf Oberfläche

$\Theta \leq 1ML$ ⇒ 2D System

⇒ ununterscheidbare Plätze an Oberfl.

$N \Rightarrow$ Adsorptionsplätze

$N_a \Rightarrow$ Zahl der belegten Plätze

- mögliche Verteilungen Na Teilchen auf N Plätzen

$$C_N^{N_a} = \frac{N!}{N_a!\,(N-N_a)!} \qquad E = N_A \cdot \varepsilon_A$$

- Zustandssummen $Z_{N_a} = C_N^{N_a} \exp[\frac{1}{kT} N_a \varepsilon_a]$

$$\Xi = \sum_{N_a=0}^{N} Z_{N_a} \exp[\frac{1}{kT} N_a \mu_a]$$

$$= (1 + \exp[\frac{1}{kT}(\varepsilon_a + \mu_a)])^N$$

- Wahrscheinlichkeit Na Teilchen auf Oberfläche

$$p(N_a) = \frac{Z_{N_a} \exp[\frac{1}{kT} N_a \mu_a]}{\Xi}$$

$$\langle N_a \rangle = \sum_{N_a=0}^{N} N_a\, p(N_a) = kT \frac{\partial}{\partial \mu_a} \ln(\Xi)$$

$$\ln(\Xi) = \ln\left((1 + \exp[\frac{1}{kT}(\varepsilon_a + \mu_a)])^N\right)$$

$$\langle N_a \rangle = kTN \frac{\partial}{\partial \mu_a} \ln(1 + \exp[\frac{1}{kT}(\varepsilon_a + \mu_a)])$$

$$\Theta = \frac{\langle N_a \rangle}{N} = \frac{\exp[\frac{1}{kT}(\varepsilon_a + \mu_a)]}{1 + \exp[\frac{1}{kT}(\varepsilon_a + \mu_a)]}$$

- gesucht $\Theta(p) \quad \Rightarrow \mu(T,p)$

Zustandssumme des Gases $\qquad Z_{tr} = \frac{V_a}{h^3}(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}$

Höhe des Atoms h $\qquad Z_a = \frac{Z^{N_a}}{N_a!}$

$\Rightarrow \mu = -kT \frac{\partial}{\partial N_a} \ln(Z_a)$ (wann ändert sich Zahl der Teilchen um eins ?)

$$= -kT \frac{\partial}{\partial N_a} \ln\left(\frac{Z^{N_a}}{N_a!}\right)\Bigg|_{N_a,T} = -kT \frac{\partial}{\partial N_a}(N_a \ln Z - \ln N_a!)\Bigg|_{N_a,T}$$

- Stirling Formel : $\ln N_a! = N_a \ln N_a - N_a$

$$\Rightarrow \mu = -kT \frac{\partial}{\partial N_a}(N_a \ln Z_{N_a} - N_a \ln N_a - N_a)$$

$$= -kT(\ln Z - \ln N_a + \frac{N_a}{N_a} - 1) = -kT \ln \frac{Z}{N_a}$$

$$Z = \frac{V_a}{h^3}(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}} \qquad p_a V_a = N_a kT$$

$$\Rightarrow \boxed{\mu = kT \ln\left(\frac{p_a}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi m kT}\right)^{\frac{3}{2}}\right)}$$

$$\Theta = \frac{\langle N_a \rangle}{N} = \frac{\exp\left[\frac{1}{kT}(\varepsilon_a + \mu_a)\right]}{1 + \exp\left[\frac{1}{kT}(\varepsilon_a + \mu_a)\right]}$$

$$\boxed{\Theta = \frac{p_a}{p_a + p_0(T)}} \qquad \text{mit } p_0(T) = \left(\frac{2\pi k m T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} kT \exp\left[-\frac{1}{kT}\varepsilon_a\right]$$

Eigenschaft der adsorbierenden Gasteilchen

- Im Gleichgewicht $R_{ads}(T) = R_{des}(T)$

$$\left.\begin{array}{l} R_{ads} \sim p_a(1-\Theta) \\ R_{des} \sim \Theta \end{array}\right\} \quad \boxed{p_a(1-\Theta) = c\,\Theta}$$

$$\Rightarrow \quad p_a = p_a\Theta + c\Theta, \quad \Theta(p_a + c) = p_a$$

$$\Theta = \frac{p_a}{p_a + c}$$

mit $c = p_0(T)$

- p groß $\quad \Theta \longrightarrow 1$

p klein $\quad \Theta \longrightarrow 0$

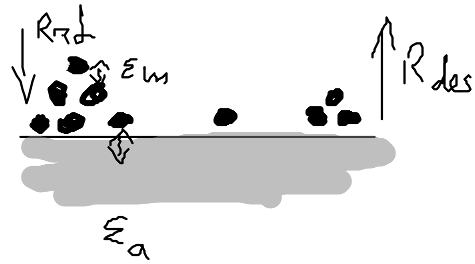
$p_0 = p_a \quad \Theta = \frac{1}{2}$

- Bindungsenergie ε_a

$\Rightarrow$ kein vollständiges Bild

Vernachlässigung von ε_{A-A}, $\varepsilon_{AS} = \varepsilon_a$

BET-Isotherme Brunauer-Emmett-Teller



$n(t)$ aus n_a und n_m

- $\varepsilon_a \gg \varepsilon_m$
- 2D-System $\longrightarrow$ 3D Kondensation
- ε_m: Physisorption (Van der Waals) Kondensationsenergie
- keine ε_{diff}
- $\varepsilon_{A-A} \longrightarrow \varepsilon_{m-m}$ keine laterale WW
  2D 3D

- Zustandssumme

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \exp\left[\frac{1}{kT} n \mu_a\right] \qquad Z_n = Z_1 (Z)^{n-1} \quad n > 2$$

- 1. Monolage $\quad Z_1 = \exp\left[\frac{1}{kT} \varepsilon_a\right]$

  n. Monolage $\quad Z = \exp\left[\frac{1}{kT} \varepsilon_m\right]$

$$\Xi = 1 + \exp\left[\frac{1}{kT} \mu_a\right] Z_1 \sum_{n=0}^{\infty} Z^n \exp\left[\frac{1}{kT} n \mu_a\right]$$

- geometr. Reihe $\quad \sum_{n=0}^{\infty} q^n = \frac{1}{1-q} \qquad q = Z \exp\left[\frac{1}{kT} \mu_a\right]$

$$\Rightarrow \quad \Xi = \frac{1 - (Z - Z_1) \exp\left(\frac{1}{kT} \mu_a\right)}{1 - Z \exp\left[\frac{1}{kT} \mu_a\right]}$$

$$\Theta = \frac{1}{\Xi} \sum_{n=0}^{\infty} Z_n \exp\left[\frac{1}{kT} n \mu_a\right]$$