

KINETIK DER DURCH EINE ISOTHERME VOM TĚMKIN-TYPUS BESCHRIEBENEN ADSORPTION, DIE DURCH DIE DIFFUSION ZU EINER EBENEN RESPEKTIVE KUGELFÖRMIGEN OBERFLÄCHE BEGRENZT WIRD

J.J.VOGEL

*J. Heyrovský-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 1*

Eingegangen am 3. Juni 1971

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Kinetik der durch eine Isotherme vom Těmkin-Typus beschriebenen Adsorption eines Stoffes, bei der die Diffusion des Stoffes zu einer ebenen und sphärischen Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Es werden Formeln für die Abschätzung der maximalen Abweichung des gemessenen Bedeckungsgrades vom berechneten abgeleitet. Die Abschätzung der maximalen Abweichung kann mit beliebiger Genauigkeit durchgeführt werden, ohne daß es notwendig ist, die betreffenden Integralgleichungen numerisch zu lösen.

Die Isothermen, die den Effekt des linearen Anstiegs der freien Standardenthalpie der Chemisorption ΔH^0 mit wachsender Bedeckung der Oberfläche respektieren, haben folgende Gestalt¹:

$$[1 - \exp(\beta\theta)] [1 - \exp(\beta(1 - \theta))]^{-1} \exp(\beta(1 - \theta)) = Kc, \quad (1)$$

$$\exp(\beta\theta) = Kc, \quad (2)$$

$$\theta \exp(\beta\theta)/(1 - \theta) = Kc. \quad (3)$$

Die Isotherme (1) bezeichnet man gewöhnlich als die Těmkin-Isotherme, die Isotherme (2) als die logarithmische Těmkin-Isotherme und die Isotherme (3) als die Frumkin-Isotherme. In allen Fällen tritt ein durch die Beziehung $\beta = r/RT$ definierter Faktor auf, in welchem r die Konstante aus der Beziehung $\overline{\Delta G^0} = \Delta G^0 + r\theta$, θ der Bedeckungsgrad und c die Konzentration des der Adsorption unterliegenden Stoffes in der Lösung ist. Der Faktor β pflegt Werte von 0 bis 10 zu haben, ausnahmsweise ist er negativ. K ist die Konstante der Isotherme.

Formulierung des Problems

Ist die experimentelle Anordnung dermaßen gestaltet, daß die der Adsorption unterliegenden Moleküle nur durch Diffusion zur Oberfläche transportiert werden, und ist die Adsorption gegenüber der Diffusion sehr schnell, so hat die Gleichung, die beide Prozesse für eine sphärische Oberfläche beschreibt, folgende Gestalt:

$$\partial c / \partial t = D(\partial^2 c / \partial s^2) + 2D(\partial c / \partial s) / s,$$

$$t = 0, \quad s \geq s_0: \quad c = c^*, \quad \Theta = \Theta^*,$$

$$t > 0, \quad s = s_0: \quad D\Gamma_m^{-1} \int_0^t (\partial c / \partial a)_\tau d\tau = \Theta - \Theta^*, \quad \Theta^* < \Theta, \quad (4)$$

$$t > 0, \quad s = s_0: \quad F(\Theta) = Kc,$$

$$t > 0, \quad s \rightarrow \infty: \quad c \rightarrow c^*,$$

$F(\Theta) = Kc$ ist die allgemeine Bezeichnung der Isothermen (1) bis (3). D ist der Diffusionskoeffizient, Γ die Oberflächenkonzentration des Adsorbates, Γ_m die Oberflächenkonzentration des Adsorbates bei vollständiger Bedeckung der Oberfläche, Θ der sog. Bedeckungsgrad, der durch die Beziehung $\Theta = \Gamma/\Gamma_m$ definiert ist, c^* ist die Konzentration des adsorbierten Stoffes in der Lösung in großer Entfernung von der Oberfläche, Θ^* der Bedeckungsgrad zur Zeit $t = 0$, s_0 der Radius der sphärischen Oberfläche.

Die Gleichung (4) überführen wir durch die bekannte Transformation $c = C/s$ in das planare Problem für C und dieses in der gleichen Weise wie in der vorangehenden Arbeit² in die äquivalente Integralgleichung für Θ :

$$\Theta(t) = b(t) - a \int_0^t (\gamma + 1/(t - \tau)^{1/2}) F(\Theta(\tau)) d\tau, \quad (5)$$

wobei

$$b(t) = \Theta^* + \Gamma_m^{-1} \pi^{-1/2} D^{1/2} c^* (2t^{1/2} + (\pi D)^{1/2} t/s_0), \quad (6)$$

$$a = D^{1/2} / (K\Gamma_m \pi^{1/2}), \quad \gamma = (\pi D)^{1/2} / s_0$$

gilt.

Die Beziehungen für die Diffusion zur ebenen Oberfläche leiten wir ab, indem wir für die Funktionen mit dem Parameter s_0 die Grenzwerte dieser Funktionen für $s_0 \rightarrow \infty$ einsetzen; der Fall mit der ebenen Oberfläche ist also ein spezieller Fall der sphärischen.

Abschätzung des Unterschiedes zwischen dem gemessenen und dem berechneten Bedeckungsgrad

Wie in der vorangehenden Arbeit² dargelegt wurde, ist es vorteilhafter, als die numerische Rechnung durchzuführen, eine Beziehung abzuleiten, die es möglich macht, die maximale Differenz zwischen dem gemessenen Bedeckungsgrad $\tilde{\Theta}(t)$ und dem berechneten $\Theta(t)$ nach Gleichung (5) zur Zeit $t \in \langle 0, t' \rangle$ zu bestimmen. Zur Ableitung der angeführten Beziehungen benützen wir die Sätze aus der vorangehenden

Arbeit². Die Lösung der Gleichung (5) suchen wir, ebenso wie in der vorhergehenden Arbeit², im Raum $C^+(0, t')$, das Gebiet G wählen wir so, daß es das Innere des Intervalles $\langle f, g \rangle$ bildet, wobei $f(t) = 0, g(t) = 1$ für jedes $t \in \langle 0, t' \rangle$ ist.

Der Operator der Gleichung (5) hat die Gestalt:

$$\mathbf{A}y = -a \int_0^t (\gamma + 1/(t - \tau)^{1/2}) F(y(\tau)) d\tau \quad (7)$$

und ist in G für $\beta > 0$ für die Isothermen (1) bis (3) antiton und stetig. Liegen u_0, v_0 innerhalb des Gebietes G und gilt für die gegebenen Werte der Konstanten* $D, K, \Gamma_m, \Theta, c^*, s_0, \beta > 0$ für die Isothermen (1) bis (3)

$$u_0 \leq b(t) + \mathbf{A}v_0 \leq v_0, u_0 \leq b(t) + \mathbf{A}u_0 \leq v_0, \quad (8)$$

so liegt, wenn die Menge $\{u | u = b(t) + \mathbf{A}z, u, z \in \langle u_0, v_0 \rangle\}$ kompakt ist, die Lösung von Θ der Gleichung (5) in $\langle u_0, v_0 \rangle$. Liegt auch die gemessene Kurve $\tilde{\Theta}$ in $\langle u_0, v_0 \rangle$, so gilt für die Differenz zwischen der gemessenen Kurve und der Lösung der Gleichung (5):

$$\max_{t \in \langle 0, t' \rangle} |\tilde{\Theta} - \Theta| \leq \max_{t \in \langle 0, t' \rangle} |v_0 - u_0| \quad (9)$$

Im Hinblick auf die große Zahl der die betreffenden Probleme charakterisierenden Parameter: $D, K, \Gamma_m, \Theta^*, c^*, s_0, \beta$, ist die Berechnung der Lösung der Gleichung (5) und ihre Verifikation nach dem üblichen Verfahren³⁻⁵, d.h. durch Aufsuchen identischer Gestalten der berechneten und gemessenen Kurven, ohne Anwendung eines Computers praktisch nicht durchführbar, wenn die Gebiete der angeführten Konstanten groß sind.

LITERATUR

1. Gileadi E.: *Electrosorption*. Plenum Press, New York 1967.
2. Vogel J. J.: diese Zeitschrift 38, 979 (1973).
3. Holub K., Němec L.: J. Electroanal. Chem. 11, 1 (1966).
4. Holub K., Němec L.: J. Electroanal. Chem. 18, 209 (1968).
5. Rampazzo L.: Electrochim. Acta 14, 733 (1969).

Übersetzt von H. Bažantová.

* Die angeführten Konstanten, mit Ausnahme von β , können nur positive Werte haben, was aus ihrer physikalischen Bedeutung offensichtlich ist.