

8. Mathematischer Anhang

8.1. Eigenschaften und Wertebereiche der Parameter in Gl. 5.95 für α unter Annahme eines Temkin-Adsorptionsverhaltens von Br^- und Cl^- an TiO_2 -Partikeln

Die Gl. 5.95

$$\alpha = 1 - \Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) [1 - \Theta(\text{X}^-)] \frac{\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})})}{E_a} - \Phi^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}) \Theta(\text{X}^-) \frac{\Delta H^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})})}{E_a} - \frac{\Delta H^\circ_{\text{Ad,X}}}{E_a} \overline{N_{\text{bX}}} \Theta(\text{X}^-) \left[1 - \xi_{\text{X}} \Theta(\text{X}^-) \left(1 - \frac{\overline{N_{\text{bX}}}}{2N_{\text{Ad,X,max}}} \right) \right]$$

wurde in Abschn. 5.3.3.2 mit den folgenden Voraussetzungen hergeleitet:

- Die Enthalpien für Photodeaggregation, Protonierung und Doppelschichtaufbau kompensieren sich weitgehend (Abschn. 5.3.2).
- Aufgrund energetisch unterschiedlicher Adsorptionsplätze auf den Partikeln und elektrostatischer Wechselwirkung zwischen den adsorbierenden Halogenid-Ionen ist die Adsorptionswärme nach TEMKIN abhängig vom Bedeckungsgrad [82, 194]

$$\Delta H_{\text{Ad,X}} = \Delta H^\circ_{\text{Ad,X}} (1 - \xi_{\text{X}} \Theta_{\text{X}}^*). \quad (5.90)$$

- Die Quantenausbeute der Dihalogenradikalanion-Bildung ist abhängig vom Bedeckungsgrad

$$\Phi(\text{X}_2^{\bullet-}) = \Phi^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}) \Theta(\text{X}^-). \quad (5.72)$$

- Die Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung ist aufgrund der Verdrängung von spezifisch adsorbierten Wassermolekülen durch spezifisch adsorbierende Halogenid-Ionen ebenfalls abhängig vom Bedeckungsgrad der Partikeln mit Halogenid-Ionen

$$\Phi(\text{HO}^\bullet) = \Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) [1 - \Theta(\text{X}^-)]. \quad (5.73)$$

Gl. 5.95 ist eine quadratische Gl. in $\Theta(\text{X}^-)$ und läßt sich umformulieren zu

$$\alpha = \alpha_0 + \text{const}_1 \Theta(\text{X}^-) + \text{const}_2 \Theta^2(\text{X}^-), \quad (8.1)$$

mit

$$\alpha_0 = 1 - \Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) \frac{\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})})}{E_a} \quad (8.1a)$$

$$\text{const}_1 = \frac{1}{E_a} \left[\Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) \Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})}) - \Phi^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}) \Delta H^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})}) - \overline{N_{\text{bX}}} \Delta H^\circ_{\text{Ad,X}} \right] \quad (8.1b)$$

$$\text{const}_2 = \frac{1}{E_a} \overline{N_{\text{bX}}} \Delta H^\circ_{\text{Ad,X}} \xi_X \left(1 - \frac{\overline{N_{\text{bX}}}}{2N_{\text{Ad,X,max}}} \right). \quad (8.1c)$$

α_0 gilt für $\Theta(\text{X}^-) = 0$ und wurde in Halogenid-freier Suspension unmittelbar gemessen: $\alpha_0 \approx 0.9$ (Abschn. 5.2.1). Daraus wurde mit $\Delta H^\circ(\text{HO}^\bullet_{(\text{aq})}) = 281 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abschn. 2.2.2) und $E_a = 337 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Kap. 4) die Quantenausbeute $\Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) = 0.12$ (Abschnitte 5.2.1 und 5.3.2) ermittelt. Dihalogenradikalanion-Bildungsenthalpien wurden in Abschn. 2.2.2 zu $\Delta H^\circ(\text{Br}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})}) = 171 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta H^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-}_{(\text{aq})}) = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$ abgeschätzt. Für die zugehörigen Quantenausbeuten in wäßrigen Br^- - bzw. Cl^- -haltigen TiO_2 -Suspensionen lassen sich aus den Daten von MOSER und GRÄTZEL [124] obere Grenzwerte angeben. Es sind $\Phi^\circ(\text{Br}_2^{\bullet-}) \approx 0.17$ bzw. $\Phi^\circ(\text{Cl}_2^{\bullet-}) \approx 0.086$ (Abschn. 5.3.3.2).

Die folgende Analyse grenzt den Wertebereich der zu bestimmenden unbekanntenen Größen ein. Dazu werden reduzierte Variablen eingeführt, deren Bezugspunkt das Maximum der Gln. 5.95 bzw. 8.1 mit den Koordinaten $(\Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-), \alpha_{\text{max}})$ sei. Zunächst folgt aus Gl. 8.1c wegen exothermer Adsorption ($\Delta H^\circ_{\text{Ad,X}} < 0$) auch $\text{const}_2 < 0$. Es gilt

$$\frac{d\alpha}{d\Theta(\text{X}^-)} = \text{const}_1 + 2 \cdot \text{const}_2 \Theta(\text{X}^-), \quad (8.2)$$

und damit

$$\begin{aligned} 0 &= \text{const}_1 + 2 \cdot \text{const}_2 \Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-) \\ \Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-) &= -\frac{\text{const}_1}{2 \cdot \text{const}_2}. \end{aligned} \quad (8.3)$$

Es muß also wegen $0 < \Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-) \leq 1$ sein: $0 < \text{const}_1 \leq -2 \cdot \text{const}_2$. Die für $\alpha_{\text{max}}(\text{X}^-)$ formulierte Gl. 8.1

$$\alpha_{\text{max}}(\text{X}^-) = \alpha_0 + \text{const}_1 \Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-) + \text{const}_2 \Theta_{\alpha_{\text{max}}}^2(\text{X}^-) \quad (8.4)$$

führt nach Einsetzen von Gl. 8.3 auf

$$\text{const}_1 = \frac{2[\alpha_{\text{max}}(\text{X}^-) - \alpha_0]}{\Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)} \quad (8.5a)$$

$$\text{const}_2 = \frac{\alpha_0 - \alpha_{\text{max}}(\text{X}^-)}{\Theta_{\alpha_{\text{max}}}^2(\text{X}^-)}, \quad (8.5b)$$

womit Gl. 8.1 sich schreiben läßt als

$$\alpha = \alpha_0 + 2 [\alpha_{\max}(\text{X}^-) - \alpha_0] \frac{\Theta(\text{X}^-)}{\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)} + [\alpha_0 - \alpha_{\max}(\text{X}^-)] \left(\frac{\Theta(\text{X}^-)}{\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)} \right)^2. \quad (8.6)$$

In Gl. 8.6 ist $\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)$ die einzige Unbekannte, denn $\alpha_{\max}(\text{X}^-)$ läßt sich aus den Meßwerten in Abb. 8.1 (identisch mit Abb. 5.16, S. 77) ablesen zu $\alpha_{\max}(\text{Br}^-) \approx 1.2$ und $\alpha_{\max}(\text{Cl}^-) \approx 1.3$.

Der Bedeckungsgrad $\Theta_e(\text{X}^-)$ muß bei der größten untersuchten Halogenid-Konzentration $c_e(\text{X}^-) = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ kleiner als eins sein, so daß

$$\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-) < \Theta_e(\text{X}^-) < 1 \quad (8.7)$$

gilt. Lösen der quadratischen Gl. 8.6 für die Koordinaten $(\Theta_e(\text{X}^-), \alpha_e(\text{X}^-))$ liefert

$$\frac{\Theta_e(\text{X}^-)}{\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)} \Big|_{1,2} = 1 \pm \sqrt{1 - \frac{\alpha_0 - \alpha_e(\text{X}^-)}{\alpha_0 - \alpha_{\max}(\text{X}^-)}},$$

wovon wegen des linken Teils von Ungleichung 8.7 lediglich

$$\frac{\Theta_e(\text{X}^-)}{\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)} = 1 + \sqrt{1 - \frac{\alpha_0 - \alpha_e(\text{X}^-)}{\alpha_0 - \alpha_{\max}(\text{X}^-)}} \quad (8.8)$$

eine physikalisch-chemisch sinnvolle Lösung darstellt. Einsetzen von $\alpha_e(\text{Br}^-) \approx \alpha_e(\text{Cl}^-) \approx 1.03$ (Abb. 8.1) ergibt wegen des rechten Teils von Ungleichung 8.7

$$\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{Br}^-) < 0.57 \quad (8.9a)$$

$$\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{Cl}^-) < 0.55. \quad (8.9b)$$

Aufgrund der Kryo-TEM-Aufnahmen in Abschn. 5.1.6 (S. 67) erscheint die Relation $\overline{N_{\text{bX}}} \ll 2N_{\text{Ad,X,max}}$ plausibel, weswegen für $const_2$ in Gl. 8.1c

$$const_2 \approx \frac{1}{E_a} \overline{N_{\text{bX}}} \Delta H_{\text{Ad,X}}^\circ \xi_{\text{X}} \quad (8.10)$$

geschrieben werden kann. Aus Gl. 8.3 unter Verwendung von Gl. 8.1b folgt dann

$$\xi_{\text{X}} \Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-) \approx \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) \Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^\bullet) - \Phi^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}) \Delta H^\circ(\text{X}_{2(\text{aq})}^{\bullet-})}{\overline{N_{\text{bX}}} \Delta H_{\text{Ad,X}}^\circ} \right]. \quad (8.11)$$

Wegen $\Delta H_{\text{Ad,X}}^\circ < 0$, sonst würde keine Adsorption ablaufen, ist der Klammerausdruck in Gl. 8.11 größer als eins. In Zusammenhang mit den Relationen Gln. 8.9a und 8.9b betrachtet, müssen daher die ξ_{X} an ihren oberen Grenzen liegen

$$\xi_{\text{X}} \approx 1, \quad (8.12)$$

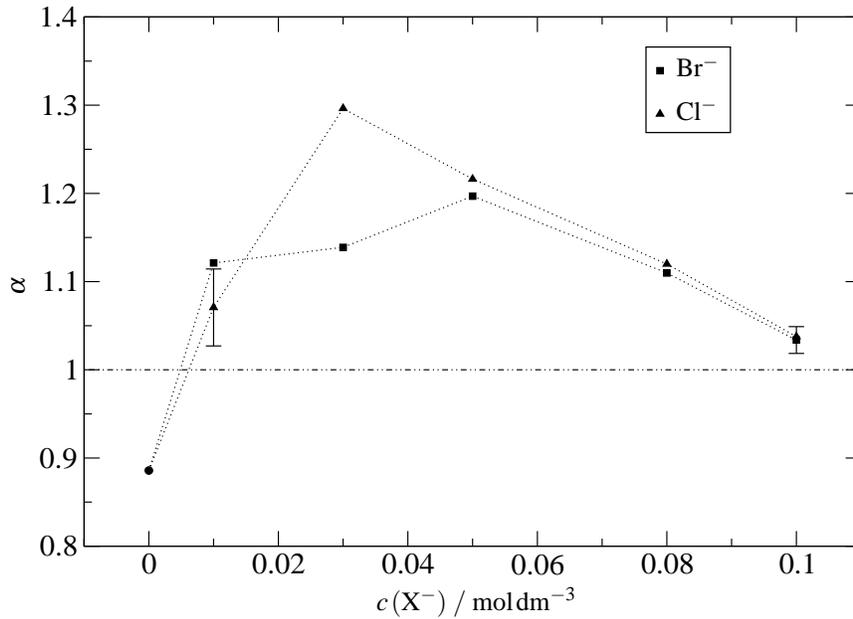


Abbildung 8.1.: α für Suspensionen von $1 \text{ g dm}^{-3} \text{ TiO}_2 (2.4 \text{ nm}) | \text{H}_2\text{O}, \text{X}^-, \text{O}_2, \text{pH} = 1$ (angepaßt mit HClO_4). Im untersuchten Konzentrationsbereich der Halogenide $\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{Cl}^-$ dominieren exotherme Beiträge zum photoinduzierten Netto-prozeß ($\alpha > 1$).

und der Klammerausdruck darf nicht allzu viel größer als eins sein

$$|\overline{N_{bX}} \Delta H_{\text{Ad},X}^\circ| > \Phi^\circ(\text{HO}^\bullet) \Delta H^\circ(\text{HO}_{(\text{aq})}^{\bullet-}) - \Phi^\circ(\text{X}_2^{\bullet-}) \Delta H^\circ(\text{X}_{2(\text{aq})}^{\bullet-}). \quad (8.13)$$

Daraus folgt, daß die oberen Grenzen der $\Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)$ (Gln. 8.9a und 8.9b) gleichzeitig die besten Näherungswerte darstellen.

Die abgeleiteten Relationen sind im Ansatz für die TEMKIN-Isotherme der Suspensionen verwendbar.

$$\frac{\Theta(\text{X}^-)}{1 - \Theta(\text{X}^-)} = b_0 \cdot c(\text{X}^-) e^{-\frac{\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ}{RT} [1 - \xi_X \Theta(\text{X}^-)]} \quad (5.96)$$

Angewendet auf $\Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)$

$$\frac{\Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)}{1 - \Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)} = b_0 \cdot c_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-) e^{-\frac{\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ}{RT} [1 - \Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)]}$$

existiert unter Beachtung der Näherungsgl. 8.12 eine Bestimmungsgl. für b_0

$$b_0 = \frac{\Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)}{1 - \Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)} \cdot \frac{1}{c_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)} e^{\frac{\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ}{RT} [1 - \Theta_{\alpha_{\text{max}}}(\text{X}^-)]}, \quad (8.14)$$

in der $c_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)$ für die Halogenid-Konzentration steht, bei der α_{\max} gefunden wurde. Eingesetzt in Gl. 5.96 (unter erneuter Beachtung der Näherungsgl. 8.12) ergibt sich

$$\frac{\Theta(\text{X}^-)}{1 - \Theta(\text{X}^-)} = \frac{\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)}{1 - \Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)} \cdot \frac{c(\text{X}^-)}{c_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)} e^{-\frac{\Delta H_{\text{Ad,X}}^\circ}{RT} [\Theta_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-) - \Theta(\text{X}^-)]}. \quad (8.15)$$

Diese Gl. muß für $0 \leq c(\text{X}^-) \leq 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\alpha_{\max}}(\text{Br}^-) = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ und $c_{\alpha_{\max}}(\text{Cl}^-) = 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$ erfüllt sein.

Zur Auswertung von Gl. 8.15 wurden unter Variation von $\Delta H_{\text{Ad,X}}^\circ$ Datensätze für $\Theta(\text{X}^-)$, $c(\text{X}^-)$ und α berechnet, welche die in diesem Abschnitt zusammengefaßten Randbedingungen erfüllen. Abb. 8.2 zeigt die entsprechenden graphischen Darstellungen. Gemessen an der Fixierung der simulierten Kurven an den Koordinaten $(0, \alpha_0)$ und $(c_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-), \alpha_{\max})$ sind im Konzentrationsbereich $c(\text{X}^-) \leq c_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-)$ akzeptable Anpassungen für $|\Delta H_{\text{Ad,X}}^\circ| < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ zu erzielen. Größere $|\Delta H_{\text{Ad,X}}^\circ|$ resultieren in zu steilen Anstiegen in diesem Konzentrationsbereich. Für $\Delta H_{\text{Ad,X}}^\circ > -5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ergeben sich keine wesentlichen Verbesserungen und die Relation $\overline{N}_{\text{bX}} \ll 2N_{\text{Ad,X,max}}$ verliert ihre Gültigkeit. Gemäß Gln. 8.11 und 8.12 lassen sich $\overline{N}_{\text{bBr}^-} \approx 2 \dots 7$ und $\overline{N}_{\text{bCl}^-} \approx 6 \dots 26$ abschätzen. Weiterhin errechnet sich nach Gl. 8.14 der Wertebereich $b_0(\text{X}^-) \approx 1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \dots 6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

In diesen Abschätzungen reflektiert sich der Vorteil der Analyse unter Zuhilfenahme einer TEMKIN-Adsorptionsisotherme, die die Eingrenzung von Wertebereichen wesentlicher Parameter erlaubt. Da aber im Konzentrationsbereich $c_{\alpha_{\max}}(\text{X}^-) < c(\text{X}^-)$ prinzipiell keine Anpassung möglich ist, muß auch hier wie im Fall der Analyse nach LANGMUIR-Adsorption geschlußfolgert werden, daß \overline{N}_{bX} abhängig ist von der Halogenid-Konzentration.

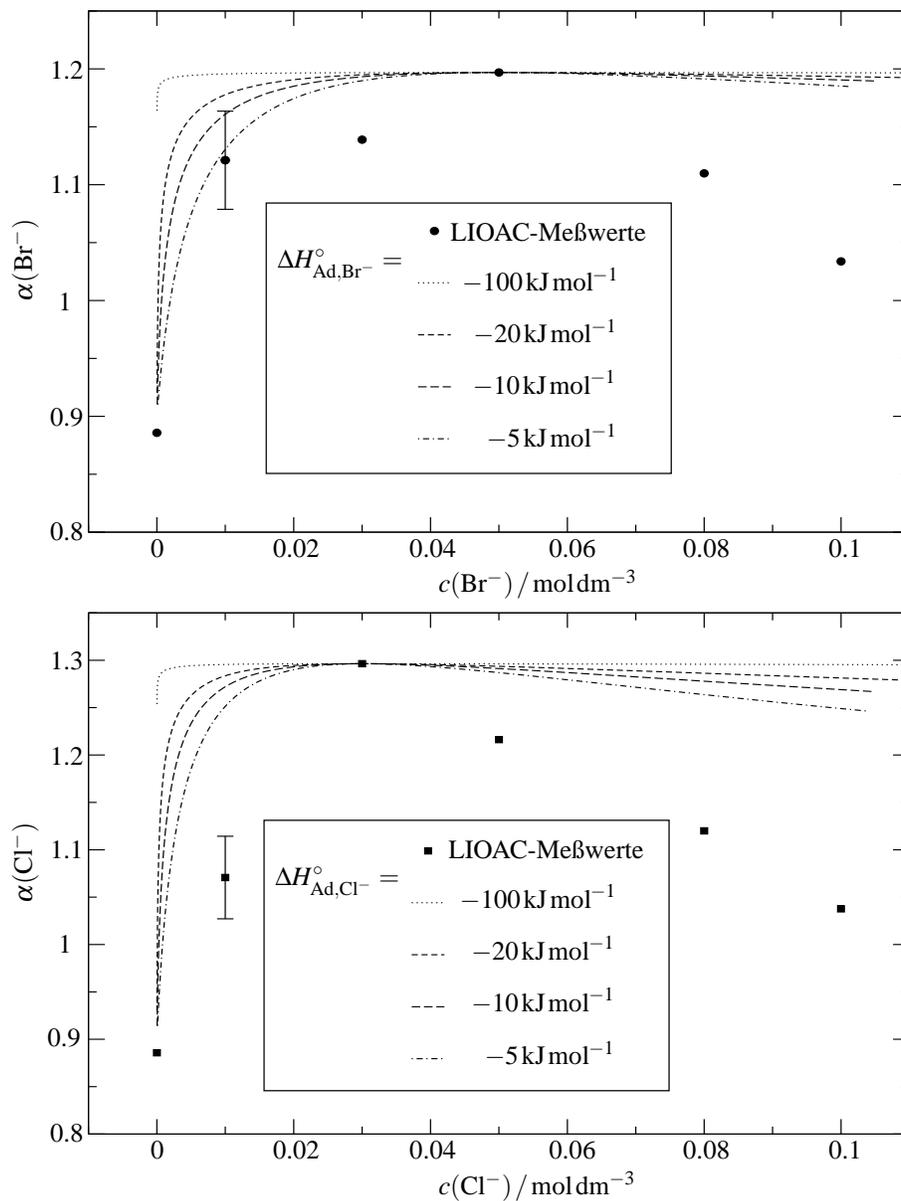


Abbildung 8.2.: Graphische Darstellung der Gl. 8.15 bei Variation von $\Delta H_{\text{Ad},\text{X}}^{\circ}$. Akzeptable Anpassungen für kleine Konzentrationen sind im Bereich $\Delta H_{\text{Ad},\text{X}}^{\circ} = -20\text{kJ mol}^{-1} \dots -5\text{kJ mol}^{-1}$ zu finden, bei Konzentrationen $> c_{\alpha_{\text{max}}}$ jedoch generell nicht.

8.2. Einstellzeit des Gleichgewichtsbedeckungsgrades

8.2.1. Einführung

In diesem Abschnitt wird die Zeit $t_{\text{Ad},X}$ abgeschätzt, die die Halogenid-Ionen benötigen, um den Bedeckungsgrad einer TiO_2 -Partikel von der Anfangsbdeckung Θ_a^* auf den Gleichgewichtsbedeckungsgrad $\Theta(X^-)$ zu ändern. Im Kontext dieser Arbeit ist Θ_a^* die Bedeckung, die eine Partikel unmittelbar nach der photoinduzierten Ablösung aus einem Aggregatsverband hat. Θ_a^* und $\Theta(X^-)$ sind über die Gl.

$$\Theta_a^* = \Theta(X^-) \left[1 - \frac{\overline{N_{\text{bX}}}}{N_{\text{Ad},X,\text{max}}} \right] \quad (5.78)$$

miteinander verknüpft. Ursache der Abweichung ist die gegenseitige Abdeckung von Oberflächenbereichen der Partikeln im Aggregat, die der Adsorption erst nach Photodeaggregation zugänglich werden. Bis zur Einstellung von $\Theta(X^-)$ ist Θ^* eine Funktion von t , wobei Adsorption und Desorption von Halogeniden gleichzeitig ablaufen. Die in Abb. 5.27, S. 108, abgeleitete Näherung $\overline{N_{\text{bX}}} \ll N_{\text{Ad},X,\text{max}}$ läßt den Schluß zu, daß sich Θ_a^* und $\Theta(X^-)$ nur wenig unterscheiden und sich Θ^* deshalb nur wenig während t_{Ad} ändert. Die sich insgesamt einstellende Adsorptionsrate wird durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{d\Theta^*}{dt} = k_{\text{Ad},X} c(X^-) [1 - \Theta^*] - k_{\text{Des},X} \Theta^* \quad (8.16)$$

beschrieben. Darin wird der Adsorptionsteilschritt aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen Halogenid-Ionen und protonierter Partikeloberfläche schneller als diffusionskontrolliert und ohne Aktivierungsbarriere ablaufen, so daß wir als obere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption in guter Näherung $k_{\text{Ad},X} \approx k_{\text{diff}} \approx 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ setzen können [195]. Für den Desorptionsteilschritt sei die Aktivierungsbarriere $|\Delta H_{\text{Ad},X} + W_{\text{DS},m}|$, so daß wir in Analogie zur ARRHENIUS-Gl.

$$k_{\text{Des},X} = k_{0,\text{Des},X} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{Ad},X} + W_{\text{DS},m}}{RT}} \quad (8.17)$$

formulieren können. Darin kann $k_{0,\text{Des},X}$ als die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall eines aktivierten Komplexes bei der Aktivierungsenergie null interpretiert werden: $k_{0,\text{Des},X} = k_{\text{B}} T / h \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Die folgenden Unterabschnitte befassen sich mit der Integration von Gl. 8.16 unter verschiedenen Annahmen für $k_{\text{Des},X}$.

8.2.2. Langmuir-Adsorption

Nach LANGMUIR wird die Adsorptionenthalpie als unabhängig vom Bedeckungsgrad angesehen, so daß Gl. 8.16 nach Variablentrennung unmittelbar integriert werden kann.

$$\int_0^{t_{\text{Ad},X}} dt = \int_{\Theta_a^*}^{\Theta(X^-)} \frac{d\Theta^*}{k_{\text{Ad},X} c(X^-) - \Theta^* [k_{\text{Ad},X} c(X^-) + k_{\text{Des},X}]} \quad (8.18)$$

$$t_{\text{Ad},X} = \frac{1}{k_{\text{Ad},X}c(X^-) + k_{\text{Des},X}} \cdot \ln \frac{k_{\text{Ad},X}c(X^-) - \Theta_a^* [k_{\text{Ad},X}c(X^-) + k_{\text{Des},X}]}{k_{\text{Ad},X}c(X^-) - \Theta(X^-) [k_{\text{Ad},X}c(X^-) + k_{\text{Des},X}]} \quad (8.19)$$

Nach Gl. 8.17 gilt mit dem Mittelwert $\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ \approx -12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abschn. 5.3.3.2) sowie mit $W_{\text{DS},m} \approx -11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abschn. 5.3.2.1) stets $k_{\text{Des},X} \approx 6.5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$. Im untersuchten Konzentrationsbereich $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \leq c(X^-) \leq 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ist außerdem $10^8 \text{ s}^{-1} \leq k_{\text{Ad},X}c(X^-) \leq 10^9 \text{ s}^{-1}$. Somit sind $k_{\text{Des},X}$ und $k_{\text{Ad},X}c(X^-)$ von vergleichbarer Größenordnung. Das ist ein für schnelle Adsorption ungünstiges Kriterium. Zur Abschätzung der oberen Grenze von $t_{\text{Ad},X}$ benutzen wir dieses Kriterium, die kleinstmögliche Anfangsbedeckung $\Theta_a^* = 0$, wie sie für Partikeln im Aggregatinneren auftritt, sowie die größtmögliche Gleichgewichtsbedeckung $\Theta(X^-) = 1$. Gl. 8.19 geht dann über in

$$t_{\text{Ad},X} \approx \frac{2}{k_{\text{Ad},X}c(X^-) + k_{\text{Des},X}}. \quad (8.20)$$

Wäre $\Theta(X^-) = 1$ schon für die kleinste untersuchte Konzentration $c(X^-) = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ erfüllt, ergäbe sich $t_{\text{Ad},X} \approx 3 \text{ ns}$. Tatsächlich kann $\Theta(X^-)$ erst für größere Halogenid-Konzentrationen gegen eins gehen (Abschn. 8.1). Weiterhin ist Θ_a^* ein Mittelwert für ein Ensemble von Partikeln, die aus unterschiedlichen Bereichen innerhalb von verschiedenen Aggregaten stammen (vgl. Tab. 5.2). Deswegen unterscheiden sich Θ_a^* und $\Theta(X^-)$ nur wenig voneinander, so daß Gl. 8.19 als obere Grenze 3 ns liefert. Dieser Wert für $t_{\text{Ad},X}$ liegt innerhalb der Laserpulsdauer von 6 ns und die Aussage $t_{\text{Ad},X} \ll \tau_{\text{ak}} \approx 200 \text{ ns}$ behält Gültigkeit.

8.2.3. Temkin-Adsorption

Die Adsorptionsrate nach Gl. 8.16 wird modifiziert: $k_{\text{Ad},X}$ bleibt weiterhin eine Konstante, solange man von nicht-aktivierter Adsorption ausgeht. Für $k_{\text{Des},X}$ wird angesetzt

$$k'_{\text{Des},X} = k_{0,\text{Des},X} \cdot e^{\frac{\Delta H_{\text{Ad},X}^\circ(1-\xi_X\Theta^*) + W_{\text{DS},m}}{RT}}. \quad (8.21)$$

Damit lautet die Ratengleichung

$$\frac{d\Theta^*}{dt} = k_{\text{Ad},X}c(X^-) (1 - \Theta^*) - k'_{\text{Des},X}\Theta^* e^{\xi'\Theta^*} \quad (8.22)$$

mit Gl. 8.17 und der Abkürzung

$$\xi' = -\frac{\xi_X \Delta H_{\text{Ad},X}^\circ}{RT}. \quad (8.23)$$

Im Adsorptionsgleichgewicht ist $d\Theta^*/dt = 0$ und aus Gl. 8.22 entsteht die Gl. für die TEMKIN-Isotherme [82, 194]

$$k_{\text{Ad},X}c(X^-) [1 - \Theta(X^-)] = k_{\text{Des},X}\Theta(X^-) e^{\xi'\Theta(X^-)} \quad (8.24)$$

bzw.

$$\frac{\Theta(X^-)}{1 - \Theta(X^-)} = \frac{k_{\text{Ad},X}}{k_{\text{Des},X}} c(X^-) e^{\xi'\Theta(X^-)} \quad (8.25)$$

was Gl. 5.96 äquivalent ist.

Die weitere Analyse entspricht dem Vorgehen bei Relaxationsexperimenten. Da sich Θ_a^* und $\Theta(X^-)$ nur wenig voneinander unterscheiden, ist die Rate $d\Theta^*/dt$ klein. Sie kann näherungsweise als konstant angesehen werden, wenn man für Θ^* den zeitlich konstanten Mittelwert

$$\bar{\Theta} = \frac{1}{2} [\Theta_a^* + \Theta(X^-)] \quad (8.26)$$

setzt. Gl. 5.78 ergibt dann

$$\bar{\Theta} = \Theta(X^-) \left[1 - \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} \right]. \quad (8.27)$$

Für Gleichgewichtsnähe eingesetzt in Gl. 8.22 folgt

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta^*}{dt} &= k_{Ad,Xc}(X^-) \left(1 - \Theta(X^-) \left[1 - \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} \right] \right) \\ &\quad - k_{Des,X}\Theta(X^-) \left[1 - \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} \right] e^{\xi'\Theta(X^-) \left[1 - \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} \right]}. \end{aligned} \quad (8.28)$$

Ausmultiplizieren und umformen:

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta^*}{dt} &= k_{Ad,Xc}(X^-) [1 - \Theta(X^-)] + k_{Ad,Xc}(X^-) \Theta(X^-) \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} \\ &\quad - \left[k_{Des,X}\Theta(X^-) - k_{Des,X}\Theta(X^-) \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} \right] e^{\xi'\Theta(X^-) \left[1 - \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} \right]} \end{aligned} \quad (8.29)$$

Für $\xi'\Theta(X^-)\bar{N}_{bX}/(2N_{Ad,X,max}) \ll 1$, d. h. für $\xi_X |\Delta H_{Ad,X}^\circ| \Theta(X^-)\bar{N}_{bX}/(2N_{Ad,X,max}) \ll RT$ kann näherungsweise

$$e^{-\xi'\Theta(X^-) \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}}} \approx 1 - \xi'\Theta(X^-) \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}}$$

geschrieben werden. Dann folgt

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta^*}{dt} &= k_{Ad,Xc}(X^-) [1 - \Theta(X^-)] - k_{Des,X}\Theta(X^-) e^{\xi'\Theta(X^-)} \\ &\quad + k_{Ad,Xc}(X^-) \Theta(X^-) \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} + k_{Des,X}\Theta(X^-) \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} e^{\xi'\Theta(X^-)} \\ &\quad + \left[k_{Des,X}\Theta(X^-) - k_{Des,X}\Theta(X^-) \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} \right] e^{\xi'\Theta(X^-)} \xi'\Theta(X^-) \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}}. \end{aligned} \quad (8.30)$$

Die erste Zeile ist aufgrund Gl. 8.24 null. Der Term $k_{Des,X}\Theta(X^-)\bar{N}_{bX}/(2N_{Ad,X,max})$ kann gegen $k_{Des,X}\Theta(X^-)\bar{N}_{bX}$ wegen $\bar{N}_{bX} \ll 2N_{Ad,X,max}$ vernachlässigt werden. Gl. 8.30 vereinfacht sich damit zu

$$\frac{d\Theta^*}{dt} \approx \Theta(X^-) \frac{\bar{N}_{bX}}{2N_{Ad,X,max}} \left[k_{Ad,Xc}(X^-) + k_{Des,X} \{ 1 + \xi'\Theta(X^-) \} e^{\xi'\Theta(X^-)} \right]. \quad (8.31)$$

Integration liefert

$$\int_{\Theta_a^*}^{\Theta(X^-)} d\Theta^* \approx \Theta(X^-) \frac{\overline{N_{bX}}}{2N_{Ad,X,max}} \left[k_{Ad,X}c(X^-) + k_{Des,X} \{1 + \xi'\Theta(X^-)\} e^{\xi'\Theta(X^-)} \right] \int_0^{t_{Ad,X}} dt, \quad (8.32)$$

worin nach Gl. 5.78 das Integral

$$\int_{\Theta_a^*}^{\Theta(X^-)} d\Theta^* = \Theta(X^-) - \Theta_a^* = \Theta(X^-) \frac{\overline{N_{bX}}}{N_{Ad,X,max}} \quad (8.33)$$

wird. Die beiden letztgenannten Gln. resultieren in

$$t_{Ad,X} \approx \frac{2}{k_{Ad,X}c(X^-) + k_{Des,X} \{1 + \xi'\Theta(X^-)\} e^{\xi'\Theta(X^-)}}. \quad (8.34)$$

Für $\xi' = 0$ geht Gl. 8.34 über in die für die LANGMUIR-Adsorption diskutierte Näherungsgleichung 8.20. Unter TEMKIN-Bedingungen nach Gl. 8.34 nimmt $t_{Ad,X}$ stärker mit steigender Konzentration, d. h. steigendem $\Theta(X^-)$, ab als im LANGMUIR-Fall. Die Ursache liegt in der Abnahme der Aktivierungsenergie der Desorption bei der TEMKIN-Adsorption mit steigendem $\Theta(X^-)$ wie ein Vergleich der Gln. 5.98 und 8.21 zeigt.

Ist der Desorptionsterm in Gl. 8.34 klein gegen $k_{Ad,X}c(X^-)$, dann befindet man sich nach Gl. 8.25 im Gebiet niedrigen Bedeckungsgrades. Hier ist $t_{Ad,X} \approx 2/[k_{Ad,X}c(X^-)]$ und die Bedingung für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts innerhalb von $\tau_{ak} \approx 200$ ns ist $k_{Ad,X} > 2/[\tau_{ak}c(X^-)]$. Sollte diese Bedingung bereits bei $c(X^-) = 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ eintreten, so muß $k_{Ad,X} > 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sein. Diese Vorgabe ist relativ streng, liegt aber um ca. eine Größenordnung unterhalb des diffusionskontrollierten Limits und kann daher als erfüllt angesehen werden.

Ist der Desorptionsterm in Gl. 8.34 vergleichbar mit $k_{Ad,X}c(X^-)$, dann befindet man sich nach Gl. 8.25 in der Nähe von $\Theta(X^-) \approx 0.5$. Den Abschätzungen in Abschn. 8.1 zufolge ist das um $c(X^-) = 0.03 \text{ mol dm}^{-3}$ zu erwarten.

Sollte sich -wider Erwarten- das Adsorptionsgleichgewicht nicht innerhalb von τ_{ak} einstellen, mißt LIOAC nur einen Bruchteil der Adsorptionswärme. Eine Vergrößerung von τ_{ak} sollte sich dann auf den Meßwert von α auswirken. Das wurde jedoch gemäß Abb. 5.18, S. 79, nicht beobachtet. LIOAC erfüllt daher in kinetischer Hinsicht alle Forderungen zur vollständigen Erfassung der photoinduzierten Prozesse in den untersuchten TiO_2 -Suspensionen.

8.2.4. Geschwindigkeitskonstanten diffusionskontrollierter Ionenreaktionen

Die Geschwindigkeitskonstante diffusionskontrollierter Reaktionen läßt sich aus dem ersten FICKSchen Gesetz herleiten [195]:

$$k_{diff} = 4\pi(D_{i1} + D_{i2})(r_{i1} + r_{i2})N_A \quad (8.35)$$

Darin sind r_{i1} und r_{i2} die Radien der reagierenden Teilchen und D_{i1} bzw. D_{i2} die zugehörigen Diffusionskoeffizienten. Letztere können mit der STOKES-EINSTEIN-Beziehung berechnet werden. Gl. 8.36 besitzt Gültigkeit, solange die diffundierenden Partikeln größer sind als die mittlere

freie Weglänge der Moleküle des Lösungsmittels [167]. Die mittlere freie Weglänge in Wasser liegt in der Größenordnung 10^{-9} cm [167], d. h. bei 1% des Partikeldurchmessers.

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i} \quad (8.36)$$

η ist die Viskosität des Lösungsmittels. Wir können für Wasser bei 25°C den Mittelwert $\eta \approx 900 \mu\text{Pas}$ setzen (Abschn. 5.3.4). Der mittlere Radius einer TiO_2 -Partikel beträgt $r_P = 1.2 \text{ nm}$. Damit ist $D_P = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, während für die Halogenid-Ionen Br^- und Cl^- in guter Näherung $r_X \approx 0.2 \text{ nm}$ und damit $D_X \approx 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ anzunehmen sind. Aus Gl. 8.35 folgt dann zunächst $k_{\text{diff}} \approx 1.5 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für die diffusionskontrollierte Adsorption von Halogeniden auf den TiO_2 -Partikeln.

Die Diffusionsgeschwindigkeit zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen ist im Vergleich zu ungeladenen Teilchen aufgrund der COULOMBSchen Anziehung jedoch zusätzlich erhöht. Der Unterschied zwischen den zugehörigen Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten wird über den Korrekturfaktor f_C berücksichtigt [80, 195]

$$k_{\text{diff}\pm} = k_{\text{diff}} f_C \quad (8.37)$$

mit

$$f_C = \frac{\delta}{e^\delta - 1} \quad (8.38)$$

und

$$\delta = \frac{z_{i1} z_{i2} e_0^2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r_{i12} k_B T}. \quad (8.39)$$

Darin ist $r_{i12} = r_{i1} + r_{i2}$ der Reaktionsabstand der Ionen $i1$ und $i2$ mit den Ladungszahlen z_{i1} bzw. z_{i2} im Lösungsmittel mit der relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r .

Für eine Partikel, die von der Peripherie eines Aggregates abgelöst wird, kann $z_P \approx +5$ angenommen werden. Dieser Wert beruht auf der Annahme von 81 Protonierungsplätzen auf der Oberfläche einer Partikel (Abschn. 2.1.1) sowie den geometrischen Abschätzungen in Abb. 5.27. Für ein Halogenid-Ion ist $z_X = -1$. Im Lösungs-/Dispersionsmittel Wasser ($\epsilon_r = 79$) ergeben sich daraus $\delta_{5,-1} \approx -2.5$ bzw. $f_{C5,-1} \approx 2.3$. Die Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten für die geladenen Teilchen liegen demnach in der gleichen Größenordnung wie für ungeladene Teilchen, so daß die bisher angegebenen Abschätzungen zur Kinetik des Photodeaggregationsmodells ihre Berechtigung haben. Im Grunde sollte die mittlere Ladungszahl $\overline{Kz} \cdot z_P$ (vgl. Tab. 5.2) deaggregierter Partikeln in Analogie zu Gl. 5.83 größer als fünf sein, weil die Adsorptionsplätze auf einer Partikel im Inneren eines Aggregates vollständig durch benachbarte Partikeln blockiert werden. Nehmen wir $\overline{Kz} \approx 4$ an, wie es in Abschn. 5.3.3.2 als plausibel abgeleitet wurde, dann wäre $f_{C20,-1} \approx 10$ und die Adsorption erfolgte um eine Größenordnung schneller als bisher angenommen. Die kinetischen Voraussetzungen für das Photodeaggregationsmodell sind in jedem Fall erfüllt.