

Bestimmung energetischer und kinetischer Parameter durch thermodynamische und kinetische Methoden

- Wolfgang Ranke, Yvonne Joseph - Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Wenn die Adsorption reversibel und genügend schnell ist, können Isothermen oder Isobaren im Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht bei niedrigen Drucken auf Einkristalloberflächen gemessen werden. Die isostere Adsorptionswärme kann mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung leicht bestimmt werden. Reaktionsordnungen und Frequenzfaktoren können im Prinzip aus einem Fit der Isobaren (oder Isothermen) unter Benutzung der kinetischen Gleichungen für Adsorption und Desorption ermittelt werden. Immobile und mobile Precursorkinetik können in die Analyse einbezogen werden, aber der Fit gelingt nicht, wenn strukturelle Phasenübergänge in Substrat oder Adsorbat die Kinetik komplex machen. Wir diskutieren die Methoden, Stärken und Grenzen von Isobaren- (Isothermen-) Messungen und ihrer Fits anhand der Adsorption von Wasser, Ethylbenzol und Styrol auf FeO(111), Fe₂O₃(111) und Pt(111) sowie der Adsorption von Ammoniak auf Germanium-Oberflächen. Wo der kinetische Fit gelingt, findet man häufig mobile Precursorkinetik und die Frequenzfaktoren weichen beträchtlich vom oft angenommenen Wert 10^{13} s^{-1} ab.