

## KINETISCHE ANALYSE VON KOMPLEXEN DESORPTIONSREAKTIONEN

### I. DEFINITION KINETISCHER GRÖSSEN

J. KIRCHHOF\* und H. HOBERT\*\*

*Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 69 Jena, DDR*

(Eingegangen am 20. Februar 1974)

A method is proposed to determine real kinetic parameters of complex desorption reactions, which avoids the establishment of a kinetic model with its difficulties. It is shown that a complex desorption reaction can be characterized unambiguously by an activation energy  $\bar{E} = -R \left( \frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T} \right)_{\theta, \text{stat}}$  which is defined for a constant surface coverage and a stationary state of the whole system, and by a frequency factor  $\bar{N} = -\dot{\theta}/\theta \cdot \exp(-\bar{E}/RT)$ . Both parameters change during desorption, but they are state functions.  $\bar{E}$  can be interpreted as the mean activation energy of the molecules desorbed at a given moment. A model computation shows that  $\bar{E}$  and  $\bar{N}$  reproduce the kinetic parameters of the partial reactions with high resolution.

Die Ergebnisse von Thermodesorptionsmessungen enthalten Informationen über die Eigenschaften und Reaktionsmöglichkeiten von Oberflächenverbindungen, die zum Teil nur durch eine kinetische Analyse des Geschwindigkeitsverlaufes gewonnen werden können (Aktivierungsenergien und -entropien, Zahl der Oberflächenverbindungen bzw. der Teilreaktionen). Dazu muß auf der Grundlage theoretischer Vorstellungen und plausibler Annahmen ein Modell konstruiert und durch Vergleich mit dem Experiment (möglichst auch unter Berücksichtigung nichtkinetischer Daten und Hinweise) bestätigt werden. Wegen der Heterogenität der Festkörperoberfläche, der Wechselwirkung der Adsorptmoleküle untereinander, wegen der Möglichkeit von Reaktionen zwischen den verschiedenen Oberflächenverbindungen und von Diffusionseinflüssen wird die gemessene Desorptionsgeschwindigkeit jedoch häufig durch eine Überlagerung verschiedener Parallel- und Folgereaktionen bestimmt, die experimentell kaum zu trennen sind. Je komplizierter der natürliche Prozeß ist, desto schwieriger wird die Modellkonstruktion und die Entscheidung zwischen verschiedenen Modellvarianten, weil beim Vorhandensein einer genügenden Zahl adjustierbarer Modellparameter ganz unterschiedliche Modellgleichungen mit den experimentellen Ergebnissen in Übereinstimmung gebracht werden können. Daher kommt der Entwicklung von

\* Jetzt Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Institutsteil für magnetische Werkstoffe, Jena

\*\* Adressat für Zuschriften

Methoden, die eine einfache Ermittlung kinetischer Größen unabhängig von detaillierten Modellvorstellungen erlauben, besondere Bedeutung zu. Ausgehend von Betrachtungen zur Definition und Bestimmung von pauschalen kinetischen Daten komplexer (d. h. aus mehreren Teilreaktionen zusammengesetzter) Reaktionen soll im Teil II der Arbeit [1] ein neues Thermodesorptionsverfahren (Methode der "fraktionierten Thermodesorption") vorgeschlagen und am Beispiel der Methanoldesorption von Zeolith 13X experimentell demonstriert werden.

### Bekannte Verfahren zur kinetischen Analyse von Thermodesorptionsprozessen

a) Legt man dem Reaktionsablauf die Gleichung

$$\frac{d\theta}{dt} = -\theta^x \cdot Z \cdot \exp(-E/RT) \quad (1)$$

( $\theta$ : Bedeckungsgrad,  $x$ : Reaktionsordnung,  $Z$ : präexponentieller Faktor,  $E$ : Aktivierungsenergie) zugrunde, dann ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zur Bestimmung der Parameter  $E$ ,  $Z$  und  $x$ , die ausführlich von Jüntgen und van Heek [2] und in einer Reihe anderer Arbeiten diskutiert wurden [3–16]. Man kann entweder spezielle Kurvengrößen (Maximum, Halbwertsbreite, Asymmetrie, Anfangsverlauf) oder den Gesamtverlauf zur Analyse verwenden. Andere Methoden beruhen auf zwei Messungen bei verschiedenen Bedingungen (Heizgeschwindigkeit, Anfangsbedeckungsgrad). Kritische theoretische und experimentelle Untersuchungen zeigen, daß die derart bestimmten Parameter nur dann eine echte Bedeutung haben, wenn tatsächlich nur eine einzige Reaktion abläuft (bzw. geschwindigkeitsbestimmend ist) [2]. Wenn die Gesamtreaktion durch eine Überlagerung von Teilreaktionen zustande kommt, dann können verschiedene Auswerteverfahren oder das gleiche Verfahren unter verschiedenen äußeren Bedingungen ganz unterschiedliche Werte für  $E$ ,  $Z$  und  $x$  liefern [17].

b) Eine Erweiterung des Modells wird erreicht, wenn man statt einer einzigen Reaktion eine größere Anzahl von Parallelreaktionen mit unterschiedlichen kinetischen Parametern voraussetzt und die Gewichtsfaktoren ermittelt, mit denen die Einzelreaktionen in die Gesamtreaktion eingehen [5, 18–22]. Carter [5, 18–20] beschreibt die Desorption als Summe von Reaktionen erster Ordnung mit dem konstanten Frequenzfaktor  $10^{13}\text{s}^{-1}$  und unterschiedlichen Aktivierungsenergien. Dieses Vorgehen ermöglicht eine einfache Bestimmung der Gewichtsfaktoren, steht aber häufig im Widerspruch zur Realität. Man kann zeigen [23], daß die Annahme gleicher Frequenzfaktoren für alle Teilreaktionen ungerechtfertigt ist und zu groben Fehlern bei der Bestimmung der Energien führt. Bei Berücksichtigung verschiedener Frequenzfaktoren entspricht das Modell der Realität zwar besser, dafür wird aber eine eindeutige Ermittlung der Parameter schwieriger.

c) Schließlich werden der Auswertung Formulierungen des Typs

$$\frac{d\theta}{dt} = -\theta \cdot Z(\theta) \cdot \exp(-E(\theta)/RT) \quad (2)$$

zugrundegelegt [24–34], ohne daß nähere Untersuchungen über die Bedeutung und den Anwendungsbereich dieses Ansatzes bei nichtisothermen kinetischen Messungen vorliegen. Häufig wird ein konstanter präexponentieller Faktor und eine lineare Zunahme der Aktivierungsenergie mit fallendem Bedeckungsgrad vorausgesetzt. Die Annahme eines konstanten Frequenzfaktors schränkt den Gültigkeitsbereich von (2) schon von vornherein ein; läßt man einen variablen Frequenzfaktor zu, dann können  $E(\theta)$  und  $Z(\theta)$  zumindest aus einer einzigen Desorptionskurve nicht eindeutig berechnet werden. Zur Bestimmung von  $E(\theta)$  und  $Z(\theta)$  aus zwei verschiedenen Messungen fehlt wiederum eine begründete Vorschrift, da man nicht a priori annehmen darf, daß die kinetischen Parameter eindeutige Funktionen des Bedeckungsgrads und temperaturunabhängig sind. Mithin kann man feststellen, daß alle bekannten Verfahren zur Bestimmung der kinetischen Parameter von Desorptionsreaktionen an detaillierte Modellvorstellungen gebunden sind und unrealistische Werte liefern, sobald das verwendete Modell keine adäquate Beschreibung der Realität darstellt. Da beim gegenwärtigen Erkenntnisstand eine detaillierte modellmäßige Erfassung oftmals infolge der sehr komplizierten Oberflächenprozesse nur beschränkt möglich ist, soll im weiteren untersucht werden, welche Möglichkeiten bestehen, kinetische Parameter unabhängig von einem Modellmechanismus zu definieren und experimentell zu bestimmen.

### Definition der Aktivierungsenergie komplexer Desorptionsreaktionen

Die experimentelle Aktivierungsenergie  $E$  einer Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  ist durch

$$E = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} \quad (3)$$

gegeben. Verzichtet man auf die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten, d. h. auf eine detaillierte kinetische Analyse, dann kann für einfache Reaktionen, wie z. B.

$$\dot{\theta} = -\theta^* \cdot k \quad (4)$$

( $\dot{\theta}$ : Desorptionsgeschwindigkeit), die Aktivierungsenergie auch durch

$$E = -R \left( \frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} \quad (5)$$

definiert werden. Man beachte, daß für solche "einfache" Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit eine eindeutige Funktion von  $\theta$  und  $T$  ist:

$$\dot{\theta} = \dot{\theta}(\theta, T) \quad (6)$$

Gleichung (5) erlaubt die unmittelbare Bestimmung von  $E$  aus dem Meßgrößentripel  $\dot{\theta}$ ,  $\theta$  und  $T$ , ohne daß der kinetische Verlauf explizit aufgeklärt und eine Geschwindigkeitsgleichung formuliert werden muß. Die Vorteile der Bestimmung von  $E$  nach (5) gegenüber (3) wären besonders dann bedeutungsvoll, wenn der totale Geschwindigkeitsverlauf durch mehrere, sich überlagernde Teilreaktionen zustande käme, so daß die Formulierung einer Geschwindigkeitsgleichung und damit die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erschwert wäre. Unsere weiteren Überlegungen sollen sich mit der Frage beschäftigen, ob die Formulierung (5) oder eine ähnliche auch zur Definition der Aktivierungsenergie komplexer Reaktionen herangezogen werden kann, die natürlich nur eine in gewisser Weise über die Teilreaktionen gemittelte und außerdem während des Reaktionsablaufs veränderliche Größe sein wird.

Ein komplexer Desorptionsverlauf wird beobachtet, wenn sich die adsorbierten Moleküle in ihren Bindungseigenschaften unterscheiden. Fassen wir (makroskopisch) identische Moleküle zu Gruppen zusammen, dann wird der Zustand des Systems während der Desorption und damit auch die (effektive) Desorptionsgeschwindigkeit  $\dot{\theta}$  durch die relativen Besetzungszahlen der Gruppen  $\theta_j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots$ ) und die Temperatur charakterisiert:

$$\dot{\theta} = \dot{\theta}(\theta_j, T) \quad (7)$$

(Falls Diffusionsprozesse zu beachten sind, bilden auch Moleküle, die gleich fest, aber an verschiedenen Orten gebunden sind, unterschiedliche Gruppen.)

Die Desorptionsgeschwindigkeit ist dann keine eindeutige Funktion des totalen Bedeckungsgrads

$$\theta = \sum_j \alpha_j \theta_j \quad (8)$$

( $\alpha_j$ : relativer Anteil des  $j$ -ten Molekülzustands bei vollständig bedeckter Oberfläche) und der Temperatur mehr, wie im Fall der "einfachen" Reaktion (6), da bei gegebenem  $\theta$  und  $T$  das Verhältnis der einzelnen  $\theta_j$  zueinander in Abhängigkeit von der jeweiligen Reaktionsführung (z. B. Heizprogramm) noch unterschiedliche Werte annehmen kann. Betrachten wir die Desorptionsgeschwindigkeit als Funktion der zunächst als völlig unabhängig vorausgesetzten  $\theta_j$  und  $T$ , dann liefert die partielle Ableitung (5) keinen eindeutigen Wert mehr. Nun ist aber an die pauschale Aktivierungsenergie  $\bar{E}$  der komplexen Reaktion, auch wenn sie als variabel zugelassen wird, die Forderung zu stellen, daß sie eine eindeutige Funktion der  $\theta_j$  und der Temperatur sein muß

$$\bar{E} = \bar{E}(\theta_j, T) \quad (9)$$

Mit dem totalen Differential

$$d \ln(-\theta) = \sum_j \left( \frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial \theta_j} \right)_{1/T} d\theta_j + \left( \frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} d(1/T) \quad (10)$$

gilt bei Anwendung von (5)

$$\bar{E}(\theta_j, T) = -R \left\{ \sum_j \left( \frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial \theta_j} \right)_{1/T} \left( \frac{\partial \theta_j}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} + \left( \frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} \right\} \quad (11)$$

Damit Gl. (9) erfüllt ist, muß zusätzlich gelten

$$\left( \frac{\partial \theta_j}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} = \phi_j^*(\theta_j, T) \quad (12)$$

d. h. die Ableitung  $\left( \frac{\partial \theta_j}{\partial (1/T)} \right)_{\theta}$  muß als Zustandsfunktion über eine systemgegebene Beziehung eindeutig von den  $\theta_j$  und  $T$  abhängen. Integration des Gleichungssystems (12) bei konstantem  $\theta$  liefert

$$(\theta_j)_{\theta} = \phi_j(T) + C_j \quad (13)$$

( $C_j$ : Integrationskonstante). Berücksichtigen wir nun, daß die einzelnen  $\theta_j$  nicht unabhängig, sondern bei konstantem  $\theta$  durch ein Differentialgleichungssystem verknüpft sind, das den Verlauf der "inneren" Reaktionen zwischen den Molekülgruppen beschreibt, dann gilt allgemein

$$(\theta_j)_{\theta} = \phi_j(T, t) + C_j \quad (14)$$

Da nach (13) die Zeit nicht mehr explizit auftreten darf, fordert die Bedingung einen stationären Zustand des Gleichungssystems (14), der dadurch charakterisiert ist, daß die einzelnen  $\theta_j$  bei konstantem  $\theta$  entweder konstant sind ( $(\theta_j)_{\theta} = C_j$ ) oder untereinander im Gleichgewicht stehen ( $(\theta_j)_{\theta} = \phi_j(T)$ ), jedenfalls nicht mehr explizit von  $t$  abhängig sind. Zur Definition der Aktivierungsenergie einer komplexen Desorptionsreaktion muß deshalb bei der Bildung der partiellen Ableitung von  $\ln(-\theta)$  nach  $1/T$  neben der Konstanz des Bedeckungsgrades  $\theta$  noch eine zweite Bedingung, nämlich ein stationärer Zustand für die einzelnen  $\theta_j$ , eingehalten werden. Wir können somit für ein komplexes System zwei Aktivierungsenergien definieren

$$\bar{E}_c = -R \left( \frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial (1/T)} \right)_{\theta, \theta_j = \text{const}} \quad (15)$$

$$\bar{E}_g = -R \left( \frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial (1/T)} \right)_{\theta, \theta_j \text{ im Gleichgew.}} \quad (16)$$

die durch die Definitionsgleichung

$$\bar{E} = -R \left( \frac{\partial \ln(-\theta)}{\partial (1/T)} \right)_{\theta, \text{stat}} \quad (17)$$

zusammengefaßt werden.

(Bei diesen Definitionen handelt es sich um Grenzfälle. Man kann weitere Aktivierungsenergien definieren, wenn man einige  $\theta_j$  konstant hält und die übrigen über ihre Gleichgewichtsbeziehungen verknüpft. Allerdings kann man bei der experimentellen Bestimmung von  $\bar{E}$  die Stationaritätsbedingungen nicht beliebig variieren. Man wird den Grenzfall anstreben, der dem Ablauf des Prozesses am nächsten liegt.)

Falls beim Desorptionsprozeß Readsorptionsreaktionen zu berücksichtigen sind, wird die Desorptionsgeschwindigkeit zusätzlich eine Funktion des Druckes. Dann ist zur Bildung von (17) auch Stationarität des Druckes erforderlich.

Die nach (15) und (16) bzw. (17) definierte Aktivierungsenergie der komplexen Reaktion stellt, wie im folgenden gezeigt werden soll, die mittlere Aktivierungsenergie der momentan desorbierenden Moleküle dar (d. h. die Summe der Aktivierungsenergien der Teilreaktionen, gewichtet mit dem Bruchteil der Moleküle, die mit der jeweiligen Aktivierungsenergie desorbieren).

Zur Vereinfachung der Ableitung setzen wir alle Teilreaktionen als Reaktionen erster Ordnung an. Da sich die totale Desorptionsgeschwindigkeit  $r = \dot{\theta}$  als Summe von einfachen Reaktionen ("äußeren" Reaktionen) ergibt, deren Geschwindigkeiten wir  $r_j$  nennen

$$-r = \sum_j -r_j = \sum_j \alpha_j \theta_j k_j \quad (18)$$

folgt

$$\bar{E} = \sum_j \frac{r_j}{r} \left\{ -R \left( \frac{\partial \ln \theta_j}{\partial (1/T)} \right)_{\theta, \text{stat}} + E_j \right\} \quad (19)$$

$E_j$  ist Aktivierungsenergie der  $j$ -ten Desorptionsreaktion, während der erste Summand durch die Aktivierungsenergien der "inneren" Reaktionen bestimmt wird.

Betrachten wird zunächst  $E_c$ : Mit der Stationaritätsbedingung  $\theta_j = \text{const}$  folgt sofort

$$\bar{E}_c = \sum_j \frac{r_j}{r} E_j \quad (20)$$

Die Stationaritätsbedingung zur Berechnung von  $E_g$  lautet

$$\theta_i = K_{ij} \theta_j \quad (21)$$

(Die  $K_{ij}$  sind Gleichgewichtskonstanten;  $K_{ii} = 1$ ; die lineare Beziehung zwischen  $\theta_i$  und  $\theta_j$  folgt aus der Voraussetzung von Reaktionen erster Ordnung.)

Zur Bestimmung von  $-R \left( \frac{\partial \ln \theta_j}{\partial 1/T} \right)_{\theta}$  mit Hilfe der Gl. (21) formulieren wir zunächst  $d\theta_j$  als totales Differential in Abhängigkeit von  $d\theta$  und  $d(1/T)$  (wegen der Gleichgewichtseinstellung zwischen allen  $\theta_j$  existiert eine eindeutige Beziehung  $\theta_j = \theta_j(\theta, T)$  und damit auch das entsprechende totale Differential):

$$d\theta_j = \left( \frac{\partial \theta_j}{\partial \theta} \right)_{1/T} d\theta + \left( \frac{\partial \theta_j}{\partial 1/T} \right)_{\theta} d(1/T) \quad (22)$$

Dessen Gestalt ergibt sich, wenn man Gl. (21) als Differential schreibt

$$d\theta_i = \theta_j dK_{ij} + K_{ij}d\theta_j \quad (23)$$

über  $\alpha_i d\theta_i$  summiert

$$\sum_i \alpha_i d\theta_i = \theta_j \sum_i \alpha_i dK_{ij} + d\theta_j \sum_i \alpha_i K_{ij} = d\theta \quad (24)$$

umstellt

$$d\theta_j = \frac{1}{\sum_i \alpha_i K_{ij}} d\theta - \theta_j \frac{\sum_i \alpha_i dK_{ij}}{\sum_i \alpha_i K_{ij}} \quad (25)$$

$$= \frac{1}{\sum_i \alpha_i K_{ij}} d\theta - \theta_j \frac{\sum_i \alpha_i K_{ij} \frac{d \ln K_{ij}}{d 1/T}}{\sum_i \alpha_i K_{ij}} d 1/T \quad (26)$$

mit Gl. (22) vergleicht. Für uns sind die Beziehungen

$$\left( \frac{\partial \theta_j}{\partial \theta} \right)_{1/T} = \frac{1}{\sum_i \alpha_i K_{ij}} \quad (27)$$

und

$$\left( \frac{\partial \ln \theta_j}{\partial 1/T} \right)_{\theta} = - \frac{\sum_i \alpha_i K_{ij} \frac{d \ln K_{ij}}{d 1/T}}{\sum_i \alpha_i K_{ij}} \quad (28)$$

wichtig. Ziehen wir das Summationszeichen im Zähler von (28) vor den gesamten Ausdruck und berücksichtigen die nach Gl. (21) gültige Relation

$$\frac{K_{i'j}}{K_{ij}} = K_{i'i} \quad (29)$$

dann können wir (28) umformen:

$$\left( \frac{\partial \ln \theta_j}{\partial (1/T)} \right)_{\theta} = - \sum_i \frac{\alpha_i \frac{d \ln K_{ij}}{d(1/T)}}{\frac{1}{K_{ij}} \sum_{i'} \alpha_{i'} K_{i'j}} \quad (30)$$

$$= - \sum_{i'} \frac{\alpha_i \frac{d \ln K_{ij}}{d 1/T}}{\sum_{i'} \alpha_{i'} K_{i'i}} \quad (31)$$

$$= - \sum_i \left( \frac{\partial \theta_i}{\partial \theta} \right)_{1/T} \alpha_i \frac{d \ln K_{ij}}{d 1/T} \quad (32)$$

Mit

$$-R \frac{d \ln K_{ij}}{d 1/T} = E_{ij} = -E_{ji} \quad (33)$$

erhalten wir schließlich für  $E_g$  (Gl.(18) )

$$\bar{E}_g = \sum_j \frac{r_j}{r} \left\{ \sum_i \left( \frac{\partial \theta_i}{\partial \theta} \right)_{1/T} \alpha_i E_{ji} + E_j \right\} \quad (34)$$

Der Quotient  $r_j/r$  ist der Bruchteil der momentan desorbierenden Moleküle, der den  $j$ -ten Zustand verläßt. Ihm ist in Gl. (20) die Aktivierungsenergie  $\bar{E}_j$  zugeordnet, da die "inneren" Reaktionen wegen  $\theta_j = \text{const}$  keine Rolle spielen. Im Falle eines Gleichgewichts zwischen den einzelnen  $\theta_j$  stammen die Moleküle, die den  $j$ -ten Zustand verlassen, nur zum Teil direkt aus diesem. Neben  $\bar{E}_j$  stehen deshalb in Gl. (34) zusätzlich die Aktivierungsenergien für die Übergänge von den  $i$ -ten Zuständen zum  $j$ -ten Zustand, die wegen der Gleichgewichtseinstellung den Reaktionsenergien  $E_{ji}$  entsprechen. Diese sind mit den Gewichtsfaktoren  $\left( \frac{\partial \theta_i}{\partial \theta} \right)_{1/T} \cdot \alpha_i$  behaftet, die den Bruchteil der desorbierenden Moleküle angeben, die aus den  $i$ -ten Zuständen stammen. Wir können  $\bar{E}$  folglich als mittlere Aktivierungsenergie der momentan desorbierenden Moleküle bezeichnen.

Zusammenfassend ergibt sich: Wegen der Forderung, daß auch die Aktivierungsenergie einer komplexen Reaktion eine Zustandsfunktion sein muß, ist es notwendig, die Definition für die Aktivierungsenergie einer einfachen Reaktion (Gl. (5) ) derart zu erweitern, daß als Bedingung für die partielle Ableitung der Reaktionsgeschwindigkeit nach der Temperatur neben  $\theta = \text{const}$  noch eine stationäre Abhängigkeit der  $\theta_j$  von der Temperatur auftritt (Gl. (17) ).

### Definition des Frequenzfaktors komplexer Desorptionsreaktionen

Bei der Definition der Größe  $\bar{E}$  gingen wir von der für "einfache" Reaktionen gültigen Definitionsgleichung (5) aus und modifizierten diese entsprechend der Forderung (7), daß  $\bar{E}$  eine eindeutige Funktion des Systemzustands sein muß. Dadurch wurde gesichert, daß  $\bar{E}$  (nach (17) ) einen systemcharakteristischen Parameter darstellt. Anschließend zeigten wir, daß die so definierte Größe als mittlere Aktivierungsenergie der momentan desorbierenden Moleküle anschaulich interpretiert werden kann. Die analoge Definition eines mittleren präexponentiellen Faktors oder etwa einer mittleren Reaktionsordnung ist nicht möglich, da die Größen  $x_j$  und  $Z_j$  der Teilreaktionen nicht wie die  $\bar{E}_j$  als Koeffizienten einer direkten Meßgröße (der Temperatur) auftreten, sondern immer mit den nicht direkt meßbaren  $\theta_j$  verknüpft sind.

Da jedoch die Größe  $\bar{E}$  nicht die gesamte, in der Abhängigkeit  $\dot{\theta}(\theta, T)$  enthaltene und experimentell zugängliche Information verkörpert, definieren wir über

$$-\dot{\theta} = \theta \cdot \bar{N} \cdot \exp(-\bar{E}/RT) \quad (35)$$



eine Größe  $\bar{N}$ , die als Zustandsfunktion zur eindeutigen Systemcharakterisierung geeignet ist und  $\bar{E}$  ergänzt. Wir nennen  $\bar{N}$  den mittleren Frequenzfaktor der komplexen Desorptionsreaktion, berücksichtigen aber, daß  $\bar{N}$  nicht nur durch die präexponentiellen Faktoren der Teilreaktionen, sondern auch durch deren  $\theta_j$ -Abhängigkeit bestimmt wird. Wenn auch eine exakte anschauliche Interpretation von  $\bar{N}$  nicht möglich ist, so zeigen doch Modellrechnungen, daß  $\bar{N}$  im wesentlichen durch die präexponentiellen Faktoren der Teilreaktionen und erst in zweiter Linie durch deren  $\theta_j$ -Abhängigkeiten bestimmt wird, so daß eine Deutung von  $\bar{N}$  als mittlerer Frequenzfaktor noch sinnvoll erscheint.

### Aussagekraft der neuen kinetischen Parameter

Um Hinweise auf die Aussagekraft der Größen  $\bar{E}$  und  $\bar{N}$  zu erhalten, um zu prüfen, wie gut sie die kinetischen Parameter der Teilreaktionen widerspiegeln, wurde der Verlauf von  $\bar{E}$  und  $\lg \bar{N}$  für ein einfaches Modell (zwei unabhängige Desorptionsreaktionen erster Ordnung mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien und gleichen präexponentiellen Faktoren) mit einem elektronischen Analogrechner MEDA 40 T berechnet [35].

$$\dot{\theta}_1 = -\theta_1 \cdot N \cdot \exp(-E_1/RT) \quad (36)$$

$$\dot{\theta}_2 = -\theta_2 \cdot N \cdot \exp(-E_2/RT) \quad (37)$$

$$\dot{\theta} = \frac{1}{2}(\dot{\theta}_1 + \dot{\theta}_2) \quad (38)$$

Die Abbildungen 1–3 zeigen die Verteilungsfunktionen  $\bar{E}(\theta)$  und  $\lg \bar{N}(\theta)$  und die Dichtefunktion der Energie  $\frac{\Delta\theta}{\Delta\bar{E}}(\bar{E})$ . Es ergab sich, daß die Gestalt dieser Funktionen praktisch vollständig durch die Größe  $\frac{\Delta E}{RT_m}$  bestimmt wird, deren Werte

Tabelle 1

Zahlenwerte des Parameters  $\frac{\Delta E}{RT_m}$  in den Abbildungen 1–4

Kurven-Nr.	$\frac{\Delta E}{RT_m}$
1	0.6
2	1.2
3	1.8
4	2.4
5	3.0
6	4.8

in Tabelle 1 angegeben sind. ( $\Delta E = E_2 - E_1$  ist die Differenz der Aktivierungsenergien und  $T_m$  die Temperatur am Maximum von  $\dot{\theta}_2$ .) Der gleiche Parameter bestimmt auch die Auflösung der üblichen, für ein reziprokes Temperatur-Zeit-Programm berechneten Desorptionskurven, die in Abb. 4 dargestellt sind. Bei einem Vergleich von Abb. 4 mit Abb. 1 bzw. 3 erkennt man, daß sich die Heterogenität der Oberfläche in den  $E(\theta)$ - bzw.  $\frac{\Delta\theta}{\Delta E}(\bar{E})$ -Kurven deutlicher widerspiegelt

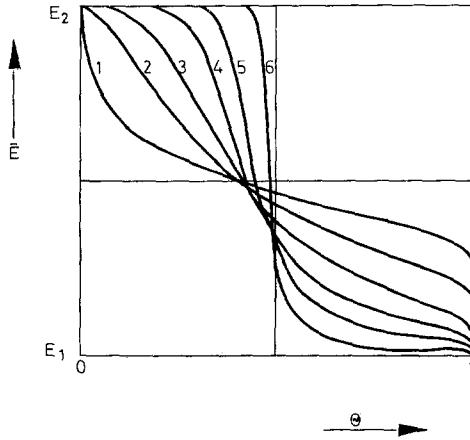


Abb. 1. Verteilungsfunktionen  $\bar{E}(\theta)$  für ausgewählte Werte von  $\frac{\Delta E}{RT_m}$  (vergl. Tab. 1)

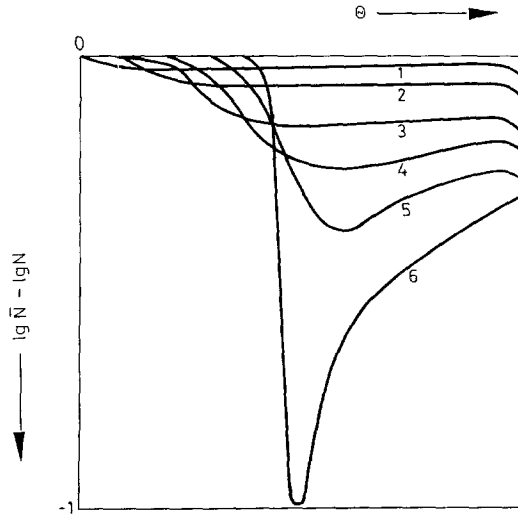


Abb. 2. Verteilungsfunktionen  $\lg \bar{N}(\theta) - \lg N$  für ausgewählte Werte von  $\frac{\Delta E}{RT_m}$  (vergl. Tab. 1)

als in den üblichen Desorptionskurven. Während bei den letzteren erst bei  $\frac{\Delta E}{RT_m} = 1.5$  das Vorhandensein zweier Desorptionszustände zu erkennen ist und erst für  $\frac{\Delta E}{RT_m} > 2$  zwei Maxima auftreten, werden bei den  $\frac{\Delta\theta}{\Delta E}(\bar{E})$ -Kurven bereits

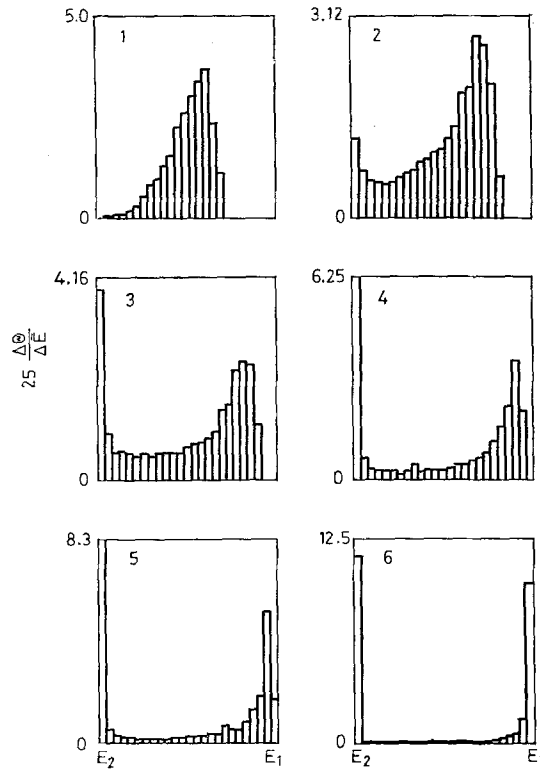


Abb. 3. Dichtefunktionen  $\frac{\Delta\theta}{\Delta E}(\bar{E})$  für ausgewählte Werte von  $\frac{\Delta E}{RT_m}$  (vergl. Tab. 1)

bei  $\frac{\Delta E}{RT_m} = 1$  zwei Maxima beobachtet. Für Werte  $\frac{\Delta E}{RT_m} < 0.3$  weist die Dichtefunktion nur ein Maximum bei  $\frac{E_1 + E_2}{2}$  auf, das mit wachsendem  $\frac{\Delta E}{RT_m}$  asymmetrisch wird (Zunahme der Häufigkeit größerer Energien). Bei  $\frac{\Delta E}{RT_m} = 1$  treten zwei Maxima auf, eins bei  $E_2$  und ein zweites bei etwa  $\frac{3E_1 + E_2}{4}$ . Mit weiter zu-

nehmendem  $\frac{\Delta E}{RT_m}$  zeichnen sich die Maxima deutlicher ab und die Lage des zweiten nähert sich  $E_1$ . Die größte Abweichung des zweiten Maximums von  $E_1$  ( $0.36 RT_m$  für  $\frac{\Delta E}{RT_m} = 1.2$ ) wird jedoch im allgemeinen gering gegenüber der Aktivierungsenergie  $E_1$  selbst sein. (Die Unsymmetrie der Dichtefunktion ist eine Folge de

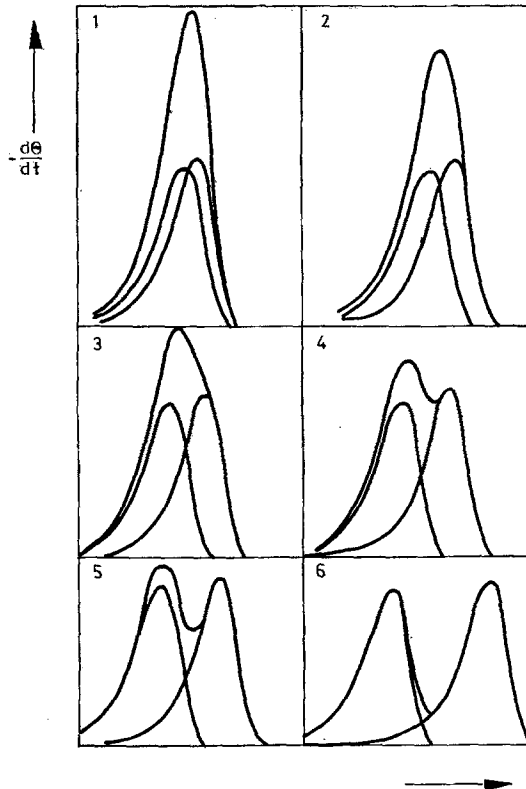


Abb. 4. Desorptionskurven für ausgewählte Werte von  $\frac{\Delta E}{RT_m}$  (vergl. Tab. 1)

Desorptionskurven erster Ordnung. Man beachte, daß wegen der Unsymmetrie die Höhe eines Maximums bzw. die Fläche unterhalb eines Peaks bei kleinen  $\frac{\Delta E}{RT_m}$ -Werten nicht zur sicheren Angabe der Häufigkeit von  $E_1$  und  $E_2$  herangezogen werden kann.) Während  $\bar{E}$  stets zwischen  $E_1$  und  $E_2$  liegt, zeigt  $\lg \bar{N}$  eine Abweichung von  $\lg N$ , die mit steigender Auflösung der Teilreaktionen größer wird. (Das gilt auch für unterschiedliche präexponentielle Faktoren der Teilreaktionen.) Ver-

glichen mit den häufig gemessenen Werten von  $\lg N$  um 13 ( $N$  in  $s^{-1}$ ) ist die Störgröße jedoch noch relativ klein.

Auch wenn diese an einem einfachen Modell gewonnenen Erkenntnisse nicht exakt für den Fall komplizierterer Reaktionssysteme gültig sind, zeigen sie doch, daß sowohl  $\bar{E}$  als auch  $\lg \bar{N}$  bei kritischer Verwendung geeignete Größen zur Charakterisierung komplexer Desorptionsprozesse sind.

### Literatur

- 1 J. KIRCHHOF und H. HOBERT, *J. Thermal Anal.*, 11 (1977) 17.
- 2 H. JÜNTGEN und K. H. VAN HEEK, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 13 (1970) 601.
- 3 G. EHRLICH, *Advan. Catalysis*, 17 (1963) 271.
- 4 R. J. CVETANOVIČ und Y. AMENOMIYA, *Advan. Catalysis*, 17 (1963) 103.
- 5 G. CARTER, *Vacuum*, 12 (1962) 245.
- 6 G. CARTER, W. A. GRANT, G. FARELL und J. S. COLLIGON, *Vacuum*, 18 (1968) 263.
- 7 P. A. REDHEAD, *Vacuum*, 12 (1962) 203.
- 8 A. W. SMITH und S. ARANOFF, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 684.
- 9 A. W. SMITH und J. M. QUETS, *J. Catalysis*, 4 (1965) 163.
- 10 G. EHRLICH, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 4.
- 11 G. CARTER und G. ARMOUR, *Vacuum*, 19 (1969) 460.
- 12 V. J. JAKERSON, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 204.
- 13 J. P. CONTOUR und R. PROUD'HOMME, *Bull. Soc. Chim. France*, (1969) 2693.
- 14 K. H. VAN HEEK und H. JÜNTGEN, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72 (1968) 1223.
- 15 K. H. VAN HEEK, H. JÜNTGEN und W. PETERS, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71 (1967) 113.
- 16 A. W. CZANDERNA, R. J. BIEGEN und W. KOLLEN, *J. Colloid Interface Sci.*, 34 (1970) 406.
- 17 I. A. SCHNEIDER, "Unzulänglichkeiten der kinetischen Auswertung von komplexen Abbaureaktionen unter thermisch-dynamischen Bedingungen", Vortrag, Kinetiktagung Merseburg (1972).
- 18 W. A. GRANT und G. CARTER, *Vacuum*, 15 (1965) 13.
- 19 K. ERENTS, W. A. GRANT und G. CARTER, *Vacuum*, 15 (1965) 529.
- 20 K. ERENTS, W. A. GRANT und G. CARTER, *Surface Sci.*, 3 (1965) 480.
- 21 J. I. EHRHARDT, I. VINCENT, A. CASSUTO und J. I. MALENGE, *Surface Sci.*, 26 (1969) 490.
- 22 S. KOLBOE, *J. Catalysis*, 13 (1969) 193, 199.
- 23 H. CALAVERU, C. COSMA und B. JOSIFESCU, *Vacuum*, 18 (1968) 549.
- 24 B. WEBER und A. CASSUTO, *J. Chim. Phys.*, 1 (1961) 29.
- 25 J. FUSY, J. I. EHRHARDT und A. CASSUTO, *Colloq. CNRS, Structure et Propriétés des Surfaces des Solides*, 163 (1969).
- 26 V. I. MIMÉAULT und R. S. HANSEN, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 2240.
- 27 R. S. HANSEN und K. T. MATSUSHITA, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 5965.
- 28 V. J. JAKERSON und V. V. ROZANOV, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 202.
- 29 V. J. JAKERSON und V. V. ROZANOV, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1968) 1468.
- 30 V. J. JAKERSON, V. V. ROZANOV und A. M. RUBINSHTEIN, *Surface Sci.*, 12 (1968) 221.
- 31 D. C. HAYWARD, P. J. HERLEY und F. C. TOMPKINS, *Surface Sci.*, 2 (1964) 156.
- 32 B. MCCARROLL, *J. Appl. Phys.*, 40 (1969) 1.
- 33 J. LAPUJOLADE, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 73.
- 34 R. J. CVETANOVIČ und Y. AMENOMIYA, *Catalysis Rev.*, 6 (1972) 21.
- 35 J. KIRCHHOF und H. HOBERT, *Wiss. Zeitschrift Techn. Hochschule Chemie Leuna-Merseburg*, 14 (1972) 385.

RÉSUMÉ — On propose une méthode pour déterminer les paramètres cinétiques vrais des réactions de désorption complexes. Cette méthode évite d'établir un modèle cinétique et les difficultés qui en découlent. On montre qu'une réaction complexe de désorption peut être caractérisée sans ambiguïté par une énergie d'activation  $\bar{E} = -R \left( \frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T} \right)_{\theta, \text{stat}}$  qui est définie pour couvrir une surface constante et un état stationnaire pour tout le système, ainsi que par un facteur de fréquence  $\bar{N} = -\dot{\theta}/\theta \cdot \exp(-\bar{E}/RT)$ . Ces deux paramètres varient pendant la désorption mais sont cependant des fonctions d'état.  $\bar{E}$  peut être interprétée comme l'énergie d'activation moyenne des molécules désorbées à un moment donné. Un calcul est présenté comme modèle; il montre que  $\bar{E}$  et  $\bar{N}$  reproduisent les paramètres cinétiques des réactions partielles avec une résolution élevée.

ZUSAMMENFASSUNG — Es wird eine Methode zur Bestimmung realer kinetischer Parameter komplexer Desorptionsreaktionen vorgeschlagen, die die Aufstellung eines kinetischen Modells und die damit verbundenen Schwierigkeiten vermeidet. Es wird gezeigt, daß komplexe Reaktionen durch eine Aktivierungsenergie  $\bar{E}$  und einen Frequenzfaktor  $\bar{N}$  eindeutig charakterisiert werden, wenn man  $\bar{E}$  als  $-R \left( \frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T} \right)_{\theta, \text{stat}}$  bei konstantem Bedeckungsgrad und stationärem Systemzustand und  $\bar{N}$  durch die Beziehung  $\bar{N} = -\dot{\theta}/\theta \cdot \exp(-\bar{E}/RT)$  definiert. Beide Parameter ändern sich während der Desorption, sind aber Zustandsfunktionen.  $\bar{E}$  kann als mittlere Aktivierungsenergie der momentan desorbierenden Moleküle interpretiert werden. Mit einem Analogrechner durchgeführte Modellrechnungen zeigten, daß  $\bar{E}$  und  $\bar{N}$  die kinetischen Parameter von Teilreaktionen mit guter Auflösung wiedergeben.

Резюме — Для определения реальных кинетических параметров сложных реакций десорбции, предложен метод, который устраняет введение кинетической модели с ее трудностями. Показано, что сложная реакция десорбции может быть недвусмысленно охарактеризована энергией активации  $\bar{E} = -R \left( \frac{\partial \ln(-\dot{\theta})}{\partial 1/T} \right)_{\theta, \text{const}}$ , которая является определяющей для постоянного заполнения поверхности и стационарного состояния всей системы, и частотным фактором  $\bar{N} = -\dot{\theta}/\theta \cdot \exp(-\bar{E}/RT)$ . Оба параметра изменяются во время десорбции, но они являются функциями состояния.  $\bar{E}$  может быть интерпретирована как средняя энергия активации молекул, десорбированных в данный момент. Вычисленная модель показала, что  $\bar{E}$  и  $\bar{N}$  воспроизводят кинетические параметры частных реакций с высоким разрешением.