

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ,  
М. А. БЕРКОВИЧ, Б. Р. ШУБ

### ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИКО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ К ДЕСОРБЦИИ ПРОСТЫХ ГАЗОВ

В гетерогенном катализе широко распространен и имеет большое значение компенсационный эффект (к.э.) <sup>(1-6)</sup>, который представляет собой экспериментально наблюдаемое линейное соотношение между логарифмом предэкспоненциального множителя константы скорости и энергией активации для ряда однотипных процессов

$$\log A = a + bE, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  — константы. При этом интервалы изменения параметров уравнения Аррениуса (диапазоны к.э.) нередко достигают очень больших величин <sup>(1-6)</sup>.

Общая теория к.э. в настоящее время отсутствует, и, вероятно, он не имеет универсального механизма. Из существующих теорий к.э. наибольший интерес, по нашему мнению, представляют те, которые связывают его с определенными физическими механизмами активации. К ним можно отнести теории, основанные на методе активированного комплекса <sup>(7)</sup>, на туннельном эффекте <sup>(1)</sup>, статистико-кинетическую теорию флуктуаций <sup>(8)</sup>.

Представляет интерес попытаться применить эти теории к объяснению к.э. в некоторых гетерогенных процессах. Адсорбция и десорбция являются простейшими гетерогенными процессами и обязательными стадиями сложных гетерогенных реакций. Изучение этих процессов новыми высокочувствительными методами, такими, как метод «вспышки», электронный и ионный проектор и другие, позволило установить существование на поверхности нескольких дискретных форм с различной энергией связи с поверхностью, при десорбции которых наблюдается к.э. с большими диапазонами <sup>(6, 10, 11)</sup>. Так, например, при адсорбции кислорода на поверхности вольфрама обнаружено две формы с интервалами изменения энергии активации 4,6 эв и предэкспоненты 20 порядков <sup>(11)</sup>. При адсорбции окиси углерода на ниобии наблюдается шесть хемосорбционных форм, и диапазоны к.э. составляют около 3 эв по энергии активации и 7 порядков по предэкспоненте <sup>(10)</sup>.

Представляется маловероятной возможность объяснения достаточно больших диапазонов к.э. с точки зрения теории абсолютных скоростей, так как десорбирующиеся простые молекулы обладают малым числом степеней свободы.

Теория, основанная на туннельном эффекте, реальна только для процессов, протекающих при низких температурах и скорость которых определяется переходом электронов. Учет туннельного просачивания уже для атома водорода приводит лишь к небольшим поправкам в параметрах уравнения константы скорости. Для десорбционных процессов, которые, как правило, наблюдаются при достаточно высоких температурах, туннельное просачивание электронов, по-видимому, может дать лишь небольшой вклад в экспериментально наблюдаемые диапазоны к.э.

Значительный интерес для объяснения к.э. в процессах десорбции представляет статистико-кинетическая теория, первоначально предло-

женная для описания активационного процесса в объеме конденсированной фазы. Она довольно успешно объяснила к.э. при диффузии в металлах и полупроводниках (8) и для ионной электропроводности (9). В настоящее время эта теория разработана для изотропной кристаллической решетки с учетом приближения о нормальных колебаниях атомов по решеточным степеням свободы и конечной скорости переноса энергии. Теория позволяет объяснить зависимость предэкспоненциального множителя от энергии активации и величин, характеризующих структуру и энергетическое состояние твердого тела, и приводит к следующему выражению для предэкспоненциального множителя константы скорости:

$$W_0 = \frac{k\theta z}{2\beta h} \left(\frac{R\theta}{E}\right)^{1/2} \exp\left[g\left(\frac{E}{R\theta}\right)^{1/2}\right] \exp\left[\delta\left(\frac{E}{R\theta}\right)^{3/4}\right] \exp\left[-\frac{\theta}{T\delta}\left(\frac{E}{R\theta}\right)^{1/4}\right], \quad (2)$$

$$\text{где} \quad g = \frac{1}{8} \beta \left(\frac{z^3\theta}{\gamma\lambda^3}\right) \left(\frac{\theta}{T}\right)^2, \quad \delta = 2\beta^{3/2} \left(\frac{\gamma\lambda^3}{z^3Q}\right)^{1/2};$$

$z$  — число ближайших соседей (координационное число);  $E$  — энергия активации;  $Q$  — объем элементарной ячейки;  $\gamma$  — число степеней свободы, приходящихся на элементарную ячейку;  $T$  — температура эксперимента;  $\theta$  — дебаевская температура;  $\lambda$  — дебаевская длина волны;  $\beta$  — безразмерный параметр порядка единицы, находимый из сравнения теоретических и экспериментальных данных.

Нами сделана попытка применить статистико-кинетическую теорию к десорбции простых газов. Для теоретического определения диапазонов к.э. достаточно провести относительные расчеты, позволяющие значительно упростить вычисления и получить большую точность.

При этом получается следующее уравнение:

$$\ln \frac{W_{01}}{W_{02}} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{E_2}{E_1}\right) + \frac{1}{8} \frac{z^3 Q \theta^2}{\gamma \lambda^3} \left[ \frac{1}{T_1^2} \left(\frac{E_1}{R\theta}\right)^{1/2} - \frac{1}{T_2^2} \left(\frac{E_2}{R\theta}\right)^{1/2} \right] + \delta \left[ \left(\frac{E_1}{R\theta}\right)^{3/4} - \left(\frac{E_2}{R\theta}\right)^{3/4} \right] + \frac{\theta}{\delta} \left[ \frac{1}{T_2} \left(\frac{E_2}{R\theta}\right)^{1/4} - \frac{1}{T_1} \left(\frac{E_1}{R\theta}\right)^{1/4} \right]. \quad (3)$$

Выполненные расчеты основываются на результатах работ Дегра (10) и Иона с сотрудниками (11), исследовавших адсорбцию и десорбцию различных газов на поликристаллических и монокристаллических поверхностях широкого круга металлов, очищенных в ультравысоком вакууме. При этом обнаружен к.э. с большими диапазонами. Отметим, что достоинством этих работ является применение очистки в ультравысоком вакууме, что дает возможность проводить эксперименты в очень чистых условиях и обеспечивает хорошую воспроизводимость результатов. Полученные нами расчетные данные сведены в табл. 1. В этой таблице представлены диапазоны к.э. при десорбции, рассчитанные с учетом объемного координационного числа. Из данных таблицы можно видеть, что теоретический расчет изменения предэкспоненциального множителя по уравнению (3) дает не компенсационный, а антикомпенсационный эффект. Это происходит вследствие того, что второе слагаемое уравнения (3) зависит от температуры и растет по мере ее уменьшения.

Таким образом, теория в ее настоящем виде либо вовсе неприменима для описания поверхностного процесса, либо должна быть усовершенствована с учетом влияния поверхности. Выше указывалось, что статистико-кинетическая теория разработана в настоящее время только для изотропной кристаллической решетки. Очевидно, что поверхностная структура решетки не идентична объемной. Кроме того, значительные изменения по сравнению с объемом претерпевают и другие параметры решетки — дебаевская температура, длина волны и другие. Однако, по-видимому, наиболее важную роль при рассмотрении элементарного акта активации на поверхности играет число каналов для подвода энергии к месту ее случайной концентрации на адсорбированной частице (эффек-

Таблица 1

Кинетические параметры при десорбции окиси углерода и кислорода с металлических поверхностей, очищенных в ультравысоком вакууме (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>)

Металл	Тип решетки	Объемное координационное число	Десорбирующийся газ	Хемосорбционные формы	Температура десорбции различных форм T, °K	Порядок десорбции	Энергия активации E, эв	Интервал изменения E при десорбции	Логарифм предэкспоненциального множителя (экспериментальный) ln A <sub>эксп</sub>	Интервал изменения ln A <sub>эксп</sub> Δ ln A <sub>эксп</sub>	Расчетный интервал изменения предэкспоненциального множителя с учетом поверхностного координационного числа 3 Δ ln W <sub>0</sub> (T > θ)	Расчетный интервал изменения предэкспоненциального множителя при объемном координационном числе Δ ln W <sub>0</sub> (T > θ)
W (π)	оцк	8	CO	1	1294	1	3,36	~2,5	29,9	11	15,1	-23
				2	1170		2,93		28,7			
				3	1006		2,24		26,9			
				4	496		0,81		18,9			
W (π)	оцк	8	O <sub>2</sub>	1	1800	2	6,1	4,6	4,8	20,2	24,4	-
				2	1000		1,5		-15,4			
Mo (π)	оцк	8	CO	1	935	1	2,85	~2	33,1	11,5	11,2	-30
				2	555		1,32		22,5			
				3	471		0,88		21,6			
Pd (110)	гцк	12	CO	1	1083	1	2,4	~2	25,1	14,9	16,9	-50
				2	986		1,96		22,4			
				3	424		0,39		10,2			
Ni (110)	гцк	12	CO	1	958	1	1,93	~1,4	23,5	12,7	8,3	-31
				2	604		0,60		10,8			
Co (0001)	гцк	12	CO	1	963	1	2,04	~1,3	25,5	11	10,8	-30
				2	632		0,73		14,5			

тивное поверхностное координационное число)\*. Не изменяя основных предпосылок теории, мы обратным расчетом по уравнению (3) определили эффективные поверхностные координационные числа для десорбции окиси углерода, кислорода, азота и водорода с поверхностей металлов, очищенных в ультравысоком вакууме (<sup>10</sup>, <sup>14</sup>).

Расчитанные координационные числа лежат в интервале от 2 до 4. Использование координационных чисел в этом интервале позволяет устранить температурную зависимость предэкспоненциального множителя. При этом абсолютная величина  $\delta \ln W_0$  теперь определяется третьим слагаемым формулы (3). Тот факт, что  $\ln W_0 \simeq [\delta(E/R\theta)]^{3/4}$ , не противоречит уравнению (1) компенсационного эффекта, так как Жабровой (<sup>12</sup>) было показано, что при анализе кинетики каталитических процессов практически нельзя отличить  $(E)^{3/4}$  от E.

Интересно отметить, что десорбция простых газов с различных решеток слабо зависит от объемных свойств решетки.

По-видимому, в ряде случаев поверхность ведет себя как квазиизолированная, и условия перераспределения энергии на ней в значительной мере определяются структурой и характеристиками приповерхностного слоя решетки.

Так, к.э. при десорбции окиси углерода с очищенных в ультравысоком вакууме поверхностей ряда металлов с объемноцентрированными и гранецентрированными кубическими решетками хорошо описывается в рамках статистико-кинетической теории при координационном числе, равном трем (<sup>10</sup>). Использование поверхностного координационного числа три позволяет описать к.э. при десорбции окиси углерода и кислорода

\* Т. е. координационное число, при котором получается правильный порядок величины к.э.

с очищенной в ультравысоком вакууме поверхности вольфрама <sup>(11)</sup>. Кэ. при десорбции водорода с поверхности вольфрама описывается уравнением (3) с поверхностным координационным числом два <sup>(11)</sup>.

Более детальное обсуждение возможного механизма, по которому происходит концентрация энергии на поверхностных связях, будет дано в следующей работе.

Поступило  
4 VIII 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Кремер, Катализ. Электронные явления, ИЛ, 1958, стр. 86; E. Cremer, Allg. Prakt. Chem., 173 (1967). <sup>2</sup> J. Bond, Catalysis by Metals, 1962. <sup>3</sup> С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», 1964. <sup>4</sup> G.-M. Schwab, Dechema Monogr., 38, 205 (1960). <sup>5</sup> В. Э. Вассерберг, ДАН, 180, 100 (1968). <sup>6</sup> G. Armand, J. Lapujoulade, Surface Sci., 6, 345 (1967). <sup>7</sup> Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит, М., 1965, стр. 294. <sup>8</sup> С. З. Рогинский, Ю. Л. Хайт, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, стр. 771, 1198; Ю. Л. Хайт, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 202 (1960). <sup>9</sup> Ю. Л. Хайт, С. З. Рогинский, В. М. Бейлин, Тез. Всесоюз. совещания по химическим реакциям в твердой фазе, М., 1965, стр. 58. <sup>10</sup> D. A. Degras, Suppl. Nuovo Cimento, 5, 420 (1967). <sup>11</sup> В. Н. Агеев, Н. И. Устинов, Ю. К. Ионов, ЖТФ, 34, 546, 2056 (1964); 35, 1106, 2099, 2109 (1965); 36, 1614 (1966); 38, 370 (1968). <sup>12</sup> Г. М. Жаброва, Усп. хим., 20, 450 (1951).