Доклады Академии наук СССР
1972. Том 204, № 5

УДК 541.128 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

М. У. КИСЛЮК, И. И. ТРЕТЬЯКОВ, О. В. КРЫЛОВ

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ В РЕАКЦИИ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 13 VIII 1971)

Рекомбинация атомов на поверхности твердых тел есть одна из наиболее простых химических реакций. Процессы этого типа играют важную роль в гетерогенном катализе и в ряде смежных с ним областей. Несмотря на большое число публикаций, посвященных гетерогенной рекомбинации атомов, ее механизм до настоящего времени недостаточно изучен. В большинстве работ исследователи ограничиваются, как правило, только определением коэффициента рекомбинации атомов ([1]), который не дает информации об элементарных стадиях, так как характеризует только суммарный процесс. Между тем последний представляет собой совокупность двух механизмов — взаимодействия атомов из газовой фазы с адсорбированными атомами и взаимодействия последних друг с другом.

Мы попытались разделить эти два механизма и подробно изучить только поверхностную реакцию, представляющую наибольший интерес для гетерогенного катализа. Это удалось сделать благодаря выбору в качестве объекта исследования рекомбинации атомов водорода на серебре, которое в очень чистом виде не адсорбирует молекулярный водород, но при низких температурах достаточно прочно хемосорбирует атомы водорода ([2]).

Для выяснения детального механизма этой реакции определение величины элементарных констант сочеталось с изучением кинетического изотопного эффекта (к.и.э.) путем проведения параллельных опытов с водородом и дейтерием.

Методика эксперимента. Опыты проводили на сверхвысоковакуумной установке с предельным вакуумом $\sim 10^{-10}$ тор. Реактор представлял собой стеклянный сосуд объемом 220 см^3, на стенки которого напыляли пленку спектрально-чистого серебра. Толщина пленки $\sim 0{,}1$ μ, а ее поверхность, измеренная по адсорбции ксенона, равна ~ 160 см^2. Водород и дейтерий для опытов очищали путем диффузии этих газов сквозь стенки нагретой палладиевой трубки. Атомы водорода или дейтерия получали термической диссоциацией молекул этих газов на вольфрамовой нити, подвешенной в реакторе. Давление газов изменяли в пределах $3 \cdot 10^{-4} - 10^{-2}$ тор и регистрировали при помощи манометра Пирани с автоматической записью ([3]). Температуру серебряной пленки варьировали от $+20°$ до $-100°$ С, погружая реактор в соответствующую охлаждающую смесь.

Результаты измерений. При накаливании вольфрамовой нити в атмосфере водорода или дейтерия наблюдается падение давления в реакторе, связанное с адсорбцией атомов этих газов на серебряной пленке. После выключения накала нити происходит рост давления до первоначальной величины.

Зависимость изменения давления водорода от времени после выключения накала вольфрамовой нити, полученная при температуре реактора $-65°$, показана на рис. 1. Как видно, кинетическая кривая описывается уравнением второго порядка. Кинетические закономерности, наблюдав-

шиеся при других температурах, а также в опытах с дейтерием, имеют аналогичный характер, т. е. во всех случаях порядок реакции равен двум.

Рост давления в реакторе при прекращении генерации атомов обусловлен рекомбинационной десорбцией атомов водорода или дейтерия, кинетику которой можно записать следующим образом:

$$\omega = \frac{V}{S}\frac{d[X_2]}{dt} = -\frac{d[XZ]}{dt} = k\,[XZ]^2, \qquad (1)$$

где ω — скорость реакции (молек/см^2·сек); V — объем реактора (см^3); S — поверхность серебряной пленки (см^2); $[X_2]$ — концентрация молекул водорода или дейтерия в газовой фазе (молек/см^3); $[XZ]$ — концентрация адсорбированных атомов (ат/см^2); k — константа скорости рекомбинации атомов на поверхности.

Как видно из рис. 2, экспериментальные значения констант k_H и k_D хорошо описываются уравнением Аррениуса, и при этом отчетливо прояв-

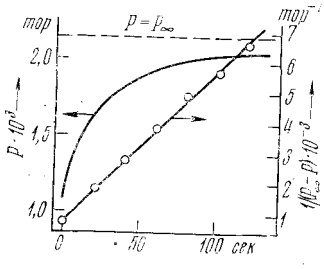

Рис. 1. Кинетика роста давления водорода в реакторе после прекращения генерации атомов при —65° С

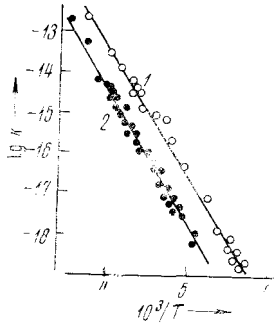

Рис. 2. Температурная зависимость констант скорости рекомбинации атомов водорода (*1*) и дейтерия (*2*)

ляется кинетический изотопный эффект: $k_H/k_D \approx 10-15$, $E_D - E_H = 700-900$ кал/моль. Указанная точность в определении разности энергий активации является вполне реальной, так как k_H^0 не может превышать k_D^0 более чем в 2 раза, что сильно ограничивает интервал возможного разброса наклонов аррениусовских прямых.

Следует отметить, что полученные константы скорости, в общем случае, не являются элементарными, поскольку реакция протекает по механизму Лэнгмюра — Хиншельвуда, который включает как обязательную стадию процесс поверхностной миграции.

Учитывая отсутствие адсорбции и диссоциации молекулярного водорода и дейтерия на серебре, рассматриваемый процесс, в случае малых заполнений поверхности, можно представить протекающим в две стадии:

$$XZ + XZ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} XZ_2X, \qquad (I)$$

$$XZ_2X \xrightarrow{k_3} X_2 + 2Z, \qquad (II)$$

где Z — адсорбционный центр; XZ — адсорбированный атом водорода; XZ_2X — два атома H, адсорбированные на соседних центрах.

Первая стадия представляет собой процесс миграции адсорбированных атомов друг к другу и в обратном направлении.

Вторая стадия — рекомбинация двух атомов, адсорбированных на соседних центрах.

Полагая концентрацию XZ_2X стационарной, получим уравнение для скорости процесса

$$\omega = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}\,[XZ]^2. \qquad (2)$$

Отсюда следует, что измеренные на опыте константы k_H и k_D являются, в общем случае, комбинацией элементарных констант.

Так как в исследованном интервале температур наблюдается хорошее согласие с уравнением Аррениуса, то, по-видимому, имеет место одно из предельных соотношений: $k = k_1$ или $k = k_1 k_3 / k_2$. Анализ измеренного кинетического изотопного эффекта позволяет определить, какое из этих соотношений выполняется на опыте.

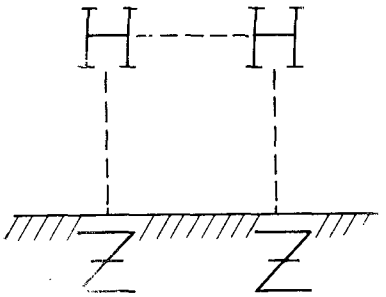

Рис. 3. Схема активированного комплекса при рекомбинации адсорбированных атомов

Разность энергий активации $\Delta E = E_D - E_H$ определяется через разность нулевых колебательных энергий переходных комплексов и исходных соединений согласно ([4]) по уравнению:

$$\Delta E = \frac{Nh}{2}\left[\sum_i (\nu_{iD}^{\ddagger} - \nu_{iH}^{\ddagger}) - \sum_i (\nu_{iD} - \nu_{iH})\right], \qquad (3)$$

где N — число Авогадро; h — постоянная Планка, $\nu_{iH}^{\ddagger}$, $\nu_{iD}^{\ddagger}$ — частоты колебаний переходного комплекса для водорода и дейтерия, соответственно; ν_{iH}, ν_{iD} частоты колебаний исходных соединений.

Принимая, как обычно, $\nu_{iD} = \frac{1}{\sqrt{2}}\nu_{iH}$ и $\nu_{iD}^{\ddagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}\nu_{iH}^{\ddagger}$ получаем

$$\Delta E = 0{,}15Nh\left(\sum_i \nu_{iH} - \sum_i \nu_{iH}^{\ddagger}\right). \qquad (4)$$

Если предположить, что скорость процесса определяется скоростью рекомбинации атомов, адсорбированных на соседних центрах, то в этом случае переходный комплекс, по-видимому, имеет структуру, изображенную на рис. 3.

Полагая частоты колебаний переходного комплекса близкими к соответствующим частотам хемосорбированных атомов и считая, что вдоль координаты реакции направлены синфазные валентные колебания по связям атомов с поверхностью, из уравнения (4) получим

$$\Delta E = -0{,}15Nh(\nu_{HH} - \nu_в - \nu_д), \qquad (5)$$

где ν_{HH} — частота колебаний связи H—H; $\nu_в$, $\nu_д$ — частоты валентных и деформационных колебаний адсорбированного атома водорода.

Используя табличные данные ([5]) для частот колебаний ν_{HH} и $\nu_в$ в молекулах H_2 и AgH и тот факт, что $\nu_д \approx {}^1/_2\nu_в$ ([6]), получаем $\Delta E \approx -1$ ккал/моль, что противоречит экспериментальным результатам. Отметим, что даже значительные отклонения (на $2 \div 3 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$) частот колебаний активированного комплекса от соответствующих частот молекул H_2 и AgH не приводят к изменению знака в уравнении (5) и, тем более, не могут дать наблюдаемой величины разности энергий активации.

Можно также предположить, что в переходном комплексе (рис. 3) вдоль координаты реакции направлено колебание связи H—H. При этом скорость образования таких переходных комплексов из пар адсорбированных атомов должна быть выше скорости поверхностной диффузии этих атомов друг от друга, так как первый процесс, по-видимому, облегчен взаимодействием адсорбированных атомов водорода. Такое соотношение скоростей приводит к неравенству $k_3 > k_2$, которое означает, что рекомбинация атомов, адсорбированных на соседних центрах, не может быть лимитирующей стадией.

Если же лимитирующей стадией является поверхностная миграция атомов, то $\sum_i \nu_{iH} = \nu_в + 2\nu_д$. В соответствующей сумме для переходного комплекса следует учитывать только две колебательные степени свободы

$$\sum_i \nu_{iH}^{\ddagger} = \nu_в^{\ddagger} + \nu_д^{\ddagger} \quad \text{или} \quad \sum_i \nu_{iH}^{\ddagger} = 2\nu_д.$$

Предполагая частоты колебаний переходного комплекса $\nu_в^{\ddagger}$ и $\nu_д^{\ddagger}$ близкими к частотам хемосорбированного атома $\nu_в$ и $\nu_д$, получим по уравнению (3)

$$\Delta E = 0{,}15\, Nh\nu_д \quad \text{или} \quad \Delta E = 0{,}15\, Nh\nu_в.$$

Частота колебаний, рассчитанная из наблюдаемой разности энергий активации, составляет $5 \div 6 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$, что в пределах ошибок опытов совпадает с частотой колебаний связи Ag — H, равной, согласно ([5]), $5{,}3 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$. Используя полученную из анализа к.и.э. частоту колебаний хемосорбированных атомов водорода, мы определили по теории абсолютных скоростей величину предэкспоненциального множителя k_1^0, которая оказалась равной $4 \div 5{,}5 \cdot 10^{-2}$ см^2/молек·сек, что в пределах погрешностей совпадает в величиной, определенной по зависимости $\lg k_H$ от $1/T$ (рис. 2), равной $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ см^2/молек·сек.

Таким образом, величина наблюдаемого к.и.э. указывает на то, что скорость рекомбинации атомов H на поверхности серебра определяется скоростью их поверхностной диффузии.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] W. A. Hardly, J. W. Linnett, XI Symposium on Combustion (Intern.), 1967, p. 167. [2] J. Pritchard, F. C. Tompkins, Trans. Farad. Soc., 56, 540 (1960). [3] И. И. Третьяков, Б. Р. Шуб, А. В. Скляров, ЖФХ, 8, 2112 (1970). [4] Л. Меландер, Изотопные эффекты в скоростях реакций, М., 1964, стр. 52. [5] Справочник химика, 1, Л.— М., 1962, стр. 336. [6] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970.