

АДСОРБЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ И КИНЕТИКА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АДСОРБИРОВАННЫХ НА МЕТАЛЛЕ АТОМОВ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ

Л. И. Кристалли

А. Х. Брегером и А. А. Жуховицким [1] было высказано предположение о том, что взаимное влияние адсорбированных атомов осуществляется путем их взаимодействия через электронный газ адсорбента. Эта идея впервые позволила объяснить существование дальнедействующих сил отталкивания между адсорбированными атомами. Представление о взаимодействии через электронный газ твердого тела развито в ряде работ Ф. Ф. Волькенштейна [2] применительно к адсорбции на полупроводниках. В случае адсорбции на металлах М. И. Темкин [3] рассматривает адсорбированный слой как своеобразный двумерный металл. Он связывает изменение энергии адсорбции по мере заполнения поверхности с повышением кинетической энергии электронов этого металла («поверхностного электронного газа»). Отсюда вытекает следующее выражение для зависимости энергии связи адсорбированного атома E от степени заполнения поверхности θ :

$$E = E_0 - c\theta. \quad (1)$$

Модель Темкина носит характер первого приближения. Следует однако, отметить, что любая теория взаимного влияния адсорбированных на металле атомов должна, в качестве известного приближения, приводить к уравнению (1), поскольку оно довольно хорошо отражает экспериментальные данные [4]. Поэтому нам представлялось целесообразным рассмотреть равновесие и кинетику адсорбции в рамках данной модели, хотя при этом и не следовало ожидать значительных отличий от результатов, полученных ранее М. И. Темкиным [5] для адсорбции на неоднородной поверхности и для адсорбции взаимодействующих атомов*.

Подставляя (1) в выражение для химического потенциала адсорбированного недиссоциирующего вещества, получаем

$$RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} + c\theta = RT \ln a_0 p. \quad (2)$$

Здесь $a_0 = \frac{F_a}{FkT} e^{E_0/RT}$, F и F_a — соответствующие функции распределения [6]. В уравнении (2) конфигурационная составляющая энтропии принята такой же, как и для однородной поверхности, так как в данной модели все адсорбированные атомы энергетически равноценны, независимо от их взаимного расположения [7].

При малых заполнениях ($\theta \ll 1$; $c\theta \ll |RT \ln \frac{\theta}{1-\theta}|$):

$$\theta = a_0 p, \quad (3)$$

что совпадает, как и следовало ожидать, с изотермой в отсутствие взаимодействия адсорбированных атомов [6]. Для средних заполнений

* В последнем случае силы взаимодействия принимались зависящими от расстояния и рассматривались только малые заполнения.

$[\theta/(1-\theta)]$ — порядка единицы] получаем логарифмическую изотерму адсорбции

$$\theta = \frac{1}{f} = \ln a_0 p, \quad (4)$$

где $f = c/RT$. При больших заполнениях $[\theta/(1-\theta)] \gg 1$

$$\frac{1}{1-\theta} = a_0 e^{-f p}. \quad (5)$$

Так как при высоком заполнении поверхности изменение давления газа практически не меняет ни θ , ни, следовательно, E (существенно изменяется только $1-\theta$), то картина становится аналогичной простой адсорбции с энергией связи $E - c$.

Для адсорбции смеси веществ, каждое из которых отдает в поверхностный электронный газ одинаковое число электронов, влияние всех компонентов на энергию связи любого из них должно быть в первом приближении одинаковым

$$E_i = E_{i0} - c\theta_i - c \sum \theta_j; \quad (6)$$

$$RT \ln \frac{\theta_i}{1-\theta_i-\sum \theta_j} + c\theta_i = RT \ln a_{i0} p_i - c \sum \theta_j. \quad (7)$$

Влияние взаимодействия адсорбированных атомов на кинетику адсорбции определяется связью энергии адсорбции и энергии активации ζ

$$\zeta = \zeta_0 - \alpha \Delta E = \zeta_0 + \alpha c \theta. \quad (8)$$

Отсюда скорость адсорбции

$$v = k_0 p (1-\theta) e^{-\alpha f \theta}. \quad (9)$$

где k_0 — константа скорости в отсутствие взаимодействия, вычисляемая по [6].

При малых заполнениях

$$v = k_0 p. \quad (10)$$

При средних заполнениях

$$v = k'_0 p e^{-\alpha f \theta} \quad (11)$$

[$k'_0 = k_0(1-\theta)$, т. е. пренебрегаем медленными изменениями $(1-\theta)$ по сравнению с изменением экспоненциального члена].

При высоких заполнениях

$$v = k_0 e^{-\alpha f p} (1-\theta), \quad (12)$$

т. е. для кинетики адсорбции, как и для равновесия, картина аналогична простой адсорбции с энергией связи $E - c$.

Аналогично кинетика десорбции недиссоциированного вещества описывается следующим уравнением

$$w = l_0 \theta e^{+\beta f \theta}. \quad (13)$$

От уравнений для неоднородной поверхности [5] некоторые из приведенных выше уравнений отличаются отсутствием коэффициентов порядка $1/f$.

Уравнения кинетики для неоднородных поверхностей и для убывающих с расстоянием отталкивательных сил были получены в предположении беспорядочного расположения частиц на поверхности [5]. Для модели поверхностного электронного газа снижение энергии связи обусловлено коллективизацией электронов адсорбированных атомов и не зависит от межатомных расстояний (диполь-дипольные взаимодействия сравнительно малы и в первом приближении не учитываются [3]). Поэтому приведенные выше уравнения справедливы независимо от скорости поверхностной миграции адсорбата. Разумеется, это замечание не относится к реакциям, в которых участвуют два и более адсорбированных атома.

Например, в предположении беспорядочного расположения адсорбированных атомов водорода на поверхности металла кинетика его адсорбции и десорбции описывается следующими уравнениями

$$v = k_0 p_{H_2} (1 - \theta)^2, \quad (14)$$

$$w = l_0 \theta^2 e^{2f_0}. \quad (15)$$

Здесь, в соответствии с экспериментальными данными [4], принято, что для хорошо адсорбирующих водород металлов энергия активации адсорбции пренебрежимо мала, а энергия активации десорбции, следовательно, равна теплоте десорбции*.

Если же расположение атомов не беспорядочно и скорость реакции определяется скоростью поверхностной миграции, что вероятно для металлов, плохо адсорбирующих водород, то

$$v = k_0 p_{H_2} (1 - \theta)^2 e^{-(2-\lambda)f_0}; \quad (16)$$

$$w = l_0 \theta^2 e^{\lambda f_0}. \quad (17)$$

Здесь энергия активации поверхностной миграции принята равной λE_{M-H} , где $\lambda \approx 1/4$.

Различные выражения для скорости десорбции водорода приводят к разным значениям для тафелевской постоянной b в рекомбинационной теории перенапряжения водорода — из уравнения (15) вытекает $b = 0,03$ V, а из уравнения (17) $b = \frac{1}{\lambda} 0,03$ V, т. е. близкое к 0,12 V. Такая возможность была ранее показана М. И. Темкиным [5].

Выводы

В рамках предложенной М. И. Темкиным [3] модели «поверхностного электронного газа» получены уравнения для равновесия и кинетики адсорбции на металле, близкие к уравнениям для неоднородной поверхности и для убывающих с расстоянием сил отталкивания [5]. Для данной модели скорость реакции с участием одного адсорбированного атома не зависит в первом приближении от скорости поверхностной миграции адсорбата. Отмечено влияние поверхностной миграции на величину постоянной b в рекомбинационной теории перенапряжения водорода.

Поступила
16.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Брегер, А. А. Жуковичкин, Ж. физ. химии, **21**, 423, 1947.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, **24**, 1068; 1950; **27**, 159, 167, 1953; **28**, 1219, 1682, 1954; Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 788, 972, 1953.
3. М. И. Темкин, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 484.
4. О. Вееск, *Advances in Catalysis*, **2**, 151, 1955; русский перевод: Катализ, Вопросы теории и методы исследования, М., 1955, стр. 198.
5. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **15**, 296, 1941.
6. М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **11**, 169, 1938.
7. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, **31**, 2017, 1957.

ADSORPTION EQUILIBRIUM AND KINETICS IN THE INTERACTION OF ADSORBED ATOMSTHROUGH A SURFACE ELECTRON GAS

L. I. Krishtalik (Moscow)

Summary

Based on the Temkin «surface electron gas» model [3], equations have been obtained for the equilibrium and kinetics of adsorption on metals, similar to equations for a heterogeneous surface and for repulsive forces diminishing with the distance [5]. For this model the rate of reaction with the participation of a single adsorbed atom is independent to a first approximation of the rate of surface migration of the adsorbate. The effect of surface migration on the value of the b constant in the recombination theory of hydrogen overvoltage has been noted.

* Отсюда следует, что $\alpha = 0$, $\beta = 1$. Для других адсорбированных газов, например азота, соотношения могут быть иными.