

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Ю. А. Баловнев, С. З. Рогинский, И. И. Третьяков,
Кинетика окисления водорода на чистых поверхно-
стях платины,
Докл. АН СССР, 1965, том 163, номер 2, 394–397

<https://www.mathnet.ru/dan31355>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.9.172

22 мая 2025 г., 00:28:06



Ю. А. БАЛОВНЕВ, член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ,
И. И. ТРЕТЬЯКОВ

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА ЧИСТЫХ
ПОВЕРХНОСТЯХ ПЛАТИНЫ**

В предыдущем сообщении (1) нами были описаны некоторые кинетические закономерности, наблюдавшиеся при окислении водорода на чистых поверхностях Pt и Pd, и было предложено уравнение для скорости реакции в виде

$$w = \frac{k a_{O_2}^m P_{O_2}^m a_{H_2}^n P_{H_2}^n}{(1 + a_{O_2} P_{O_2} + a_{H_2} P_{H_2})^{m+n}} \quad (1)$$

которое описывает прохождение скорости реакции через максимум при изменении состава смеси, впервые наблюдавшееся в работе Борескова с сотрудниками (2).

Дальнейшее изучение кинетики подтвердило применимость этого уравнения к реакции на Pt и Pd и позволило придать ему более определенную форму, пригодную для экспериментальной проверки.

Специфический вид уравнения (1) не позволяет определять значения показателей степеней m и n при сравнимых давлениях компонентов, и поэтому необходимо было проводить изучение кинетики реакции соответственно при большом избытке H_2 и большом избытке O_2 . При этом знаменатель уравнения

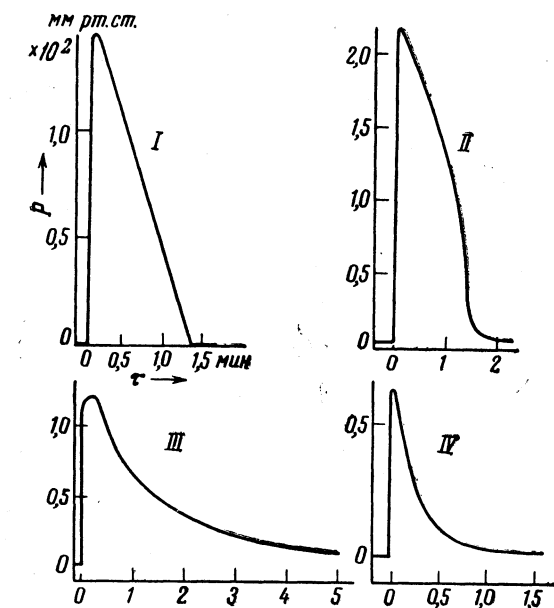


Рис. 1. Кинетика реакции при различных составах смеси: I — $P_{H_2} = 2P_{O_2}$; II — P_{O_2} (избыток) = $0,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.; III — P_{O_2} (избыток) = $8 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.; IV — P_{H_2} (избыток) = $4,5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.

(1) и стоящее в числителе парциальное давление компонента, взятого в избытке, сохраняются в ходе опыта практически постоянными. Единственной переменной величиной в этих условиях является парциальное давление другого компонента, что позволяет определить значение соответствующего ему показателя степени.

За протеканием реакции мы следили по падению давления газовой смеси, которое измерялось манометром Пирани и автоматически записывалось односекундным потенциометром ЭПП-092М. Инерция системы определялась манометром Пирани и была равна 2—3 сек. На рис. 1 приведены типичные кинетические кривые, полученные в избытке H_2 (IV) и O_2 (III). В этих опытах в реакционный сосуд сначала вводился избыточный газ, а затем в момент $\tau = 0$ производился впуск определенной порции

стехиометрической смеси $\text{H}_2 + \text{O}_2$, которому соответствует начальный подъем давления. Замедление подъема в области максимума и падение кривой после него происходит в результате протекания каталитической реакции. Путем графического дифференцирования полученных кривых были рассчитаны значения m и n , которые оказались очень близкими соответственно к 1 и 2.

Из наших адсорбционных и каталитических данных следует, что $a_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} + a_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \gg 1$, поэтому окончательно приходим к уравнению:

$$w = \frac{k a_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2}^2 P_{\text{H}_2}^2}{(a_{\text{O}_2} P_{\text{O}_2} + a_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^3} \quad (2)$$

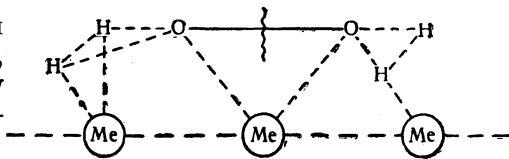


Рис. 2. Схема переходного комплекса

Поскольку в это уравнение P_{O_2} и P_{H_2} входят с целочисленными степенями, наиболее простое его истолкование сводится к предположению об участии в стадийном механизме недиссоциированных молекул *. При этом возможны 2 варианта: а) взаимодействие двух молекул H_2 и одной молекулы O_2 , адсорбированных на одном и том же или соседних центрах, и б) предварительное образование обратимого поверхностного комплекса $\text{H}_2 \cdot \text{O}_2$, реагирующего далее с $\text{H}_{2\text{адс}}$.

В обоих случаях активированный комплекс контролирующего этапа включает две молекулы H_2 и одну O_2 . Его можно изобразить, например,

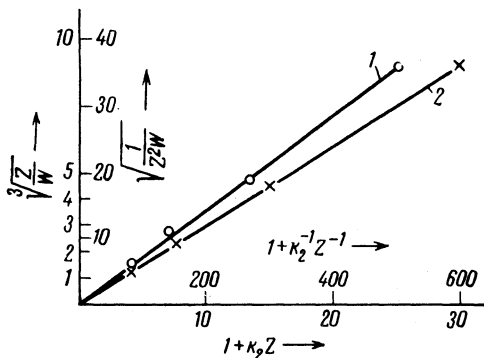


Рис. 3. Спрямление кривых III и IV рис. 1

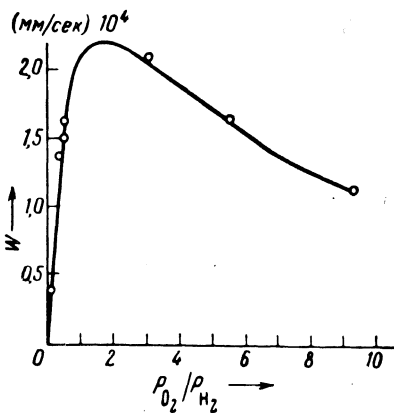
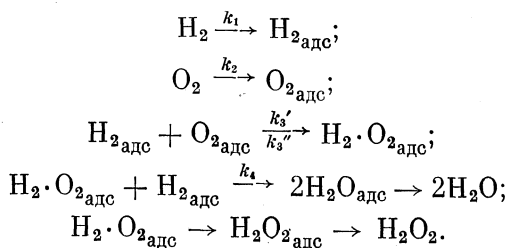


Рис. 4. Зависимость начальной скорости реакции на пленке Ag от состава смеси при 400°C

схемой, приведенной на рис. 2. При втором варианте легче объяснить наблюдавшееся некоторыми авторами (3) образование заметных количеств H_2O_2 . Этот механизм описывается следующими стадиями:



* При участии компонентов реакции в виде атомов при втором порядке по H_2 и в первом порядке по O_2 соответствующий переходный комплекс должен был бы быть образован из 4 атомов H и 2 атомов O, что маловероятно.

Применяя к этим стадиям метод стационарных концентраций и учитывая, что $k_4 \ll k_3''$ (4), получаем следующее выражение для скорости:

$$w = \frac{k_3' \cdot k_4}{k_3''} [\text{H}_{2\text{адс}}]^2 \cdot [\text{O}_{2\text{адс}}]. \quad (3)$$

Подстановкой в него значений поверхностных концентраций H_2 и O_2 из уравнения Ленгмюра приходим к уравнению (2). При больших заполнениях сходный результат получается и для широко неоднородных поверхностей (5).

Это уравнение хорошо описывает следующие наблюдавшиеся нами закономерности:

1. Зависимость скорости только от отношения парциальных давлений компонентов, а не от их абсолютных значений. В этом легко убедиться, если разделить числитель и знаменатель на $P_{\text{H}_2}^3$ и заменить отношение $P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2}$ на Z :

$$w = \frac{k a_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2}^2 Z}{(a_{\text{O}_2} Z + a_{\text{H}_2})^3}. \quad (4)$$

Полученное уравнение не содержит давлений отдельных компонентов.

2. Прохождение скорости реакции через максимум при некотором постоянном для данной температуры отношении $P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2}$. Несколько экспериментальных примеров этого приведено в предыдущем сообщении (1). Действительно, приравнивая производную от правой части уравнения (4) нулю, получаем условие для максимума скорости в виде:

$$(P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2})_{\text{макс}} = a_{\text{H}_2} / 2a_{\text{O}_2} = \text{const.}$$

При $T = 293^\circ \text{K}$ экспериментальное значение $(P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2})_{\text{макс}} \cong 3$.

3. Нулевой порядок реакции для стехиометрической смеси (см. кривую I на рис. 1). Он непосредственно вытекает из уравнения (4), поскольку в этом случае $Z = \text{const.}$

4. Ускорение реакции и последующее ее замедление при небольшом избытке кислорода (кривая II на рис. 1). Этот эффект объясняется тем, что в ходе реакции отношение $P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2}$ в смеси с избытком кислорода увеличивается, что должно вызывать увеличение скорости до максимальной и последующее ее падение.

5. Замедление реакции в избытке любого компонента (кривые III и IV на рис. 1), что также непосредственно следует из уравнения (4). Эти кривые, как видно из рис. 3, хорошо спрямляются с помощью выражений, полученных преобразованием уравнения (2):

$$\sqrt[3]{1 / k_1^2 Z^2 w} = (1 + 1 / k_2 Z) \quad (\text{при избытке } \text{H}_2, \text{ прямая } 1),$$

$$\sqrt[3]{k_1 Z / w} = (1 + k_2 Z) \quad (\text{при избытке } \text{O}_2, \text{ прямая } 2),$$

где $k_2 = a_{\text{O}_2} / a_{\text{H}_2}$, $k_1 = k k_2$.

В противоположность Pt серебро в виде чистых обезгаженных пленок и проволок катализировало реакцию $\text{H}_2 + \text{O}_2$ только при повышенных температурах, причем наблюдалась такая же, как и для Pt и Pd, зависимость начальной скорости от отношения $P_{\text{O}_2} / P_{\text{H}_2}$ (рис. 3).

Максимум скорости реакции на Ag при изменении состава смеси, но с соблюдением условия $P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2} = \text{const}$ наблюдался ранее Пшежецким и Влодавец (6). При независимом изменении P_{O_2} и P_{H_2} (как в наших опытах) предложенный этими авторами механизм реакции не давал бы максимума скорости.

Анализ литературных данных показывает, что кинетика, аналогичная нашей, наблюдалась и для некоторых других реакций на массивных чистых металлах: взаимодействия CO с O_2 (7), H_2 с CO_2 (8) и NH_3 с NO (9) на Pt, изотопного обмена NH_3 с D_2 на Fe (10) и орто-пара-конверсии H_2 на элементах I переходного ряда (11). Однако в большинстве работ по окислению H_2 на Pt, проведенных в менее чистых условиях (с возможным влиянием паров ртути, смазки и др.), получались иные кинетические зависимости. Наличие больших противоречий в результатах этих работ дает основание считать факторы такого типа важной причиной расхождения с нашими данными. При частичном отравлении поверхности могут работать другие центры, возможно изменение контролирующего этапа. В пользу этого говорит различие величин и характера изотопных эффектов по водороду. Так, при раздельно проводимом окислении D_2 и H_2 без достаточной защиты от паров смазки и ртути $w_{\text{D}_2}/w_{\text{H}_2} = 1$ (12), а в наших опытах $w_{\text{D}_2}/w_{\text{H}_2} = 2$, т. е. имеет место обратный изотопный эффект.

Заметим, что появление закономерностей, сходных с теми, которые наблюдались в этой работе, в принципе, возможно и за счет взаимной компенсации зарядов поверхности, обусловленных адсорбированными частицами разной полярности. Происходящее вследствие этого изменение работы выхода катализатора может приобретать самостоятельное значение.

Более подробный разбор этого вопроса, а также температурной зависимости скорости и других кинетических характеристик реакции невозможен в рамках этой публикации.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
29 I 1965

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Баловнев, С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, ДАН, 158, 929 (1964). ² Е. Н. Харьковская, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько, ДАН, 127, 145 (1959). ³ У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс, Перекись водорода, М., 1958. ⁴ С. Бенсон, Основы химической кинетики, М., 1964. ⁵ С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, М., 1964. ⁶ С. Я. Пшежецкий, М. Л. Влодавец, ЖФХ, 24, 354 (1959); С. Я. Пшежецкий, Сборн. Гетерогенный катализ в химической промышленности, М., 1955, стр. 256. ⁷ I. Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621 (1922). ⁸ С. N. Hinshelwood, C. R. Prichard, J. Chem. Soc., 127, 806 (1925). ⁹ Е. А. Михайлова, ЖФХ, 13, 572 (1939). ¹⁰ J. Weber, K. J. Laidler, J. Chem. Phys., 19, 1089 (1951). ¹¹ D. D. Eley, D. Shooter, J. Catalysis, 2, 259 (1963). ¹² В. И. Попов, С. З. Рогинский, Кинетика и катализ, 2, 705 (1961).