

С. З. РОГИНСКИЙ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СКОРОСТЕЙ АКТИВИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

На основе метода контролирующей полосы, предложенного автором для теоретического анализа процессов на сложных поверхностях, развита теория скоростей активированной адсорбции на неоднородных поверхностях. Выведены уравнения, связывающие кинетические изотермы с функциями распределения по теплотам активации.

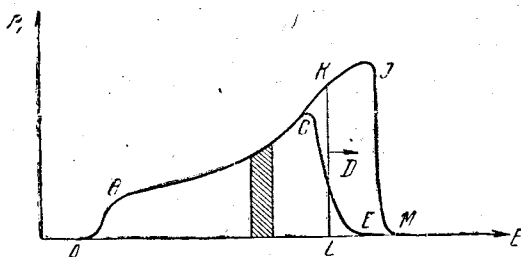
Даны методы получения функций распределения из кинетических кривых. Показано решающее значение симбатности или антибатности теплот активации и теплот сорбции для кинетики обратимой адсорбции и значение легкости перераспределения молекул в слое. Установлена тесная аналогия изотерм и изобар равновесия и кинетических изотерм и изохрон. Последние могут быть получены из первых заменой давления на время. Законы кинетики десорбции на неоднородных поверхностях вполне аналогичны законам адсорбции.

§ 1. Необратимая адсорбция без перераспределения

Открытие адсорбционных процессов, специфичных по природе и требующих для своего осуществления преодоления активационных барьеров, соизмеримых с активационными барьерами химических реакций [1], явилось крупным событием в области поверхностных явлений. Несомненная связь этого типа сорбции с катализом, с коррозией и с топокхимическими реакциями возможно его распространение в биологических системах. По данным нашей лаборатории, для активированной сорбции наблюдается весьма резкое самоторможение, приводящее к аномально резкому снижению скорости и нередко к практической остановке процесса до достижения полного равновесия. Во многих случаях [2] течение процессов следует логарифмической формуле $q = \frac{1}{\alpha} \ln(t + t_0)$, которая, по данным работы Еловича и Харахорина [3], а также по данным Темкина [4], может появляться для сложных поверхностей при равномерном распределении участков по энергиям активации. Это, вместе со стерическими факторами, достигающими 10^{-7} и даже 10^{-9} [5], делает вероятным, что своеобразие кинетики активированной сорбции обусловлено неоднородностью поверхности и что эта неоднородность порождает непривычные макроскопические законы. В пользу такого толкования говорят также наблюдавшиеся случаи исчезновения или сильное замедление активированной сорбции водорода и этилена на некоторых металлах при их вакуумной очистке и резкое усиление активированной сорбции при внедрении в тонкослойный катализатор промотирующих примесей [6, 7]. Если это представление правильно, то мы вправе ожидать не одного универсального кинетического уравнения, а целой системы таких уравнений, в которых каждое уравнение соответствует определенному типу функции распределения по активностям. Вывод этих уравнений, наряду с обратной задачей нахождения функции рас-

пределения по энергиям активации из вида кинетического уравнения, представляет большой интерес для статистической теории сложных поверхностей, особенно в связи с желательностью нахождения критериев, отличающих кинетические аномалии, обусловленные неоднородностью поверхности по энергиям активации, от аномалий, могущих возникнуть в случае непосредственного или косвенного взаимного влияния адсорбированных молекул, ослабляющего взаимодействие с решеткой и способного привести к повышению энергии активации сорбционного процесса на однородной поверхности при увеличении заполнения.

Применим к этому случаю развитый нами упрощенный метод решения статистических поверхностных задач [8, 9, 10]. Начнем с поверхностей, на которых активированная адсорбция происходит практически необратимо на всех участках. Тогда для кинетики утрачивает непосред-



Фиг. 1. Истинная и приближенная граница между занятыми и свободными участками на графике распределения $p = p(E)$ в момент времени t при необратимой адсорбции. $ABCDEA$ — занятая часть распределения; $EDCKIME$ — свободная часть распределения; KDL — приближенная граница

ственное значение распределение участков по теплотам адсорбции и существенно только распределение по энергиям активации. Пусть последнее задается некоторой произвольной функцией (фиг. 1)

$$p(E) = dn/dE,$$

причем процесс сорбции на разных участках протекает совершенно независимо с константами скоростей:

$$k_i = k_{oi} e^{-E_i/RT},$$

где k_i и E_i — константы скоростей и энергии активации i -го участка. Примем для простоты, что коэффициент k_{oi} , включающий энтропийный множитель переходного состояния, один и тот же для всех участков. Тогда при постоянном давлении сорбтива для любого типа участков доля участков, свободная ко времени t , $1 - \theta_{i,t} = \psi_{i,t}$, будет равна:

$$\psi_{i,t} = 1 - \theta_{i,t} = e^{-k_i t}; \quad (1)$$

или

$$\psi_{i,t} = \exp[-k_{oi} t e^{-E_i/RT}]. \quad (2)$$

Построим график $\psi = \psi(E)$ (фиг. 2), т. е. график заполнения участков с разными энергиями активации. Сперва при самых малых временах будет происходить заполнение первых участков со скоростями:

$$w = k_i \exp[-k_i t] = k_o \exp[-E_i/RT] \cdot \exp[-t k_{oi} e^{-E_i/RT}], \quad (3)$$

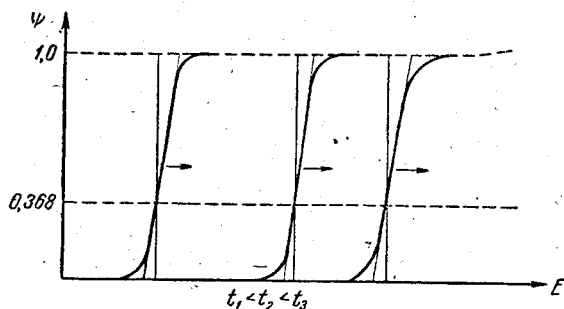
т. е. по первому порядку. Через некоторое время наиболее активные участки будут заняты и установится крутая граница, отделяющая на графике

область занятых участков с $\psi \cong 0$ от области свободных участков с $\psi \cong 1$. Уточним положение и форму границы. Первая производная от ψ по E дает нам выражение для углового коэффициента касательной, который нигде не обращается в нуль. Вторая производная превращается в нуль при

$$E_{\text{пер}} = RT \ln tk_0. \quad (3')$$

Подставляя $E = E_{\text{пер}} = RT \ln tk_0$ в уравнение (2), получаем $\psi = 1/e$. При этих значениях ψ и E кривая имеет перегиб. Подстановка $E = E_{\text{пер}} = RT \ln tk_0$ в выражение углового коэффициента касательной:

$$\frac{d\psi}{dE} = \frac{1}{RT} k_0 t \exp[-E/RT] \exp[-tk_0 e^{-E/RT}] \quad (4)$$



Фиг. 2. Происхождение кинетического уравнения $E = RT \ln k_0 t$. На графике показано перемещение в ходе адсорбции границы между занятой и свободной частью распределения в координатах ψ и E при закреплении молекул по месту почернения. Слева от пограничной кривой расположены занятые участки, справа — свободные

приводит к следующему простому выражению для углового коэффициента касательной, проведенной к пограничной кривой в точке ее перегиба:

$$\frac{d\psi}{dE} = \frac{1}{eRT}.$$

Отсюда уравнение касательной к точке перегиба имеет вид

$$\psi = \frac{E}{eRT} + C. \quad (5)$$

Для определения аддитивной константы C воспользуемся тем, что в точке перегиба $E_{\text{пер}} = RT \ln tk_0$ и $\psi = 1/e$, откуда $\frac{1}{e} = \frac{RT \ln tk_0}{eRT} + C$ и

$$\psi = \frac{E}{eRT} + \frac{1}{e} - \frac{\ln tk_0}{e}. \quad (5')$$

Из уравнения ясно, что касательная имеет постоянный угловой коэффициент, не зависящий от положения пограничной кривой. Последняя с ходом процесса двигается в сторону более высоких E , оставаясь подобной самой себе. Ясно далее, что касательная пересекает ось абсцисс ($\psi = 0$) при $E = RT \ln tk_0 - RT$, т. е. на расстоянии $(-RT)$ от точки перегиба. Значению $\psi = 1$ будет соответствовать $E = RT \ln tk_0 + (e-1)RT$.

Отсюда:

$$E_{\psi=0} = E_{\text{пер}} - RT, \quad (5a)$$

$$E_{\psi=1} = E_{\text{пер}} + 1,7RT. \quad (5b)$$

Общая ширина переходной области равна $2,7 RT$ (фиг. 3) и несколько уже, чем в случае адсорбции на сложных поверхностях, для которой мы ранее получили величину $4RT$.

Как отмечалось выше, в точке перегиба

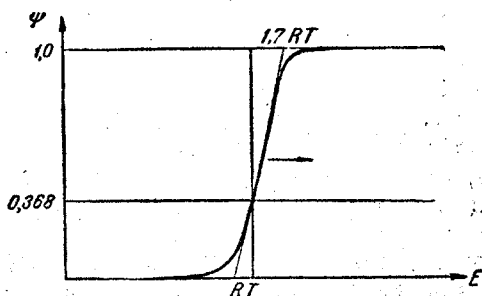
$$\psi_{\text{пер}} = 1/e \cong 0,37. \quad (6)$$

В этой же точке

$$\theta_{\text{пер}} = 1 - \psi_{\text{пер}} \cong 0,63. \quad (7)$$

Эта точка по мере заполнения поверхности перемещается, не меняя ординаты, в направлении возрастающих E . Ее абсцисса пропорциональна $RT \ln 1/k_0$.

Приведенное выше рассуждение для $\theta = \theta(E)$ и $\psi = \psi(E)$ применимо к любому распределению. Для кинетики процесса непосредственное значение имеет не само ψ_i , а произведение ψ_i на ρ_i , характеризующее абсолютное количество участков с заданным значением энергии активации E_i . При переходе к адсорбированному количеству следует вводить дополнительно переводной множитель γ . Это возвращает нас к фиг. 1. Однако крутизна границы и строгая параллельность перемещения на фиг. 2 приводит к тому, что и на фиг. 1 переходная область между $\psi_i \cong 0$ и $\psi_i \cong 1$ будет очень узка и постоянна по форме, поэтому почти всегда будет уместен перенос условия (3') в виде:



Фиг. 3. Форма и ширина переходной области

$$t = \frac{1}{k_0} e^{E/RT} = \tau_0 e^{E/RT}$$

на график $\rho = \rho(E)$ с заменой интегрирования по всей реальной площади $ABCDE$ интегрированием по контуру $ABKL$, т. е. замена пограничной кривой вертикальной границей, проведенной через точку перегиба.

Это приводит к равенству:

$$q = q(t) = \gamma \int_{E_{\min}}^{E=RT \ln(t/\tau_0)} \rho(E) dE = \gamma \int_{E=RT \ln t_{\min} - RT \ln \tau_0}^{E=RT \ln t - RT \ln \tau_0} \rho(E) dE. \quad (8)$$

Не проводя интегрирования уравнения (8), мы вправе, основываясь на обратимости процесса интегрирования, сразу же написать уравнение и для вывода $\rho(E)$ из $q(t)$:

$$\rho(E) = \frac{1}{\gamma} \frac{dq(t)}{dE} = \frac{1}{\gamma} \frac{dq(t)}{dRT \ln(t/\tau_0)} = \frac{dq(t)}{\gamma RT d \ln t}, \quad (9)$$

или, в несколько иной форме:

$$\rho(E) = \frac{t}{\gamma RT} \frac{dq}{dt}. \quad (9a)$$

Условием применимости уравнений (8), (9) и (9a) является неравенство

$$RT \frac{d \ln \rho(E)}{dE} \ll 1. \quad (8a)$$

Уравнения (8), (9) и (9а) вполне аналогичны уравнениям, полученным нами для вывода изотерм из распределений по теплотам сорбции и для обратной задачи в теории адсорбционного равновесия на неоднородной поверхности. Формально единственное отличие сводится к замене давления p на время t . Это совершенно естественно, поскольку связь времени, при котором заполняются участки данного сорта, с их энергией активации по уравнению (6) в кинетике активированной сорбции, за исключением знака, точно совпадает со связью равновесного давления с теплотой сорбции на неоднородных поверхностях в теории равновесия на неоднородных поверхностях:

$$p_{0,5} = b_0 \exp [-Q/RT].$$

Сходство будет еще более разительным при переходе в уравнении изотермы равновесия от коэффициентов b к средним временам жизни на поверхности:

$$\tau = \tau_0 e^{+Q/RT}.$$

Это дает основание ожидать при сходных типах распределения по энергиям большого сходства зависимости количества поглощенного газа от времени $q = q(t)$ в кинетических уравнениях с зависимостью для этой же величины q от равновесного давления $q = q(p)$ в теории равновесия. Функции $q(t)$ должны быть аналогичны функциям $q(p)$. Наличие такого сходства было впервые подмечено эмпирически и привело к уравнению $q = at^{1/n}$, вполне аналогичному изотерме Фрейндлиха. Для примера приведем интегрирование для степенной функции распределения

$$\rho(E) = HE^n.$$

В этом случае:

$$\begin{aligned} q(t) &= \frac{\gamma H}{n+1} [RT \ln K_0 t]^{n+1} - \frac{\gamma H}{n+1} [RT \ln K_0 t_{\min}]^{n+1} = \\ &= \frac{\gamma H}{n+1} [RT]^{n+1} \{[\ln K_0 t]^{n+1} - [\ln K_0 t_{\min}]^{n+1}\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $t_{\min} = \frac{1}{K_0} e^{-E_{\min}/RT}$.

В тех случаях, когда $E_q \gg E_{\min}$, уравнение (10) принимает еще более простой вид:

$$\sqrt[n+1]{q} = \sqrt[n+1]{\frac{\gamma H}{n+1} RT \ln K_0 t} = a \ln t + C \quad (10a)$$

или

$$\ln q = (n+1) \ln \ln K_0 t + K. \quad (10b)$$

Приведем частные виды решения (10) для некоторых простейших значений n :

а) $n = 0$ дает:

$$q = a \ln t + c, \quad (11)$$

или

$$\frac{dq}{dt} = a e^{-q/a} e^{c/a} = a' e^{-\alpha q} \quad (12)$$

—уравнения впервые введенные Зельдовичем и автором настоящей работы для описания кинетики активированной сорбции окиси углерода [2] и оказавшиеся широко применимыми [11].

б) При $n=1$ мы получаем:

$$\sqrt{q} = a \ln t + c \quad (13)$$

в) При $n = -1/2$

$$q^2 = a \ln t + c \quad (14)$$

г) При $n=-1$ дважды логарифмический закон:

$$q \cong \gamma H \ln \ln K_0 t - \gamma H \ln \ln K_0 t_{\min}. \quad (15)$$

Подчеркнем полную аналогию с изотермами адсорбции, получающимися при сходных значениях n в степенном распределении по теплотам сорбции [9, 10]:

$$\ln q = (n+1) \ln \ln p/p_{\min} + K$$

и т.д.

Нахождение распределения по кинетике проиллюстрируем на примере известного эмпирического уравнения:

$$q = at^{1/n}, \quad (16)$$

которое, по авторитетному утверждению Мак-Бейна, прекрасно описывает течение многих сорбционных процессов [12]. Подчеркивавшаяся выше тесная аналогия с изотермами сразу дает основание ожидать, что за уравнением (16) скрывается экспоненциальное распределение по энергиям активации, подобно тому, как за изотермой сорбции Фрейндлиха

$$q = ap^{1/n} \quad (17)$$

скрывается экспоненциальное распределение по теплотам сорбции [13, 14, 9, 10]. Воспользуемся формулой (9), предварительно преобразовав (16) в эквивалентное уравнение (17а):

$$q = ae^{+\ln t^{1/n}} = ae^{\frac{1}{n} \ln t}, \quad (17a)$$

откуда по уравнению (9):

$$\gamma p(E) = \frac{dq}{RT d \ln t} = \frac{d(ae^{+\frac{1}{n} \ln t})}{RT d \ln t} = \frac{ae^{+\frac{1}{n} \ln t}}{nRT} = \frac{at^{1/n}}{nRT} = a't^{1/n}, \quad (18)$$

или, после подстановки по уравнению (3') $t = \tau_0 e^{+E/RT} = \frac{1}{k_0} e^{E/RT}$,

$$\gamma p(E) = \frac{a\tau_0^{1/n}}{nRT} e^{+E/nRT} = H e^{+\alpha E}, \quad (19)$$

где $H = a[k_0^{1/n} nRT]^{-1}$ и $\alpha = [nRT]^{-1}$.

В качестве второго примера можно разобрать эмпирическое уравнение Молеса и Креспи:

$$q = k [\log(t+1)]^{2/5},$$

которое приводит к

$$p(E) \cong H/E^{3/5}$$

или, что вероятнее, к

$$p(E) \cong H/E^{1/2}.$$

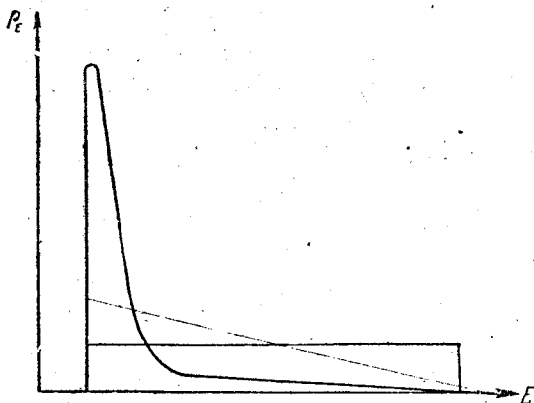
Развитый выше метод применим тем лучше, чем сильнее неоднородность поверхности. Переход к однородности может происходить двояко: путем сужения интервала при равномерных распределениях (фиг. 4а) и путем увеличения крутизны изменения распределения (фиг. 4б).

В первом случае условием применимости является широта распределения

$$E_{\max} - E_{\min} \geq 3RT.$$

Во втором случае из условия (8а) можно получить границы применимости для любого типа распределения. В частности, для экспоненциального распределения $p_E = He^{+aE}$ получаем условие

$$aRT < 1.$$



Фиг. 4. Первый тип перехода от равномерно неоднородной поверхности к поверхности однородной

Приведенный выше вывод исходил из полной необратимости сорбционного процесса. Однако с небольшими коррективками полученные уравнения применимы и к наиболее интересным случаям обратимой адсорбции. Разберем подробнее такой случай.

§ 2. Активированная адсорбция с квазиравновесным распределением сорбтива между участками поверхности

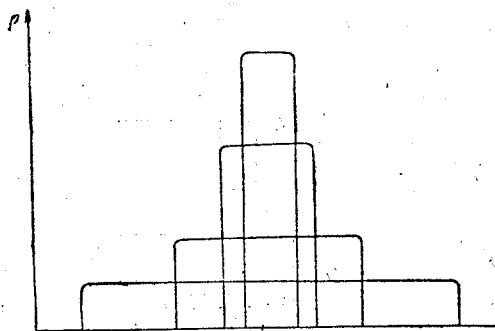
В предыдущем параграфе рассматривался предельный случай прочного закрепления адсорбированных молекул в местах первоначального поглощения. В этом параграфе рассматривается противоположный предельный случай полной «коммунизации» сорбированных молекул. Безотносительно от состояния всей системы в целом от равновесия, распределение молекул между отдельными участками поверхности в каждый данный момент соответствует отношению их адсорбционных потенциалов и конечному равновесию при некотором давлении сорбтива p^* , отличном от p_i . По мере протекания процесса значения p^* и p_i сближаются, стремясь в пределе к полному равенству. Условия, требующиеся для поддержания во время активированной адсорбции такого квазиравновесного распределения, различны при разных соотношениях между энергией активации и теплотой адсорбции. В тех случаях, когда эти две величины антибатны, т. е. E падает с ростом Q , первичное размещение сорбируемых молекул соответствует квазиравновесию и не требуется никакого перераспределения. В случае симбатности поддержания квазиравновесия требует перераспределения путем поверхностной диффузии, причем скорость перераспределения должна быть больше скорости адсорбции. Случай, когда между энергией активации и теплотой адсорбции отсутствует функциональная связь, близок к предыдущему, но менее интересен в кинетическом отношении. Таким образом, существование и интенсивность процессов перераспределения на поверхности могут играть значительную роль в кинетике активированной адсорбции. Заметим, что абсолютные расстояния, преодолеваемые при перераспределении, очень невелики

и, в частности, при 1% однослойного заполнения поверхности при равномерном точечном распределении активных центров даже участки, наиболее удаленные, от «ворот адсорбции» будут отстоять всего лишь на 10 атомных расстояний. И при выводе кинетических уравнений мы сперва ограничимся процессами, протекающими при постоянном давлении. Кинетика процессов определяется, в первую очередь, взаимоотношением энергии активации и энергии адсорбции для участков одной и той же группы.

а) Между энергией активации процесса адсорбции на определенном участке и теплотой адсорбции на этом же участке отсутствует функциональная связь: $E \neq E(Q)$. Любому значению Q соответствует один и тот же набор участков по теплотам сорбции.

При такой энергетической характеристике поверхности равновесному перераспределению сорбированных молекул соответствует заполнение поверхности в порядке убывающих теплот сорбции, причем занятию определенной доли участков всей поверхности соответствует пропорциональное уменьшение всех $\theta(E)$.

Для всей поверхности $\Phi_q = \alpha \Phi_0 = \alpha \sum p_i(E) \theta_i(E)$. Вследствие этого на некоторую долю, пропорциональную количеству сорбированного вещества, уменьшается число участков с любыми E . В результате должна снижаться высота распределения по E без изменения его формы и до самого конца должен сохраняться исходный набор участков по энергиям активации. Относительное участие площа-



Фиг. 5. Второй тип перехода от равномерно неоднородной поверхности к поверхности однородной

док с разными E в возникновении суммарной скорости процесса будет сохраняться постоянным. Легко показать, что практически будут работать только участки с минимальными E , а работу всей поверхности можно заменить работой неподвижной контролирующей полосы, шириной в RT , занимающей головную часть кривой распределения участков по энергии активации с $E = E_{\min}$. Наблюдаемая энергия активации, равная $E_{\text{набл}} = E_{\min} + RT$, будет оставаться постоянной во все время процесса. Высота же контролирующей полосы $p_{E_{\min}}$ будет все время снижаться, оставаясь пропорциональной $\Phi = q/q_{\infty}$. При любой сложности энергетического рельефа поверхности процесс адсорбции при $p = \text{const}$ пойдет по мономолекулярному закону: $dq/dt = \gamma k (1 - \alpha q)$. Энергетический рельеф не сказывается на кинетике. Случай, когда связи между E и Q нет и отсутствует перераспределение, при обратимости процесса не реален.

б) Энергия активации и энергия адсорбции изменяются симбатно, т. е. Q растет с ростом E

$$\frac{E}{Q}$$

При постоянном давлении имеет место равенство

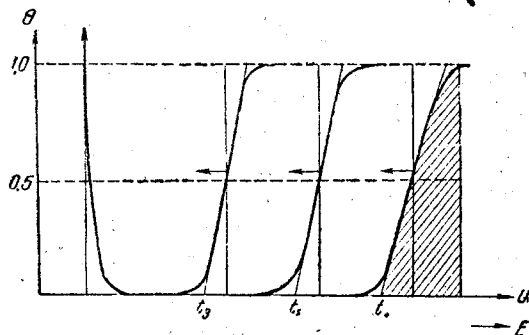
$$\theta_i = \frac{1}{1 + \frac{b_0}{p} \exp[-Q_i/RT]} \quad (20)$$

и аналогичное уравнение для q_i :

$$q_i = \frac{\gamma p Q_i}{1 + \frac{b_0}{p} \exp[-Q_i/RT]} \quad (21)$$

Поскольку мы рассматриваем обратимый процесс и минимальные энергии активации соответствуют минимальным теплотам сорбции, т. е. теплотам, наименее выгодным для адсорбции, мы должны допустить перераспределение, приводящее адсорбированные молекулы на участки с максимальными теплотами адсорбции.

Пусть в равновесии при исходном давлении p на фиг. 6 $\theta = \theta(Q)$ занят заштрихованный участок, граница которого соответствует уравнению (20). На этом же графике участки, вклад которых в суммарную скорость имеет измеримое влияние, расположены с самого края влево. Контролирующая полоса имеет ширину $\sim RT$, расположена с левого края и не способна перемещаться с ходом процесса. При таком сочетании усло-



Фиг. 6. Происхождение 0-порядков активированной адсорбции при симбатности E и Q и постоянстве давления p . На графике справа заштрихована часть участков, занятых при установившемся равновесии и давлении. Слева показан ход константы скорости для контролирующей группы наиболее активных участков

вий адсорбция почти до самого конца не будет оказывать заметного влияния на течение процесса, т. е. процесс адсорбции будет протекать в основной своей части с постоянной скоростью (будет иметь место „нулевой порядок“) и с постоянной энергией активации, круто обрываясь в самом конце, при подходе к равновесному заполнению (фиг. 7). При увеличении постоянного давления скорость будет расти с сохранением постоянства и прежней энергии активации, но с увеличением предела, достигаемого при насыщении, пока не начнется блокировка наиболее активных участков. С этого момента скорость быстро уменьшается, стремясь к нулю. Мы не будем разбирать здесь подробнее этот интересный случай, примером которого, возможно, является адсорбция кислорода гладкой платиной в известных опытах лаборатории Бонгеффера [15].

Переходим к третьему и наиболее интересному случаю антибатного изменения E с Q , т. е. к случаю, когда E падает с ростом Q , хотя бы закону

$$E = E_0 - \alpha Q.$$

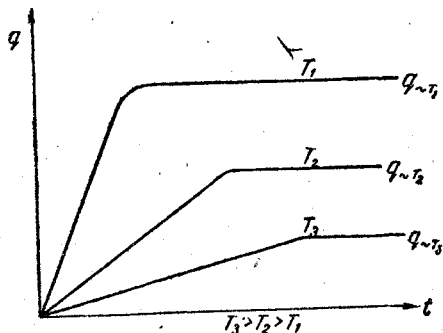
$$\begin{matrix} E \\ \updownarrow \\ Q \end{matrix}$$

В этом случае заполнение будет происходить со стороны малых E и, соответственно, со стороны больших Q , для которых $\theta(Q)$ равно 1, двигаясь в сторону больших E , при которых $\theta(Q) = 0$.

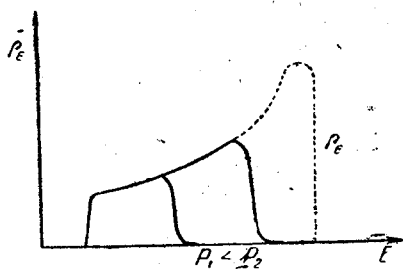
Построим график $p(Q)$ и нанесем на этом графике пограничные линии, отделяющие друг от друга обратимо занятую и свободную части поверхности при разных давлениях. При заданном внешнем давлении обратимая адсорбция при данном $p(Q)$ протекает как полностью необратимая сорбция

при $\rho^*(Q)$, причем $\rho^*(Q)$ — функция, выражающая распределение числа участков, могущих быть занятыми при данном p (фиг. 8).

В левой части при больших Q и малых E и при $\theta_{\text{равнов}} \cong 1$ $\rho^*(Q)$ совпадает с $\rho(Q)$, далее следует узкая переходная область, в пределах которой $\rho^*(Q)$ круто обрывается со стороны больших E и малых Q . С точностью, обсуждавшейся в наших работах по теории адсорбционных равновесий, $\rho^*(Q)$ может быть получено из $\rho(Q)$ обрывом $\rho(Q)$ при значениях $Q = Q_{0,5}$ или, соответственно, при $E = f(Q_{0,5})$. Поэтому в случае обратимой сорбции на поверхности фактически имеют место две зоны, отделенные переходной полосой, имеющей ширину порядка $4RT$. Для участков первой зоны сорбция практически необратима, и в силу этого применимы безоговорочно уравнения, выведенные для необратимого процесса. Во второй зоне сорбции нет, и мы ее можем вообще не рассматривать. Специфика обратимой сорбции целиком связана с положением и формой переходной полосы. В силу этого на-



Фиг. 7. Идеализированные кинетические кривые $q = q(t)$ для адсорбции соответствующей фиг. 6 при разных температурах



Фиг. 8. Распределение участков, поддающихся использованию при активированной адсорбции при разных давлениях сорбтива

чальная и средняя части кинетических кривых обратимой активированной адсорбции неотличимы от аналогичных кривых для необратимого случая. Характерные отличия будут проявляться только в самом конце. Абсолютная ширина этого конечного интервала тем меньше, чем ниже температура. С понижением температуры одновременно расширяется область $\rho^*(Q) = \rho(Q)$. Отсюда ясно, что относительное значение поправок к выведенным выше уравнениям (8), (9), (9а) будет расти с ростом температуры, и выгодно производить измерения при возможно более низких температурах.

Мы не будем здесь разбирать детально вид кривых в самом конце сорбции при переходе на выклинивающуюся часть. Ясно, что переход в эту зону должен сопровождаться дополнительным замедлением процесса, который затухает круче, чем при лэнгмюровской сорбции (фиг. 8).

§ 3. Учет влияния меняющегося давления

Давление газа в объеме двояко влияет на скорость активированной сорбции: независимо от конкретного механизма сорбции, пропорционально давлению изменяется число молекул переходного комплекса, находящихся в подвижном равновесии, отсюда множитель p в уравнении скорости, и в то же время меняется положение границы заполненных участков на графиках

$$\theta = \theta(Q) \quad \text{и} \quad \rho = \rho(Q).$$

Учет этих двух обстоятельств не представляет никаких трудностей при сравнении между собою опытов, проводящихся при разных давлениях, остающихся постоянными в пределах опыта.

Изменение p изменяет количество вещества, адсорбируемого при равновесии:

$$q = \gamma H \int_{Q_1}^{Q_{\max}} p(Q) dQ \quad (22)$$

и одновременно изменяет диапазон энергии активации, при котором применимо наше приближение и кинетика следует выведенным формулам. В выражениях для скорости $w = w(t)$ и для количества адсорбированного вещества $q = q(t)$ постоянная k_0 это, в сущности, $k_0^1 p$ и, вводя k_0 , мы в скрытом виде учитываем влияние постоянного p на скорость.

При падающем p картина иная. В каждый данный момент скорость процесса на любом типе участков равна:

$$\frac{d\psi_i}{dt} = k_0 e^{-E_i/RT} (p_0 - \lambda q) \psi_i, \quad (23)$$

где q — общее количество газа, сорбированное к моменту времени t , а p_0 — начальное давление газа, или

$$\frac{1}{(p_0 - \lambda q)} \frac{d\psi_i}{dt} = k_0 e^{-E_i/RT} \psi_i. \quad (23a)$$

По этой причине нельзя рассматривать оторванно процесс на отдельном участке, а надо учитывать все, что происходит на поверхности в целом. Поскольку изменение $p_0 - \lambda q$ не изменяет отношения скоростей на разных участках, а только их абсолютные величины, картина сорбции с перемещающейся границей остается в силе, но закон перемещения границы со временем несколько изменяется.

Приближенно скорость в каждый момент равна:

$$w = dq/dt = p_{E_q} k_{E_q} (p_0 - \lambda q),$$

откуда

$$dq/dt = k_0 p_{E_q} (p_0 - \lambda q) e^{-E_q/RT}, \quad (24)$$

$$\frac{dq}{(p_0 - \lambda q) p_{E_q}} = k_{E_q} dt. \quad (24a)$$

В принципе задача разрешима, так как E_q нетрудно найти из уравнения

$$q = \gamma \int_{E_{\min}}^{E_q} p(E) dE. \quad (25)$$

Подставляя его в экспонент и в p_{E_q} , получаем отправное уравнение для скорости, которое при интегрировании должно дать полное решение (с точностью до отправного приближения). Практически дополнительный множитель сильно усложняет решение, которое сохраняет наглядный вид только при предельных приближениях. Аналогичные затруднения возникают при анализе процессов, протекающих при непрерывном росте p , например при съемке адсорбции по методу натекания через капилляр.

Характерные особенности процессов этого типа показаны на фиг. 9, изображающей течение активированной сорбции при падающем давлении. На фиг. 9 этому соответствует следующая картина. Справа жирными линиями изображены положения границ в моменты времени t_1, t_2, t_3 и т. д.; слева пунктиром — положения равновесной границы в эти же моменты.

Навстречу друг другу движутся границы занятого распределения и граница равновесно доступного распределения; в некотором сечении Q_∞ эти два фронта встречаются, и сорбция затухает. Чем меньше относительное изменение p , тем ближе к p_{t_1} проходит эта граница. Слева же пунктиром показано положение фронта сорбции в момент t_1 при постоянном давлении.

Все сказанное выше справедливо при антибатности E и Q .

При симбатности этих энергий и падающем давлении сохранится постоянство контролирующей полосы и энергии активации. В сочетании с падающим давлением это вызовет появление множителя $p_0 - \lambda q$, т. е. процесс сделается мономолекулярным. Сходным образом в случае не коррелирующих E и Q падающее давление превратит первый порядок во второй.

Можно сказать в общем виде, что переход от постоянного p к падающему повышает порядок реакции на единицу.

Все сказанное выше относилось к активированной адсорбции, для которой в состав активированного комплекса входит одна молекула сорбтива.

Для активированной адсорбции, сопровождающейся диссоциацией на атомы или радикалы, можно представить себе и другой тип активированного комплекса, приводящий к пропорциональности скорости процесса корню квадратному из давления [16]. При этом отправное уравнение для θ переходного комплекса имеет вид:

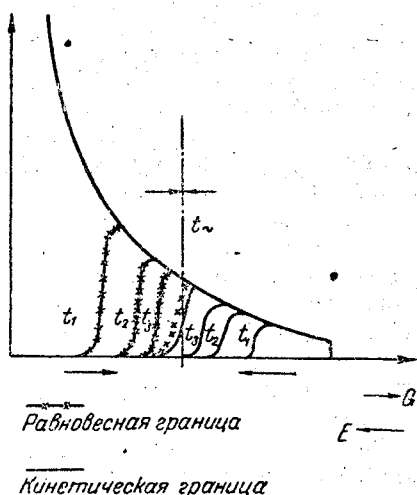
$$\theta_i = \frac{\frac{1}{b'} \sqrt{p}}{1 + \frac{1}{b'} \sqrt{p}}, \quad (26)$$

которое, в силу большой величины b' , обусловленной эндотермичностью процесса, приводит к

$$\theta_i^* = \frac{1}{b'} \sqrt{p}. \quad (27)$$

Такая зависимость заполнения поверхности молекулами переходного комплекса обуславливает повсеместную замену p на $\sqrt{p}$ во всех кинетических уравнениях. В кинетике при $p = \text{const}$ это приводит только к ослаблению влияния начального давления на скорость, не изменяя вида кинетических уравнений. При падающем давлении, при симбатности E и Q , первый порядок заменяется порядком $1/2$, а второй порядок для некоррелирующих E и Q заменяется порядком $3/2$. В уравнениях кинетики при антибатном ходе E и Q и падающем давлении замена p на $\sqrt{p}$ приводит к уменьшению отклонений от отправных уравнений и упрощает картину, позволяя в более чистом виде наблюдать резкое падение скорости, вызванное основным фактором — перемещением контролирующей полосы.

Эти качественные соображения дают достаточное представление об изменениях, вносимых в кинетику адсорбции на неоднородных поверхностях падающим давлением. Развернутое решение для типичных частных случаев будет дано в другом месте.



Фиг. 9. Встречное движение кинетической и равновесной границ при активированной адсорбции, проводимой при падающем давлении. E и Q антибатны

Выводы

Как показано выше, в кинетике адсорбции на резко неоднородных поверхностях возможны три основных типа процессов.

1. Первый тип характерен для поверхностей, неоднородных по теплотам адсорбции, но практически однородных по энергиям активации, и для поверхностей, неоднородных по энергиям активации, при отсутствии функциональной связи между E и Q и квазиравновесного распределения адсорбированных молекул по поверхности. В этом случае, в зависимости от постоянства или непостоянства давления сорбтива, процесс протекает по первому или второму порядку с постоянной энергией активации, либо равной энергии активации, единой для всей поверхности, либо минимальной энергии активации.

2. Вторым типом процессов является, когда значения энергии активации при любом типе распределения для разных участков поверхности изменяются в достаточно широком диапазоне при практически необратимой адсорбции, протекающей без перераспределения адсорбированных молекул или при наличии такого перераспределения при условии, что ход энергии активации и теплот адсорбции антибатен. В этом наиболее важном и распространенном случае должны иметь место простые уравнения, связывающие кинетику сорбции с распределением, вполне аналогичные уравнениям изотерм адсорбции на сложных поверхностях при замене давления на время. Это объясняет хорошие результаты применения квазифрейндлиховской формулы $q = at^{1/n}$ к кинетике адсорбции, поскольку $q = ap^{1/n}$ является изотермой сорбции, применимой к большему числу систем, чем какая-либо другая изотерма.

Очевидно значение этого сходства для быстрой ориентации в типах распределения. Это же обстоятельство сразу дает возможность оценить и характер связи E с Q , так как при антибатности уравнение кинетики активированной сорбции и уравнение для равновесия должны иметь совершенно сходный вид и, напротив, несоблюдение этого правила сразу указывает на наличие иной зависимости и, в принципе, позволяет найти эту зависимость.

3. Третий характерный случай симбатности E и Q приводит к постоянным скоростям процесса и к постоянству энергии активации, совпадающей с точностью до RT с энергией активации наиболее активных участков. Подчеркнем, что первый случай, несмотря на существенные различия физической модели, будет имитировать простую лэнгмюровскую кинетику адсорбции на однородной поверхности.

Все эти выводы строго справедливы для процессов, протекающих с постоянной или незначительно изменяющейся концентрацией сорбтива. Резкие изменения концентрации вносят серьезные осложнения в кинетику и будут рассмотрены отдельно, вместе с процессами, при которых скорости перераспределения соизмеримы со скоростями захвата молекул поверхностью.

Таков характер кинетических изотерм на неоднородных поверхностях. Для кинетики процесса представляют интерес также две другие функции: изохрона

$$q = q(T)_{t=\text{const}}, \quad (28)$$

характеризующая зависимость количеств вещества, адсорбирующихся за равные промежутки времени, от температуры, и кинетические изостеры

$$t = t(T)_{q=\text{const}}, \quad (29)$$

выражающие зависимость времени, потребного для достижения данной величины адсорбции, от температуры.

4. Для наиболее интересного случая заполнения поверхности в порядке возрастающих энергий активаций наше граничное условие

$t = \tau_0 e^{+E/RT}$ является одновременно уравнением кинетической изостеры и может служить для определения дифференциальных энергий активаций. Вторая возможность определения дифференциальных теплот заключается в подстановке t из этой формулы в выражение изотермы, что дает $q = q(E)$, т. е. тем самым и $E = E(q)$, или, если q неизвестно, а известно $p(E)$, в нахождении $q = q(E)$ прямым интегрированием $p(E) dE$.

5. Уравнение изохроны для адсорбции с возрастающей энергией активации получается интегрированием выражения (8) при $t = \text{const}$ и переменной T , т. е. при $E = CT$. Получающиеся таким образом выражения для изохрон совершенно аналогичны выражениям для изобар в теории равновесия на неоднородных поверхностях.

6. Одновременно появляется возможность вывода вида функции распределения $p(E)$ дифференцированием изохрон по T :

$$p(E) = \frac{1}{C} - (dq/dT)_{t=\text{const}}; \quad (30)$$

это уравнение вполне аналогично уравнению для нахождения $p(Q)$ из изобар в теории адсорбционных равновесий.

7. Нетрудно показать, что теория, развитая выше для адсорбции, может быть полностью перенесена и на процессы десорбции с неоднородных поверхностей.

Не останавливаясь подробнее на этом вопросе, заслуживающем отдельного изложения, заметим, что в наиболее типичном случае при десорбции имеет место та же картина параллельного перемещения крутого фронта со временем. Кинетические изотермы и изохроны десорбции D выражаются интегралами, вполне аналогичными кинетическим интегралам адсорбции:

$$\left. \begin{aligned} D &= D(t)_{T=\text{const}} = \gamma_1 \int_{E_{\text{min}}}^{E_{\text{max}}} p(E_{\text{a}}) dE_{\text{a}}, \\ D &= D(T)_{t=\text{const}} = \gamma_1 \int_{E_{\text{min}}}^{E_{\text{max}}} p(E_{\text{a}}) dE_{\text{a}}. \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

Вполне аналогичны адсорбционным также уравнения для кинетических изостер десорбции $t = \tau_0 \exp [E_{\text{a}}/RT]$ и уравнения для нахождения распределения по энергиям активации десорбции из кинетических изотерм и изобар

$$\left. \begin{aligned} p(E_{\text{a}}) &= \frac{d[D(t)]}{\gamma_1 RT d \ln t}, \\ p(E_{\text{a}}) &= \frac{d[D(T)]}{\gamma_1 C dT}. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

8. Единственное различие между кинетикой десорбции и адсорбции заключается в условиях, определяющих появление резко затухающей кинетики, характерной для движущейся контролирующей полосы и энергии активации, растущей с заполнением; и условий, определяющих постоянство скоростей и энергий активаций. Для десорбции первый случай имеет место в отсутствие перераспределения посредством ползания при любом соотношении E и Q и при наличии такого перераспределения при симбатности энергии активации и теплоты адсорбции. Напротив, антибатность энергий активаций и теплот адсорбции приводит к нулевым порядкам.

9. Найденное поразительное сходство кинетических и статических закономерностей позволяет переходить от одних к другим посредством простой замены давления p на время t в соответствующих уравнениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Taylor. J. Am. Chem. Soc., 53, 578 (1931).
2. С. З. Рогинский. Nature, 134, 935 (1934); С. З. Рогинский и Я. В. Зельдович. Acta physicochim. URSS, 1, 554 (1934).
3. С. Ю. Елович и И. Г. Харахорин. Сб. Пробл. кинетики и катализа III, стр. 223, М. (1937); Acta Physicochim. URSS, 5, 325 (1936).
4. М. И. Темкин. ЖФХ. 15, 296 (1941).
5. О. Е. Лейпунский. Доклады АН СССР, 1, 30 (1935).
6. О. Е. Лейпунский. Acta physicochim. URSS, 2, 737 (1935).
7. М. А. Бабкова и И. В. Мочан. Доклады АН СССР, 30, 32 (1941).
8. С. З. Рогинский. Сообщение о работах химич. ин-тов АН СССР за 1940 г., стр. 114 (1941).
9. С. З. Рогинский. Доклады АН СССР, 45, 206, 66 (1944).
10. С. З. Рогинский. ЖФХ и Acta physicochim. URSS (в печати).
11. С. З. Рогинский. Сб. Проблемы кинетики и катализа, вып. М.—Л. (1937).
12. Дж. МакБейн. Сорбция газов твердыми телами, М.—Л. (1934).
13. Я. В. Зельдович. Acta physicochim. URSS, 1, 961 (1935).
14. E. Cremer and M. Flüggé, Z. phys. Chem. (B), 41, 453 (1938).
15. K. Reischauer. Z. phys. Chem. (B), 26, 401 (1934); O. Schaaaf, ibid. (B), 26, 413 (1934).
16. S. Glasstone, K. Laidler and H. Eyring. The theory of rate processes, N. Y. (1941).

STATISTIC THEORY OF VELOCITIES OF THE ACTIVATED ADSORPTION ON NON-UNIFORM SURFACES

By S. Z. ROGINSKY

Summary

As it has been shown above, three main types of processes are possible in kinetics of adsorption upon broad non-uniform surfaces.

1. The first type is characteristic to surfaces non-uniform in the respect of the heats of adsorption but practically uniform as to heats of activation and to those non-uniform as to heats of adsorption in the absence of any functional relation between E and Q and the quasiequilibrium distribution of adsorbed molecules over the surface. In this case the process, depending on the constancy or non-constancy of pressure of the sorptive, proceeds according to first or second order with a constant heat of activation equal either to that uniform for the total surface or to the minimum heat of activation.

2. The values of the heats of activation at any type of distribution for different portions of the surface vary within a rather wide range at almost irreversible adsorption proceeding without redistribution of adsorbed molecules or with such redistribution under the condition that the courses of the heats of activation and those of adsorption vary in opposite sense. In this most important and prevailing case there must exist some simple relations, connecting the kinetics of sorption with distribution, quite similar to equations of isotherms of adsorption upon complex surfaces with substitution of time for pressure. This accounts for good results obtained by applying quasi-Freundlich formula $q = at^{1/n}$ to kinetics of adsorption since $q = ap^{1/n}$ is the sorption isotherm applicable to a greater number of systems than any other isotherm.

The significance of this similarity for rapid orientation in the types of distribution is evident. The same circumstance permits to evaluate at once the nature of the relation of E with Q since if the relation were linear the equations of the kinetics of activated adsorption and of equilibrium should have quite similar appearance and, on the contrary, a non-observance of this rule immediately indicates at the presence of some other relation and permits, in principle, to find the latter notwithstanding the essential distinctions in the physical model.

3. The third characteristic case of E and Q varying in the same sense leads to constant velocities of the process and to constancy of the heat of acti-

vation coincident with that of the most active points with accuracy up to RT . It should be emphasized that the first cases will immitate the simple Langmuir kinetics of adsorption upon uniform surface.

4. Simple equations are derived for determination of activation energy distribution function from kinetical isotherms and isochrones of adsorption and desorption. All these functions are quite similar in both cases. The same is true for the differential activation energies.

All these conclusions are strictly applicable for the processes proceeding with constant or insignificantly altering concentrations of the sorptive. Sharp alterations of its concentration gravely complicates the kinetics, and they will be discussed separately in common with the processes in the case where of the rates of redistribution are commensurable with those of seizure of molecules by the surface. We shall emphasize in conclusion the sharp and characteristic influence of redistribution within the adsorbed layer upon the kinetics of activated adsorption on complex surfaces.

Colloid-Electrochemical Institute
Academy of Sciences of the USSR