

ПЕРЕХОДНОЕ СОСТОЯНИЕ В ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЯХ

М. Темкин

Предметом статьи является применение метода переходного состояния (активного комплекса) для расчета кинетики химических реакций на поверхностях.

В основу положена схематическая картина поверхности по Лэнгмюру — поверхность рассматривается как совокупность одинаковых элементарных площадок, удерживающих адсорбированные молекулы, причем силы взаимодействия между адсорбированными молекулами не учитываются.

Дан общий статистический вывод уравнений Лэнгмюра для адсорбционного равновесия, включая адсорбцию смеси газов и адсорбцию, сопровождающуюся диссоциацией, и статистическое выражение коэффициента адсорбции [уравнение (19)]. Рассмотрен тип адсорбции, при котором молекула занимает две элементарных площадки [уравнения (28) и (30)].

Статистический метод рассмотрения адсорбционного равновесия применен для вычисления количества активных комплексов на поверхности, определяющего скорость реакции. Полученная формула [уравнение (35)] дает обобщение „закона действия поверхностей“ Лэнгмюра и устанавливает абсолютную величину константы скорости. На примере реакции распада PH_3 на стекле иллюстрировано хорошее согласие формулы с опытом.

Даны уравнения для абсолютной скорости активированной адсорбции на свободной поверхности, рассмотрена зависимость скорости адсорбции от заполнения и усложнения в кинетике, возникающие при малой подвижности молекул или атомов на поверхности.

1. Введение

Метод переходного состояния (активного комплекса), развитый Эйрингом¹ и одновременно Эвансом и Поляни², устанавливает величину предэкспоненциального фактора в уравнении Аррениуса для гомогенных реакций. Он уточняет результаты более ранних теорий, по которым этот фактор должен был быть равен числу столкновений для бимолекулярных реакций (Льюис³, Гиншельвуд⁴) и частоте колебаний атомов в молекуле для мономолекулярных реакций (Герцфельд⁵, Поляни и Вигнер⁶).

Основное уравнение Эйринга

$$k = \chi \frac{F'_1}{F} \frac{kT}{h} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \quad (1)$$

выражает константу скорости k через высоту энергетического барьера ϵ_0 , произведение функций распределения исходных молекул F , функцию распределения переходного состояния F' , вычисленную по всем степеням свободы, кроме „пути реакции“, и трансмиссионный коэффициент χ , который в большинстве случаев можно принимать равным 1; kT — произведение константы Больцмана на абсолютную температуру¹⁾; h — постоянная Планка.

¹⁾ Так как константа Больцмана входит во все формулы в виде произведения kT , она не может быть смешана с константой скорости, обозначаемой той же буквой k .

Уравнение (1) в ряде случаев приводит к результатам, существенно отличным от результатов упомянутых выше примитивных теорий. Так, скорость бимолекулярных реакций присоединения в случае сложных молекул может оказаться значительно (в 10^6 раз) меньшей, чем можно было ожидать по простой теории столкновений⁷.

Предметом этой статьи является распространение метода переходного состояния на кинетику поверхностных реакций. Сюда относятся процессы активированной (химической) адсорбции, реакции газов с твердыми телами и химические реакции на поверхностях (гетерогенные каталитические процессы).

Для активированной адсорбции аналогом простой теории столкновений является предположение, что скорость адсорбции должна быть равна числу ударов молекул о поверхность за единицу времени,

помноженному на $e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$, где ϵ — энергия активации адсорбции. Это предположение, однако, не оправдывается — скорость адсорбции оказывается меньше этой величины (Тэйлор⁸, Лейпунский⁹), аналогично упомянутым выше соотношениям при бимолекулярных реакциях.

Общая формулировка кинетики реакций на поверхностях была дана Лэнгмюром¹⁰ в форме „закона действия поверхностей“, аналогичного закону действия масс. Эта формулировка основана на допущениях, соответствующих картине „простой адсорбции“, именно предполагается, что поверхность содержит определенное число одинаковых элементарных площадок, каждая из которых может удерживать одну молекулу или атом и что силами взаимодействия между адсорбированными молекулами можно пренебречь и учитывать лишь силы взаимодействия молекул с поверхностью. При этих предположениях скорость поверхностной реакции

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots = n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \dots$$

будет выражаться следующим образом:

$$\omega = k\theta_1^{n_1} \theta_2^{n_2} \dots \quad (\text{при } \Delta n \leq 0) \quad (2)$$

или

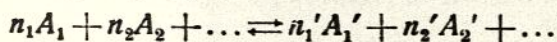
$$\omega = k\theta_1^{n_1} \theta_2^{n_2} \dots \theta_0^{\Delta n} \quad (\text{при } \Delta n > 0), \quad (2a)$$

где $\theta_1, \theta_2, \dots$ — доли поверхности, занятые молекулами веществ $A_1, A_2, \dots$, θ_0 — свободная доля поверхности и Δn — изменение числа молекул при реакции:

$$\Delta n = n'_1 + n'_2 + \dots - n_1 - n_2 \dots$$

Нетрудно показать, что уравнения (2) и (2a) согласуются с термодинамикой в том смысле, что они приводят к правильному выражению условий равновесия при равенстве скоростей прямой и обратной реакции.

Рассмотрим обратную реакцию:



Пусть для данного направления реакции $\Delta n = \Sigma n' - \Sigma n > 0$. Тогда условием равновесия будет

$$k\theta_1^{n_1} \theta_2^{n_2} \dots \theta_0^{\Sigma n' - \Sigma n} = k'\theta'_1{}^{n'_1} \theta'_2{}^{n'_2} \dots \quad (3)$$

(k' — константа скорости обратной реакции, θ_1' — доля поверхности, занятая молекулами A_1' и т. д.). Вследствие равенства скоростей прямой и обратной реакций, количества газов на поверхности будут определяться условиями адсорбционного равновесия, которые легко получить по Лэнгмюру, приравнявая скорость адсорбции, пропорциональную $p_1\theta_0$, скорости десорбции, пропорциональной θ_1 ; это дает $\theta_1 = a_1 p_1 \theta_0$ и т. д. (p_1 — давление, a_1 — коэффициент адсорбции газа A_1).

Вставляя выражения для $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_1', \theta_2', \dots$ и т. д. в уравнение (3), мы замечаем, что θ_0 исключается и приходим к закону действия масс для равновесия в его обычной форме. Этот вывод подчеркивает необходимость введения множителя θ_0^{An} в случае, если реакция протекает с увеличением числа молекул.

Относительно абсолютной величины константы k в уравнениях (2) и (2а) до сих пор, насколько мне известно, не было высказано никаких предположений.

На опыте обычно наблюдается скорость реакции как функция концентраций $c_1, c_2, \dots$ или парциальных давлений $p_1, p_2, \dots$ и т. д. веществ в газовой фазе, а не как функция поверхностных концентраций. Простейший способ перехода от переменных $\theta_1, \theta_2, \dots$ к переменным $p_1, p_2, \dots$ основан на предположении, что скорость установления адсорбционного равновесия весьма велика по сравнению со скоростью поверхностной реакции¹⁰. В этом случае связь между $\theta_1, \theta_2, \dots$ и $p_1, p_2, \dots$ дается известными уравнениями Лэнгмюра для адсорбционного равновесия. Если это предположение не может быть сделано, то к уравнению (2) или (2а) добавляются уравнения, выражающие стационарность количеств веществ на поверхности, т. е. требование, чтобы для исходных веществ скорость адсорбции равнялась сумме скорости реакции и скорости десорбции, а для продуктов — скорость адсорбции, сложенная со скоростью реакции, равнялась скорости десорбции¹¹, а также уравнение:

$$\theta_1 + \theta_2 + \dots + \theta_0 = 1. \quad (4)$$

Совместное решение полученных уравнений дает скорость реакции ω как функцию $p_1, p_2, \dots$. В этом случае для суждения о скорости реакции необходимо знание не только величины константы k в уравнении (2) или (2а), но и констант скорости адсорбции и десорбции.

Наконец, возможны случаи, как это в особенности подчеркивает Тэйлор, когда скорость адсорбции является определяющей для скорости поверхностной реакции.

Вычисление скорости процесса по методу переходного состояния базируется на вычислении количества молекул в переходном состоянии (активных комплексов) методами статистической механики. В случае поверхностных реакций активные комплексы адсорбированы на поверхности, и вычисление их количества может быть проведено теми же методами, какие применимы при рассмотрении адсорбционного равновесия. Поэтому мы начнем с рассмотрения адсорбционного равновесия. Метод рассмотрения и формулы, к которым мы придем, будут применены далее для расчета скорости поверхностных процессов.

2. Адсорбционное равновесие

Для вывода уравнения адсорбционного равновесия мы воспользуемся по существу тем же методом, который был применен автором ранее в термодинамической форме¹².

Мы исходим из известного статистического выражения для свободной энергии при постоянном объеме A :

$$A = -kT \ln Z + E_0, \quad (5)$$

где Z — сумма состояний системы:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (6)$$

(сумма берется по всем возможным состояниям системы, E_i — энергия системы в состоянии i , E_0 — энергия системы при $T=0$, зависящая от выбора состояния, в котором энергия принимается равной нулю).

Для идеального газа, состоящего из N тождественных молекул, как известно,

$$Z = \frac{z^N}{N!}, \quad (7)$$

где z — сумма состояний молекулы

$$z = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (8)$$

(сумма берется по возможным состояниям молекулы, ϵ_i — энергия молекулы в состоянии i), и следовательно,

$$A = -kTN \ln \frac{e}{N} z + N\epsilon_0, \quad (9)$$

где $\epsilon_0 = \frac{E_0}{N}$. Отсюда находим химический потенциал газа μ (мы будем рассчитывать химический потенциал не на грамм-молекулу, а на 1 молекулу. Для того чтобы перейти к обычной величине, нужно помножить μ на число Авогадро).

Дифференцирование уравнения (9) дает:

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{V,T} = -kT \ln \frac{z}{N} + \epsilon_0 \quad (10)$$

для газа z пропорциональна объему V ; введем функцию распределения (сумму состояний для единицы объема) с помощью равенства

$$F = \frac{z}{V}. \quad (11)$$

Так как $\frac{N}{V} = c$ (c — концентрация газа, т. е. число молекул в 1 см³), получаем

$$\mu = -kT \ln \frac{F}{c} + \epsilon_0. \quad (12)$$

Для вычисления химического потенциала адсорбированного слоя в предположении „простой адсорбции“ (см. выше) рассмотрим поверхность, содержащую L элементарных площадок, на которой адсорбировано N молекул. Если сумма состояний (функция распределения) для адсорбированной молекулы равна F_0 , то сумма состояний для

всего адсорбированного слоя выразится следующим образом:

$$Z_a = F_a^N \frac{L!}{(L-N)!N!}, \quad (13)$$

так как каждое состояние одной молекулы может сочетаться с каждым состоянием второй, третьей и т. д., и, кроме того, N молекул могут быть расположены на L элементарных площадках $\frac{L!}{(L-N)!N!}$ способами (число сочетаний из L по N ; тождественность молекул учитывается тем, что мы пользуемся числом сочетаний, а не числом размещений). Получаем для свободной энергии адсорбированного слоя

$$A_a = -kT \ln F_a^N \frac{L!}{(L-N)!N!}. \quad (14)$$

Мы здесь не пишем величины E_0 , так как можем принять ее равной нулю, тогда ϵ_0 для газа будет равна теплоте адсорбции при $T=0$ (на 1 молекулу). Дифференцирование уравнения (14) дает

$$\mu_a = \left(\frac{\partial A_a}{\partial N} \right)_{V, T} = -kT \ln F_a \frac{L-N}{N}, \quad (15)$$

так как

$$\frac{d \ln N!}{dN} = \frac{\ln(N+1)! - \ln N!}{1} = \ln(N+1) \approx \ln N$$

(предполагается, что N очень большое число) и

$$\frac{d \ln (L-N)!}{dN} = -\frac{d \ln (L-N)!}{d(L-N)} \approx \ln(L-N).$$

Вводя степень заполнения поверхности

$$\theta = \frac{N}{L},$$

получим

$$\mu_a = -kT \ln F_a \frac{1-\theta}{\theta}. \quad (16)$$

Условием равновесия газа и адсорбированного слоя является равенство химических потенциалов $\mu = \mu_a$.

Уравнения (12) и (16) дают

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{F_a}{F} e^{\frac{\epsilon_0}{kT}} c. \quad (17)$$

Это уравнение совпадает по форме с уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$\frac{\theta}{1-\theta} = ap \left(\text{или } \theta = \frac{ap}{1+ap} \right), \quad (18)$$

где a — коэффициент адсорбции.

Сравнивая уравнения (17) и (18) и принимая во внимание, что $p = ckT$, находим статистическое выражение для a

$$a = \frac{F_a}{FkT} e^{\frac{\epsilon_0}{kT}}. \quad (19)$$

Если мы пренебрежем тем изменением в движениях атомов поверхностного слоя адсорбента, которое вызывается адсорбированными молекулами, то функцию распределения адсорбированной молекулы можно вычислить как произведение членов, соответствующих колебательным степеням свободы адсорбированной молекулы

$$F_a = \prod_{i=1}^{i=3n} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1}.$$

Число колебаний равно $3n$, где n — число атомов в молекуле (колебания предполагаются гармоническими). Если молекула обладает свободным вращением вокруг оси, перпендикулярной к поверхности,

то в F_a появляется множитель $\frac{2\pi(2\pi I k T)^{\frac{1}{2}}}{ah}$, где I — момент инерции, σ — число симметрии, и число колебаний будет $(3n - 1)$. Так например, в случае адсорбции одноатомного газа

$$F = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3},$$

$$F_a = \prod_{i=1}^{i=3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right)^{-1}$$

и

$$a = \frac{h^3}{\prod_{i=1}^{i=3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right) \cdot (2\pi m k T)^{\frac{3}{2}} k T} e^{\frac{\epsilon_0}{kT}}$$

(сравни уравнение (24) в цитированной выше статье автора)¹².

Частоты колебаний адсорбированных молекул неизвестны. Однако можно думать, что они того же порядка величины, как частоты внутримолекулярных колебаний, т. е. что $\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right)^{-1}$ мало отличается от 1; так, при $T = 300^\circ$ и $\nu = 10^{13}$, $\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) = 1,25$.

Подтверждением этого предположения является хорошая приложимость приближенной формулы Нернста к адсорбционному равновесию¹².

Тем же способом, какой применен выше, можно рассмотреть адсорбцию смеси идеальных газов. Химический потенциал компонента смеси в газовой фазе равен соответствующей величине для чистого газа при той же концентрации, т. е. определяется уравнением (12).

Число способов размещения $N_1, N_2, \dots$ и т. д. адсорбированных молекул различного сорта на поверхности, содержащей L элементарных площадок, будет равно:

$$\frac{L!}{N_1! N_2! \dots (L - N_1 - N_2 - \dots)!}$$

и сумма состояний адсорбированного слоя будет равна

$$F_{a_1}^{N_1} F_{a_2}^{N_2} \dots \frac{L!}{N_1! N_2! \dots (L - N_1 - N_2 - \dots)!}$$

(F_{a_1} — сумма состояний адсорбированной молекулы 1 сорта и т. д.).

Отсюда получим для химического потенциала компоненту смеси на поверхности

$$\mu_{a_1} = -kT \ln F_{a_1} \frac{\theta_0}{\theta} \quad (20)$$

Условием равновесия будет

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = \frac{F_{a_1}}{F_1} e^{\frac{\mu_{a_1}}{kT}} c \quad (21)$$

(F_1 — функция распределения газовой молекулы 1 сорта и т. д.) или

$$\frac{\theta_1}{\theta_0} = a_1 p. \quad (22)$$

Уравнения вида (22) для каждого компонента, совместно с уравнением (4), приводят к известным формулам для адсорбции смеси газов.

3. Адсорбционное равновесие, при котором молекула занимает две элементарных площадки

Согласно представлениям Лэнгмюра, молекула окиси углерода, адсорбированная на поверхности платины, занимает две элементарных площадки¹¹. Повидимому, обычная структура $\overset{+}{C} \equiv \bar{O}$ переходит в структуру $>C=O$ с двумя свободными валентностями, которые связываются с двумя валентностями поверхностных атомов. От этого случая следует отличать адсорбцию, сопровождающуюся диссоциацией, например, активированную адсорбцию H_2 на металлах, при которой, согласно взглядам Лэнгмюра, Тэйлора и др., молекула диссоциирует на атомы. И в этом случае молекула занимает две элементарных площадки, но они могут быть не смежными. Правда, в первый момент атомы Н, очевидно, адсорбируются на соседних площадках, но по мере установления адсорбционного равновесия осуществляется беспорядочное распределение атомов на поверхности. Такое беспорядочное распределение может осуществиться в результате поверхностной миграции атомов. Но если даже миграции не происходит, на поверхности, представляющей собой правильную плоскую решетку, должны появляться изолированные атомы следующим путем. Представим себе четыре смежных элементарных площадки, лежащие на одной прямой линии. Пусть одна молекула H_2 адсорбируется на первой и второй площадках, другая — на третьей и четвертой, причем молекулы диссоциируют на атомы. Далее атомы, сидящие на второй и третьей площадках, могут улететь с поверхности в виде молекулы H_2 , оставляя на первой и четвертой площадках изолированные атомы Н. Очевидно, что механизм такого рода в конце концов приведет к совершенно беспорядочному заполнению поверхности атомами Н (разумеется, заполнение будет беспорядочным в предположении отсутствия сил взаимодействия между адсорбированными атомами).

В случае активированной адсорбции молекулы кислорода мы можем или вместе с Лэнгмюром предположить, что она адсорбируется в виде атомов или допустить, что в молекуле разрывается одна связь, и группа $-O-O-$ присоединяется к поверхности. Последнее предположение соответствует перекисной теории Баха и развитым им взглядам на действие окислительных катализаторов¹².

Таким образом для кислорода мы можем предполагать или адсорбцию типа H_2 или адсорбцию типа CO . То же можно сказать об адсорбции азота. Хотя мы не можем с уверенностью утверждать, что активированная адсорбция H_2 и CO протекает так, как предположено выше, мы будем для краткости употреблять термины „адсорбция типа H_2 “ и „адсорбция типа CO “ для обозначения рассматриваемых случаев адсорбции, именно, адсорбции, сопровождающейся диссоциацией, и адсорбции, при которой молекула занимает две соседних элементарных площадки.

Рассмотрение адсорбционного равновесия для случая адсорбции типа H_2 может быть без труда проведено примененным выше методом. Условием равновесия будет

$$\mu = 2\mu_a,$$

где μ — химический потенциал газообразного H_2 и μ_a — химический потенциал адсорбированного атомарного водорода определяются уравнениями (12) и (16).

Мы приходим к хорошо известному уравнению

$$\frac{\theta}{1-\theta} = (ap)^{\frac{1}{2}}, \quad (23)$$

где a определяется равенством

$$a = \frac{F_a^2}{FkT} e^{\frac{\epsilon_a}{kT}}. \quad (24)$$

Этот вывод совпадает по существу с выводом в цитированной выше статье автора¹².

Общее рассмотрение условий равновесия при адсорбции типа CO представляет трудности. Число возможных способов расположения молекул на поверхности, определяющее свободную энергию адсорбированного слоя, зависит от вида симметрии плоской решетки, образованной элементарными площадками. Как известно¹⁴, в кристаллах существует четыре вида симметричных плоских сеток: сетки, образованные прямоугольниками, квадратами, ромбами и равносторонними треугольниками. Кроме того, могут быть сетки, лишенные плоскостной симметрии, — состоящие из косоугольных параллелограмов. Каждую плоскую сетку для нашей цели можно охарактеризовать числом g , показывающим число элементарных площадок, смежных с данной (смежными мы называем площадки, находящиеся на наивыгоднейшем для адсорбции расстоянии; предполагается, что площадки с другим расстоянием не адсорбируют, в противном случае мы имели бы различные виды адсорбции с различным тепловым эффектом, т. е. значительно более сложную картину).

Очевидно, что g может иметь значения 2, 4, 6, в зависимости от симметрии плоской сетки.

Сетки с $g=2$, т. е. наименее симметричные эквивалентны прямолинейному расположению элементарных площадок на равных расстояниях. В этом случае легко осуществить подсчет числа способов заполнения поверхности. Пусть на L площадках адсорбировано N молекул, так что число свободных площадок равно $L-2N$ (так как каждая молекула занимает две площадки). Воспользовавшись формулой для числа перестановок с повторениями, находим, что возможно $\frac{(L-N)!}{(L-2N)!N!}$ различных способов заполнения.

Для свободной энергии адсорбированного слоя получаем:

$$A_a = -kT \ln F_a^N \frac{(L-N)!}{(L-2N)!N!}. \quad (25)$$

Отсюда

$$\mu_a = -kT \ln F_a \frac{(L-2N)^N}{(L-N)N} \quad (26)$$

на основании приведенных выше выражений для $\frac{d \ln N!}{dN}$ и $\frac{d \ln (L-N)!}{dN}$, а также того, что

$$\frac{d \ln (L-2N)!}{dN} = -2 \frac{d \ln (L-2N)!}{d \ln (L-2N)} = -2 \ln (L-2N).$$

Число молекул на поверхности при максимальном заполнении равно $\frac{L}{2}$, так что степень заполнения определяется равенством

$$\theta = \frac{2N}{L},$$

и уравнение (26) может быть переписано так:

$$\mu_a = -kT \ln F_a \frac{4(1-\theta)^2}{(2-\theta)\theta}. \quad (27)$$

Условие $\mu = \mu_a$, на основании уравнения (12) и (27), дает

$$\frac{(2-\theta)\theta}{4(1-\theta)^2} = \frac{F_a}{F} e^{\frac{\mu}{kT}} c. \quad (28)$$

Таким образом мы получаем адсорбционную изотерму вида

$$\frac{(2-\theta)\theta}{4(1-\theta)^2} = ap, \quad (29)$$

где a определяется уравнением (19).

Полное рассмотрение адсорбции типа СО на поверхностях с $g=4$ и $g=6$ затруднительно, и мы ограничимся рассмотрением адсорбции при малых заполнениях поверхности. Пусть N молекул располагаются на L элементарных площадках, причем $L \gg N$. Положение молекулы на поверхности можно определить, фиксируя сначала одну элементарную площадку, а затем вторую — смежную с ней.

Первые площадки можно занять $\frac{L^N}{N!}$ способами. Это видно непосредственно, а также из того, что $\frac{L!}{(L-N)!N!} \approx \frac{L^N}{N!}$ при $L \gg N$.

В каждом случае вторая площадка может быть занята g способами (при малом заполнении молекулы „не мешают“ друг другу). Всего получаем $\frac{L^N}{N!} g^N$ способов размещения, и

$$Z_a = F_a^N \frac{L^N}{N!} g^N.$$

При этом мы предполагали молекулу несимметричной, т. е. считали связь с первой площадкой отличной от связи с второй, в про-

тивном случае результат надо разделить на 2^N . Однако мы будем считать число симметрии адсорбированной молекулы включенным в F_a ; таким образом приведенное выражение для Z_a является общим. Далее, тем же путем, что и выше, приходим к уравнению

$$\theta = g \frac{F_a}{F} e^{\frac{\epsilon}{kT}} c. \quad (30)$$

Уравнение (28), очевидно, при $\theta \ll 1$ дает уравнение (30) с частным значением $g=2$.

4. Общая формулировка кинетики поверхностных реакций

Рассмотрим в общем виде задачу определения скорости реакции на поверхности. Молекулы исходных веществ могут быть адсорбированы на поверхности или находиться в газовой фазе. Таким образом мы включаем в рассмотрение и реакции между адсорбированными рядом молекулами и такие реакции, которые происходят при ударе молекулы из газовой фазы об адсорбированную молекулу.

Кроме участвующих в реакции молекул, на поверхности могут находиться молекулы продуктов реакции и посторонних веществ („ядов“).

Рассмотрение будет основываться на упрощающих предположениях картины „простой адсорбции“ (см. выше), а также на предположении о вполне беспорядочном расположении молекул на поверхности, к обсуждению которого мы вернемся ниже.

В то время как в отношении реагирующих и других молекул мы предполагаем, что они занимают по одной элементарной площадке, для активного комплекса нужно предположить, что он может занимать несколько смежных элементарных площадок. Так например, для реакции $A+B=C$, происходящей между адсорбированными на соседних площадках молекулами, нужно считать, что переходное состояние занимает две элементарных площадки. Зададимся некоторым малым интервалом dl вдоль „пути реакции“ с вершиной энергетического барьера в центре интервала и будем считать группу молекул за активный комплекс, если точка, изображающая конфигурацию этой системы, попадает внутрь нашего интервала dl . Мы можем теперь говорить о числе активных комплексов на поверхности N_i так же, как о числе молекул первого, второго и т. д. веществ— N_1, N_2 и т. д.

Общее число элементарных площадок обозначим L . Будем считать, что активный комплекс занимает s элементарных площадок и обозначим через g число возможных положений активного комплекса, когда одна из занятых им площадок фиксирована. Число g зависит от вида плоской решетки, образованной элементарными площадками, например при $s=2$, g может иметь значения 2, 4, 6 (см. выше). Возможную симметрию активного комплекса мы учтем, вводя число симметрии в его функцию распределения.

Подсчет числа различных способов размещения молекул и активных комплексов на поверхности облегчается тем, что N_i является малым числом по сравнению с L .

Вначале расположим на поверхности активные комплексы. Это можно сделать $\frac{L^{N_i} g^{N_i}}{N_i!}$ способами.

На оставшихся $L - sN_t$ местах можно расположить адсорбированные молекулы $\frac{(L - sN_t)!}{N_1! N_2! \dots (L - sN_t - N_1 - N_2 - \dots)!}$ способами (в факториалах, разумеется, нельзя пренебречь sN_t . Например, если $L = 10^{15}$, а $sN_t = 1$, то, пренебрегая sN_t , мы изменили бы $(L - sN_t)!$ в 10^{15} раз).
Всего получаем

$$\frac{L^{N_t} g^{N_t} (L - sN_t)!}{N_t! N_1! N_2! \dots (L - sN_t - N_1 - N_2 - \dots)!}$$

различных заполнений поверхности.

Для свободной энергии поверхности получим

$$A_a = -kT \ln F_t^{N_t} F_{a_1}^{N_1} F_{a_2}^{N_2} \dots \frac{L^{N_t} g^{N_t} (L - sN_t)!}{N_t! N_1! N_2! \dots (L - sN_t - N_1 - N_2 - \dots)!} + N_t \varepsilon_{0t} \quad (31)$$

где ε_{0t} — энергия активного комплекса при 0°K . Энергии адсорбированных молекул при 0°K принимаем за нуль.

Отсюда находим химический потенциал активных комплексов

$$\mu_t = \left(\frac{\partial A}{\partial N_t} \right)_{T, V, N} = -kT \ln F_t g \frac{L}{N_t} \left(\frac{L - N_1 - N_2 - \dots}{L} \right)^s + \varepsilon_{0t}$$

или

$$\mu_t = -kT \ln F_t g \frac{L}{N_t} \theta_0^s + \varepsilon_{0t} \quad (32)$$

дифференцируя факториалы, как объяснено выше, и пренебрегая малыми числами в результате.

Для адсорбированных молекул химический потенциал выражается уравнением (20), а для газообразных компонентов реакции — уравнением (12).

Условием равновесия активных комплексов с исходными веществами будет

$$\mu_t = n_1 \mu_{a_1} + n_2 \mu_{a_2} + \dots + r_1 \mu_1 + r_2 \mu_2 + \dots, \quad (33)$$

где μ_{a_1} , μ_{a_2} и т. д. — химические потенциалы исходных веществ на поверхности, μ_1 , μ_2 и т. д. — химические потенциалы веществ, вступающих в реакцию из газообразной фазы, n_1 , n_2 ... r_1 , r_2 ... — соответствующие коэффициенты в уравнении реакции.

Вставляя значения химических потенциалов из уравнений (32), (20) и (12) в уравнение (33), приходим к уравнению

$$N_t = L \frac{g F_t}{F_{a_1}^{n_1} F_{a_2}^{n_2} \dots F_1^{r_1} F_2^{r_2}} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT} \theta_1^{n_1} \theta_2^{n_2} \dots c_1^{r_1} c_2^{r_2} \dots \theta_0^{s - \sum n_i}} \quad (34)$$

дающему число активных комплексов (ε_0 обозначает избыток энергии активного комплекса над энергией исходных молекул при 0°K). Это число, деленное на среднюю продолжительность жизни переходного состояния и на 2, дает скорость процесса ² (при $x = 1$). Дело сводится к тому, что в выражении (34) из функции распределения переходного состояния F_t должен быть исключен множитель, относящийся к пути реакции, после чего получается величина F_t' , и введен мно-

житель $\frac{kT}{h}$, равный половине функции распределения для пути реакций, деленной на среднюю продолжительность жизни переходного состояния¹. Вводя еще трансмиссионный коэффициент κ , получим для скорости процесса выражение

$$\omega = \kappa L \frac{gF_i' kT}{F h} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \theta_1^{n_1} \theta_2^{n_2} \dots c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots \theta_0^{s-\sum n_i}, \quad (35)$$

где для краткости введено обозначение $F = F_{a_1}^{n_1} F_{a_2}^{n_2} \dots F_1^{n_1} F_2^{n_2} \dots$.

Если в реакции принимают участие только адсорбированные молекулы, то полученное уравнение согласуется с уравнениями (2) и (2а), при условии, что число площадок, занимаемых активным комплексом, равно числу молекул исходных веществ или числу молекул продуктов, в зависимости от того, какое из этих чисел больше. Такое предположение является весьма естественным, но не единственно возможным.

Как мы уже упоминали, уравнение (35), вообще говоря, предполагает беспорядочное расположение молекул на поверхности. Это беспорядочное расположение может осуществляться в результате поверхностной подвижности молекул или в результате обмена с газовой фазой. Для мономолекулярной реакции такая оговорка излишня, но бимолекулярная реакция требует непрерывного возникновения пар молекул, адсорбированных на соседних участках.

Беспорядочное распределение всегда будет осуществлено, независимо от поверхностной подвижности, если скорость установления адсорбционного равновесия значительно превышает скорость реакции.

Количества веществ на поверхности являются в этом случае равновесными по отношению к газовой фазе, что дает возможность представить уравнение (35) в другом виде. Подставляя значения θ_1 , θ_2 и т. д. из уравнения (21) в уравнение (35), мы получим

$$\omega = \kappa L \frac{F_i' kT}{F h} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots \theta_0^s \quad (36)$$

или

$$\omega = \kappa L \frac{gF_i' kT}{F(kT)^{\epsilon_n} h} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} p_1^{n_1} p_2^{n_2} \dots \theta_0^s. \quad (36a)$$

В уравнениях (36) и (36а), в отличие от уравнения (35), F — обозначает произведение функций распределения для исходных веществ в газообразном состоянии, ϵ_0 — избыток энергии переходного состояния над энергией исходных веществ в газообразном состоянии.

Мы могли бы притти к уравнению (36) и непосредственно, приравнявая химический потенциал переходного состояния сумме химических потенциалов исходных веществ в газообразном состоянии.

Очевидно, что в случае, если адсорбированные количества являются равновесными, нет смысла проводить различие между веществами, предварительно адсорбированными, и веществами, непосредственно вступающими в реакцию из газовой фазы.

Уравнением (36а) особенно удобно пользоваться, если все вещества адсорбируются настолько слабо, что можно считать $\theta_0 = 1$. Мы тогда получаем непосредственно выражение скорости через парциальные давления в газовой фазе, и величина ϵ_0 является так называемой кажущейся энергией активации.

Общее выражение для θ_0 легко получаем из уравнений (22) и (4):

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + a_1 p_1 + a_2 p_2 + \dots} \quad (37)$$

Применяя уравнения (35) и (36) или (37) для приближенного суждения об абсолютной скорости реакции в том случае, если потенциальная поверхность неизвестна, можно считать F_1' и F_{a1} , F_{a2} и т. д. равными единице, так как они соответствуют колебательным степеням свободы. При этом множители в F_1 , F_2 и т. д., соответствующие колебательным степеням свободы, тоже полагаем равными 1. После этого расчет не представляет трудностей. В этом отношении мы находимся в более выгодном положении, чем в случае гомогенных реакций, так как применение уравнения (1) требует знания моментов инерции переходного состояния.

В качестве примера такого расчета рассмотрим реакцию разложения фосфористого водорода в стеклянном сосуде. Вант-Гофф¹⁶ нашел, что течение этой реакции при 440°С точно следует уравнению первого порядка.

Коой¹⁶, пользуясь прибором Вант-Гоффа, измерил скорость этой реакции при четырех температурах в интервале 310—512°С и выразил свои результаты уравнением

$$\lg K = -\frac{3595}{T} + 2,4884 \quad (38)$$

(K — константа по уравнению первого порядка, время в часах).

Трауц и Бандаркар¹⁷ показали, что реакция, которую наблюдали Вант-Гофф и Коой, протекала на стенках сосуда, а не в газовой фазе. Эти авторы думали, что при более высоких температурах им удалось наблюдать гомогенную реакцию, однако Гиншельвуд и Топлей¹⁸ показали, что и при высоких температурах наблюдается лишь поверхностная реакция.

К сожалению, Вант-Гофф и Коой не указывают объема и поверхности сосуда, которым они пользовались. Это, впрочем, неудивительно, так как они считали реакцию гомогенной¹⁾.

Судя по рис. 11 и 13 в книге Вант-Гоффа¹⁵, сосуды представляли собой трубки диаметром 16 мм и длиной 60 мм, что соответствует объему 12 см³ и поверхности 34 см².

Так как число молекул в объеме V определяется равенством $N = \frac{pV}{kT}$, то

$$\omega = -\frac{dN}{dt} = -\frac{V}{kT} \frac{dp}{dt},$$

и следовательно, мы получим для скорости реакции ω (число молекул, разлагающихся за 1 сек на 1 см²) выражение

$$\omega = \frac{10^{2,4884} \cdot 12}{3600 \cdot 34 \cdot kT} e^{-\frac{E}{kT}} p = \frac{2,2 \cdot 10^{14}}{T} e^{-\frac{E}{kT}} p, \quad (39)$$

причем $\frac{E}{kT} = 3595$, p — давление в динах на квадратный сантиметр.

1) Более удивительно то, что такого рода данные отсутствуют обычно в статьях авторов, знавших, что изученные ими реакции протекают на стенках сосуда. В течение долгого времени абсолютной величине скорости поверхностных реакций не придавали значения и интересовались лишь зависимостью скорости от концентраций веществ и температуры.

Вводя в уравнение (36а) известные выражения для функций распределения поступательных и вращательных степеней свободы и считая функции распределения колебаний равными 1, получаем (при $x=1$)

$$\omega = \frac{Lg \frac{1}{\sigma^*} \frac{kT}{h}}{\frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{8\pi^2 (8\pi^2 I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}}{\sigma h^3}} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}, \quad (40)$$

m — масса молекулы; I_A , I_B и I_C — главные моменты инерции, σ — число симметрии, σ^* — соответствующая величина для активного комплекса.

При сравнении уравнения (40) с уравнением (39) следует учесть, что величины ϵ_0 и ϵ' и предэкспоненциальные факторы в этих уравнениях не вполне совпадают. Переноса на данный случай соображения, высказанные Лэнгмюром¹⁹ при обсуждении зависимости упругости пара от температуры, мы можем сказать, что зависимость k от T может быть с одинаковым успехом выражена формулой вида

$$k = B e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (41)$$

и

$$k = B' T^\gamma e^{-\frac{\epsilon'}{kT}}, \quad (42)$$

если величины в этих формулах находятся в следующем соотношении:

$$B = B' T_M e^\gamma \quad (43)$$

и

$$\epsilon = \epsilon' + \gamma k T_M. \quad (44)$$

T_M — средняя температура интервала, в котором применяются уравнения (41) и (42).

Таким образом вместо уравнения (39) мы можем написать ($\gamma = -1$, $T_M = 684$)

$$\omega = 1,2 \cdot 10^{11} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} p. \quad (45)$$

В уравнении (40) $\gamma = -3$, так что для сравнения с уравнением (45) предэкспоненциальный фактор нужно разделить на e^3 . Примем L равным 10^{15} (нас интересует лишь порядок величины). Так как реакция сводится к разрыву молекулы на неодинаковые части, то естественно считать, что переходное состояние занимает две элементарных площадки и несимметрично, так что $\sigma^* = 1$. Для g примем среднее значение $g = 4$.

Величины I_A и I_B известны: $I_A = I_B = 0,62 \cdot 10^{-39}$ гсм². I_C примем равным 10^{-39} гсм², так как эта величина должна быть больше I_A и I_B (для аммиака $I_A = I_B = 0,28 \cdot 10^{-39}$ гсм², а $I_C = 0,43 \cdot 10^{-39}$ гсм²)²⁰, $\sigma = 3$, $T_M = 684$ и пр. Из уравнения (40) получим

$$\omega = 0,5 \cdot 10^{11} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} p, \quad (46)$$

т. е. результат, близкий по порядку величины к уравнению (45).

По поводу вычисления абсолютной величины скорости гомогенной реакции $2\text{HI} = 2\text{H}_2 + \text{I}_2$ с помощью расчета числа столкновений Гиншельвуд говорит⁴:

„Этот расчет не имеет характера интерполяционного, а является абсолютным, поскольку в форме самого уравнения нет ничего, что заставляло бы $\lg k$ лежать в каких-либо определенных пределах. Константа k могла бы иметь почти любую величину, и существенно неправильная теория могла дать результат в десятки миллионов раз больше или меньше истинного. Поэтому даже менее точное совпадение, чем полученное здесь, было бы удовлетворительно для того, чтобы убедиться, что сделанные допущения в общем правильны“.

Мне кажется, что эти слова вполне применимы к вышеприведенному вычислению абсолютной величины скорости разложения на стекле. Отмечу еще, что для вычисления скорости этой реакции мы нуждаемся лишь в знании так называемой кажущейся энергии активации.

5. Скорость активированной адсорбции

Мы рассмотрим здесь лишь начальную скорость адсорбции, т. е. скорость адсорбции на свободной поверхности. К вопросу о зависимости скорости адсорбции от заполнения мы вернемся ниже.

Начнем с вывода известной формулы для числа ударов молекул газа о 1 см^2 поверхности за 1 сек., так как этот вывод даст возможность выяснить особенности задачи о скорости активированной адсорбции.

При вычислении числа ударов молекулы газа рассматриваются как упругие шары, их состояние вращения предполагается неизменяющимся при ударе и поэтому может не учитываться. Поверхность рассматривается как идеальная плоскость, причем какие-либо силы взаимодействия поверхности и молекул отсутствуют. Координатой, соответствующей пути реакции, будет направление нормали к поверхности и переходным состоянием — момент, когда расстояние между поверхностью шара и плоскостью бесконечно мало. Две компоненты движения, параллельные плоскости, остаются неизменными и сохраняют характер свободного поступательного движения. Так как функция распределения для поступательного движения на единицу длины равна $\frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h}$, уравнение (1) дает ($x = 1$, $z_0 = 0$)

$$k = \frac{\frac{2\pi mkT}{h^2}}{\frac{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}{h^3}} \cdot \frac{kT}{h} = \frac{kT}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}.$$

Чтобы получить число ударов, k нужно умножить на концентрацию газа c .

Получаем

$$M = \frac{ckT}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}, \quad (47)$$

где M — число ударов об 1 см^2 за 1 сек. при давлении p .

Результат совпадает с известной формулой кинетической теории газов, но получен значительно более коротким путем. Если бы мы предположили существование отталкивательных сил, действующих

нормально к поверхности и создающих энергетический барьер, так, что ϵ_0 отлично от нуля, и сохранили прочие предположения, мы получили бы для скорости адсорбции выражение

$$\omega = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} = Me^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}. \quad (48)$$

Представление о свободном движении адсорбированных молекул вдоль поверхности соответствует тому, что адсорбированный слой рассматривается как двухмерный газ. В действительности, адсорбированные молекулы не движутся свободно вдоль поверхности, а совершают колебания около определенных положений равновесия, лишь изредка перескакивая на другое место, как это принимается в теории адсорбции Лэнгмюра. Очевидно, что при этих условиях уравнение (39) перестает быть верным.

Для вычисления скорости адсорбции в соответствии с теорией Лэнгмюра мы должны воспользоваться уравнением (35). Получаем

$$\omega = \chi L \frac{gF'_{\epsilon} kT}{F h} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} c, \quad (49)$$

т. е. то же уравнение, что и для мономолекулярных реакций при малом заполнении поверхности.

Обычно наблюдается активированная адсорбция для двухатомных газов: H_2 , CO , O_2 , N_2 . Независимо от того, наблюдаем ли мы адсорбцию типа H_2 на Pt или типа CO на Pt , — переходное состояние при адсорбции этих газов занимает две элементарных площадки, так что различие между этими типами адсорбции сказывается лишь на зависимости от заполнения поверхности, но не на начальной скорости адсорбции.

Применяя уравнение (40) к адсорбции двухатомной молекулы, получим, используя известные выражения для функций распределения поступательных, вращательных и колебательных степеней свободы:

$$\omega = \chi L \frac{g^{\sigma} \prod_{i=1}^{i=5} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)^{-1} \frac{kT}{h}}{\sigma^* \frac{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}. \quad (50)$$

В этом уравнении m — массы, I — момент инерции, ν — частота колебаний, σ — число симметрии молекулы. Величины, относящиеся к переходному состоянию, отмечены значком $*$.

Предполагая $\chi=1$ и частоты настолько большими, что $\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right)^{-1} = 1$, получаем для скорости адсорбции

$$\omega = \frac{L g^{\sigma} h^4}{\sigma^* (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} 8\pi^2 IkT} e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} p. \quad (51)$$

Сравним формулы (51) и (48). Для этого обозначим через α отношение действительной скорости адсорбции к величине, предсказываемой уравнением (48).

Внося поправку в соответствии с уравнением (43), получим

$$\alpha = \frac{Lgch^4}{16\pi\sigma^*(kT_M)^2 l e^2 m} \quad (52)$$

В виде примера рассмотрим активированную адсорбцию водорода при комнатной температуре. $T = 0,46 \cdot 10^{-40}$, $\sigma = \sigma^* = 2$. Примем $L = 10^{15}$, $T_M = 300$, $g = 6$ (наиболее обычный тип граней металлов). Находим, что $\alpha = 2 \cdot 10^{-2}$. Для адсорбции кислорода при тех же условиях находим ($I = 1,9 \cdot 10^{-39}$) $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Таким образом α может значительно отличаться от единицы.

Вычисленные нами величины являются нижним пределом для α , так как если v^* малы, то α будет ближе к 1.

Для адсорбции на пористых адсорбентах с сильно развитой внутренней поверхностью были найдены значительно меньшие величины α , в то время как на гладкой поверхности наблюдаются значения указанного выше порядка величины¹⁹ (скорость адсорбции H_2 на Ni по измерениям Лейпунского). Повидимому, в случае пористых адсорбентов скорость адсорбции может определяться скоростью диффузии на внутреннюю поверхность (Уорд²¹) и т. п.

Скорость реакций, происходящих при ударе молекулы из газовой фазы о слой адсорбированных молекул на поверхности катализатора, определяется теми же уравнениями, что и скорость активированной адсорбции. И здесь, сравнивая предэкспоненциальный фактор в выражении скорости реакции с числом ударов о поверхность, придем к величинам α , значительно отличающимся от 1.

Примером может служить реакция между окисью азота и кислородом на поверхности стекла, исследованная автором и Пыжев²² при низких температурах (79—88°K). Мы пришли к выводу, что реакция происходит при ударе молекулы кислорода об адсорбированные молекулы NO, причем, хотя истинная энергия активации равна нулю, лишь один из 10^4 ударов ведет к реакции. Приведенное значение α для O_2 ($1,8 \cdot 10^{-5}$) соответствует $T_M = 300$. При $T_M = 84$, α должно быть в 13 раз больше, как видно из уравнения (52); т. е. порядка 10^{-4} .

Другим примером может служить реакция $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ на поверхности платины. Автор и Михайлова²³ указали ошибки в методике предшествовавших исследователей этой реакции (Гиншельвуд и Причард, Сриконтан) и на основании исследования кинетики более совершенной методикой заключили, что реакция происходит при ударе молекулы CO_2 из газовой фазы об адсорбированную молекулу H_2 . В исследованной области температур скорость реакции определялась скоростью испарения CO с поверхности.

Позднее эта реакция была исследована Швабом²⁴, который, повидимому, не был знаком с нашей работой, так как вначале повторил ошибки методики Гиншельвуда и Причарда и Сриконтана и лишь затем пришел к методике, совпадающей с употреблявшейся нами. Он так же, как и мы, пришел к выводу, что реакция происходит при ударе молекул CO_2 об адсорбированный слой водорода. Так как Шваб изучал реакцию при низких давлениях, он мог измерить ее скорость в высокотемпературной области, в условиях, когда поверхность свободна от CO. Он нашел, что хотя реакция проходит без энергии активации, лишь 1 из 10^4 ударов молекул CO_2 о поверхность, покрытую водородом, приводит к реакции. Отсюда Шваб

заклучил, что лишь 10^{-4} часть поверхности каталитически активна. Из сказанного выше следует, что для такого заключения нет оснований.

6. Зависимость скорости активированной адсорбции от заполнения. Ложные равновесия при адсорбции

Если молекула при адсорбции занимает одну элементарную площадку, то скорость адсорбции просто пропорциональна θ_0 , как показывает уравнение (35). Сложнее соотношения в случаях адсорбции, сопровождающейся диссоциацией (адсорбция типа H_2 на Pt), и в случаях, когда молекула занимает две элементарных площадки (адсорбция типа CO на Pt). Для адсорбции типа H_2 мы вновь приходим к простому результату, если предположим скорость поверхностной диффузии весьма большой по сравнению со скоростью адсорбции. Тогда мы можем вновь воспользоваться уравнением (35), которое показывает, что зависимость скорости от заполнения выражается множителем θ^2 .

Для адсорбции типа CO нельзя непосредственно воспользоваться уравнением (35), так как оно выведено в предположении, что молекулы на поверхности занимают по одной элементарной площадке и лишь активные комплексы могут занимать s элементарных площадок. Однако и здесь для адсорбции типа CO предположение о большой скорости поверхностной диффузии также сильно упрощает задачу. Для поверхностей с $g=2$ легко получить уравнение скорости, соответствующее уравнению равновесия, т. е. уравнение (29). Так как скорость десорбции, очевидно, пропорциональна θ , то скорость адсорбции должна быть пропорциональна $\frac{4(1-\theta)^2}{2-\theta}$. Этот множитель должен быть введен в уравнение (49) вместо g (этот результат также можно легко получить, рассматривая совместную адсорбцию обычных молекул и молекул в переходном состоянии). Сходных результатов можно ожидать и при других значениях g .

Рассмотрим качественно другой крайний случай, когда поверхностная диффузия отсутствует для адсорбции типа H_2 . Пусть равновесие соответствует малому заполнению поверхности, например, $\theta=0,01$. Вначале атомы будут садиться попарно, т. е. мы будем иметь адсорбцию типа CO. Однако таким образом может адсорбироваться лишь небольшое число молекул. Действительно, в то время как при адсорбции типа H_2 равновесие определяется уравнением

$$\theta = \sqrt{ap} \quad (\text{при } \theta \ll 1),$$

при адсорбции типа CO оно определяется уравнением

$$\theta = gap \quad (\text{при } \theta \ll 1),$$

причем a имеет одинаковое значение в обоих уравнениях.

Если $\sqrt{ap}=0,01$, то $gap=0,0006$ (при $g=6$). Таким образом после сравнительно быстрой адсорбции небольшого количества газа (около 6% от равновесного в рассматриваемом примере) пойдет более медленный процесс образования изолированных атомов по механизму, описанному выше в § 3. Так как этот процесс требует адсорбции двух молекул рядом, то скорость адсорбции в известной

области может оказаться пропорциональной квадрату концентрации в газовой фазе.

Пусть теперь попрежнему поверхностная диффузия отсутствует, но равновесное количество соответствует полному заполнению, т. е. десорбция молекул практически не происходит.

В этом случае исчезает различие адсорбции типа H_2 и типа CO . Истинное равновесие, т. е. полное покрытие поверхности, вообще не достигается, так как свободные элементарные площадки, которые окажутся изолированными (все смежные заняты), будут потеряны для адсорбции. Интересно вычислить вероятное число таких свободных площадок. Расчет легко провести для поверхностей с $g=2$ (как уже упоминалось, это эквивалентно площадкам, расположенным по прямой линии).

Можно представить себе случай, что молекулы случайно заполняют все площадки. С другой стороны, возможен случай, когда за каждой молекулой будет следовать свободная площадка, так что $1/2$ поверхности останется свободной. Оба случая, однако, при большом числе площадок весьма мало вероятны.

Мы хотим найти наиболее вероятное заполнение, т. е. такое, которое осуществляется наибольшим числом способов. Пусть из L площадок $2N$ площадок занято N молекулами попарно так, что свободные площадки изолированы. Все возможные способы заполнения такого типа разобьем на две группы: а) первая площадка занята и б) первая площадка свободна. Для подсчета возможных заполнений группы а) мысленно присоединим каждую свободную площадку к предшествующей паре занятых. Таким образом мы получим элементы двух типов — тройки площадок, в которых первые две заняты, а третья свободна — их число будет $L-2N$, и оставшиеся пары занятых площадок — их число равно $N-(L-2N)$ или $3N-L$. Общее число элементов N . Применяя формулу для числа перестановок с повторениями, получим число возможных различных заполнений группы а):

$$w_a = \frac{N!}{(L-2N)!(3N-L)!}$$

Для подсчета заполнений группы б) отбросим первую площадку. Тогда мы получаем вновь рассмотренный случай с тем отличием, что вместо L площадок имеем $L-1$.

Получаем для числа заполнений

$$w_b = \frac{N!}{(L-2N-1)!(3N-L+1)!} = \frac{N!}{(L-2N)!(3N-L)!} \cdot \frac{L-2N}{2N-L+1}$$

Общее число возможных заполнений w будет суммой w_a и w_b :

$$\begin{aligned} w &= w_a + w_b = \frac{N!}{(L-2N)!(3N-L)!} \left(1 + \frac{L-2N}{3N-L+1} \right) = \\ &= \frac{N!}{(L-2N)!(3N-L)!} \cdot \frac{N+1}{3N-L+1} = \frac{(N+1)!}{(L-2N)!(3N-L+1)!} \end{aligned}$$

Наиболее вероятным будем считать такое число N , которое отвечает максимуму w . Вместо того, чтобы искать максимум w , будем искать максимум $\ln w$, дифференцируя логарифмы факториалов так,

как это делалось выше (пренебрегая в результате небольшими числами по сравнению с L и N). Получим

$$\frac{d \ln w}{dN} = \ln \frac{N(L-2N)^2}{(3N-L)^3} = 0.$$

Или, вводя $\theta = \frac{2N}{L}$,

$$\frac{\frac{1}{2} \theta (1-\theta)^2}{\left(\frac{3}{2} \theta - 1\right)^3} = 1.$$

Корнем этого кубического уравнения является $\theta = 0,82$.

Сходных результатов можно ожидать при других значениях g .

Таким образом при рассматриваемом случае адсорбции поверхность покрывается не полностью, а на 82% или около этого. Если обратное испарение молекул (или поверхностная диффузия), хотя и происходит весьма редко, но не полностью отсутствует, то постепенно покрывается вся поверхность. Мы сможем наблюдать, что 82% общего адсорбируемого количества газа поглощаются быстро, а остальные 18% медленно. Если мы теперь будем производить десорбцию с такой покрытой газом поверхности, поместивши ее в постоянно возобновляемый вакуум при настолько высокой температуре, что испарение молекул с поверхности будет происходить со значительной скоростью, то явления будут различными в случае адсорбции типа H_2 и типа CO . В случае CO все молекулы испарятся, в случае H_2 атомы будут улетать парами в виде молекул, оставляя изолированные атомы, которые при отсутствии подвижности по поверхности не смогут десорбироваться. Легко видеть, что при десорбции с полностью покрытой поверхности останется изолированных атомов в точности столько же, сколько оставалось свободных мест при адсорбции пар, т. е. (при $g=2$) — 18%.

Наблюдая эти явления, легко притти к ошибочному выводу о существовании двух типов адсорбции H_2 на двух сортах элементарных площадок. Большая часть газа быстро адсорбируется и удаляется откачкой при высокой температуре, часть газа адсорбируется медленно и не удаляется при откачке.

Аналогичные явления могут наблюдаться и в случае, когда равновесное количество H_2 на поверхности мало. При откачке здесь лишь небольшое число атомов, сидящих рядом, удалится, а изолированные атомы не будут откачиваться. Удалится как раз такое количество газа, какое быстро адсорбируется (см. выше.) Может создаться впечатление, что небольшая часть газа адсорбирована слабо, а большая — сильно.

Особенностью рассматриваемых случаев „необратимой“ адсорбции является то, что атомы водорода не могут десорбироваться в вакуум, но если газовая фаза содержит некоторое количество H_2 , то в результате миграции атомов по механизму, описанному выше в разделе 3, установится равновесное количество атомов на поверхности, причем оно может быть сколь угодно близко к нулю, если температура достаточно высока. Таким образом газообразный водород может как бы катализировать десорбцию водорода с поверхности. Очевидно, что кинетика активированной адсорбции еще более усложняется, если скорость поверхностной диффузии сравнима со скоростью адсорбции.

Сказанное достаточно иллюстрирует значительную сложность явлений, которые определяют кинетику активированной адсорбции, и делает понятной неудачу многочисленных попыток найти теоретически обоснованное уравнение, передающее эту кинетику.

Следует иметь в виду, что мы ограничились рассмотрением простейшей картины плоской однородной поверхности. Возможная неоднородность поверхности, диффузия внутрь металла и вдоль поверхности зерен на поверхность, недоступную непосредственно молекулярной бомбардировке, еще более усложняют явления.

Москва
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория химической кинетики

Поступило в редакцию
14 октября 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 107, 1935.
2. M. G. Evans a. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 31, 875, 1935.
3. W. C. Mc. Lewis, J. Chem. Soc., 113, 431, 1918.
4. Hinshelwood, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, 3 ed Oxford, 1933.
5. Herzfeld, Ann. Phys., 59, 635, 1919.
6. Polanyi u. Wigner, Z. physik. Chem., A. Haber-Band, 439, 1928.
7. Bawn, Trans. Farad. Soc., 31, 1536, 1935.
8. Taylor, Trans. Farad. Soc., 28, 131, 1932.
9. Лейпунский, Журн. физич. химии, 9, 143, 1937. Acta Physicochimica URSS, 2, 737, 1935; C. R. Acad. Sc. l'URSS, 1, 31, 1935.
10. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2221, 1916.
11. Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621, 1922—1922.
12. Темкин, Журн. физич. химии, 4, 573, 1933.
13. А. Бах, ЖРФХО, часть химическая, 45, приложение, 1912.
14. Вульф, Основы кристаллографии, Москва, 1923.
15. Van't-Hoff, Etudes de dynamique chimique; есть русский перевод.
16. Kooij, Z. physik. Chem., 12, 155, 1893.
17. Trautz u. Bhandarkar, Z. anorg. Chem., 106, 95, 1919.
18. Hinshelwood a. Topley, J. Chem. Soc., 125, 393, 1924.
19. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 54, 2798, 1932.
20. Kronig, The optical basis of the theory of valency, Cambridge 1935; есть русский перевод.
21. Ward, Proc. Roy. Soc., A 133, 522, 1931.
22. Temkin u. Pyzhov, Acta Physicochimica URSS, 2, 473, 1935.
23. Temkin a. Michailova, Acta Physicochimica URSS, 2, 9, 1935.
24. Schwab u. Naicker, Z. Elektrochem., 42, 670, 1936.