

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ВОЕВОДСКИЙ и Г. К. ЛАВРОВСКАЯ

РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 9 IX 1948)

Вероятность рекомбинации активных центров на различных поверхностях изменяется с температурой по закону Аррениуса:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{-E/RT} \quad (1)$$

и связана с константой скорости реакции обрыва цепей на поверхности соотношением:

$$K = \frac{v\varepsilon}{4} \frac{\text{см}}{\text{сек.}} \quad (2)$$

(для цилиндрических и сферических сосудов). Абсолютные значения величины ε для разных поверхностей лежат в пределах $10^{-5} - 1$ ($T = 100 - 500^\circ\text{C}$).

Особенно подробно исследована рекомбинация атомов водорода (²⁻⁴). В кинетике окислительных процессов в газовой фазе существенную роль играет ε для атомов кислорода.

Изучение рекомбинации атомов О на металлических проволоках проводилось С. З. Рогинским и А. Б. Шехтер (⁵). Примененный ими метод не позволяет, однако, вычислить точные значения константы рекомбинации. Поэтому сначала нами был использован метод, предложенный Смитом (⁴) для изучения рекомбинации атомов Н.

В боковом отростке, припаянном к разрядной трубке, помещался капилляр, внешняя поверхность которого покрывалась исследуемыми веществами. Внутрь капилляра вставлялась тонкая термopара, с помощью которой определялся разогрев поверхности, обусловленный рекомбинацией атомов.

Эти опыты показали, что в случае атомарного кислорода такого рода измерения могут привести только к качественному сопоставлению эффективности различных поверхностей по отношению к рекомбинации атомов О. Таким образом было установлено, что на простом и молибденовом стекле, кварце, стекле, покрытом KCl, LiCl и $\text{K}_2\text{V}_4\text{O}_7$, атомарный кислород рекомбинирует слабо, тогда как на платине, нанесенной катодным распылением, и на кварце, обработанном $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или AgNO_3 , ε для атомов О довольно велика.

В ходе описанных выше опытов были обнаружены следующие явления.

1. При постепенном понижении давления при включенном разряде температура капилляра (помещенного в данном случае на расстоянии $d = 0,3$ см, $p = 0,3$ мм рт. ст., $I = 350$ мА, $V = 300$ В) вплоть до $p = 0,07$ мм рт. ст. остается практически постоянной (примерно на 100° выше температуры стенок). При достижении этого давления разогрев резко увеличивается, причем кварцевый капилляр нагревается до бе-

лого каления. Переход этот можно сопоставить по его характеру только с гетерогенным „зажиганием“ поверхности (6).

2. При небольшом токе (40 мА) разогрев капилляра, покрытого Pt ($d=5$ см), очень мал (порядка 30°). При токе 300—350 мА осуществляется высокотемпературный режим ($T=1000^\circ\text{K}$). Если теперь выключить разряд и включить слабый ток (40 мА) в ходе понижения температуры, то последующий разогрев капилляра существенным образом зависит от того, при какой температуре происходит это вторичное включение разряда. В рассматриваемом случае, если включение производилось при $T < 410^\circ\text{K}$, температура капилляра продолжала падать вплоть до $T - T_0 = 30^\circ$, если же температура в момент включения была выше 410°K , то разогрев увеличивался и устанавливалась стационарная температура, равная примерно 1000°K .

Объяснение описанных выше „критических“ явлений может быть дано на основе развитой Д. А. Франк-Каменецким (6) теории экзотермических гетерогенных реакций.

Количество тепла, выделяющегося в единицу времени на единице поверхности катализатора, может быть записано в следующем виде:

$$\Phi_1 = \frac{\beta K}{\beta + K} n Q, \quad (3)$$

где n — концентрация атомов вдали от поверхности, Q — тепловой эффект на 1 атом, K — константа скорости рекомбинации на поверхности (см. (2)), β — константа скорости диффузии.

Величина Φ_1 в стационарных условиях должна быть равна скорости теплоотвода

$$\Phi_2 = \alpha(T - T_0), \quad (4)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, T и T_0 , соответственно, температуры капилляра и стенки. Графически это соотношение удобно изобразить в виде зависимости Φ_1 и Φ_2 от T (рис. 1).

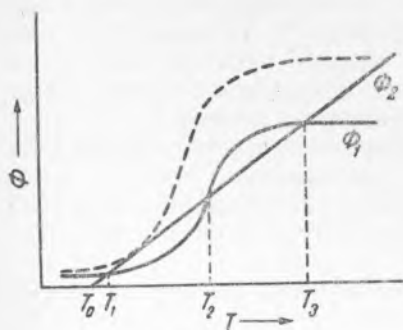


Рис. 1

Если кривые расположены так, как это указано на рис. 1, то возможны три температуры (T_1 , T_2 и T_3), при которых выполняется равенство

$$\Phi_1 = \Phi_2.$$

Устойчивому режиму соответствуют только крайние температуры T_1 и T_3 .

Второе из найденных нами явлений можно объяснить следующим образом: если начальная температура капилляра в момент включения слабого разряда ниже T_2 , то теплоотвод больше теплоприхода, и температура падает до значения T_1 . При холодном капилляре (T_0) включение слабого разряда естественно приводит к той же температуре. Если в момент включения температура выше T_2 , то теплоприход оказывается больше теплоотвода, температура повышается до значения T_3 , соответствующего верхнему стационарному режиму.

Эта схема объясняет также „зажигание“ поверхности при понижении давления. Прямыми измерениями атомных концентраций, проведенными с помощью щели Вреде, было показано, что концентрация атомов в рассматриваемом интервале давлений лишь слабо зависит от давления. Так как $\beta \sim 1/p$, а K и α от давления не зависят, то кривая Φ_1 при понижении давления смещается вверх, тогда как пря-

мая Φ_2 остается на месте. При некотором давлении Φ_2 оказывается касательной к Φ_1 (пунктирная кривая на рис. 1), и при дальнейшем понижении давления происходит скачкообразный переход к высокотемпературному режиму.

Исходя из рассмотренной теории, можно определить значения ϵ_0 и E , входящие в уравнение (1). Точность этих расчетов весьма велика ввиду „критического“ характера явления перехода от одного режима к другому. Метод расчета заключался в следующем: задавались различные значения E и по температурам, полученным на опыте, вычислялись степень диссоциации γ и предэкспоненциальный множитель в уравнении (1).

В качестве примера приведем результаты расчета для рекомбинации атомов O на $ZnO \cdot Cr_2O_3$ (табл. 1).

Таблица 1

E , кал/моль	4900	5000	5100	5200	5300	5400
γ , %	—	200	100	49	25	—
ϵ_0	—	0,15	0,32	0,66	1,27	—

Так как γ не может быть больше 100%, то $5100 \leq E \leq 5400$.

Прямые измерения с помощью щели Вреде дают $\gamma = 50-70\%$, откуда следует, что энергия активации в данном случае равна 5200 ± 100 кал/моль. Расчеты по „зажиганию“ поверхности изменением давления и повышением начальной температуры привели к совершенно одинаковым результатам. Таким образом были получены выражения для ϵ на двух поверхностях:

$$(\epsilon)_{O \rightarrow Pt} = 0,3e^{-4900/RT}, \quad (\epsilon)_{O \rightarrow ZnO \cdot Cr_2O_3} = 0,6e^{-5200/RT}.$$

Для проверки нашего метода определения ϵ таким же образом были измерены значения этой величины при рекомбинации атомов N на $ZnO \cdot Cr_2O_3$. Полученное нами выражение

$$(\epsilon)_{N \rightarrow ZnO \cdot Cr_2O_3} = 8e^{-5300/RT}$$

дает при $T = 500^\circ C$ $\epsilon = 0,31$, что лежит между значениями, полученными В. Н. Кондратьевым⁽⁷⁾ 0,1, Смитом⁽⁴⁾ 0,5 и А. Б. Налбандяном⁽³⁾ 1,0 совершенно различными способами.

Рассмотрим теперь вопрос о том, каков физический смысл множителя ϵ_0 в выражении (1). Можно предположить, что он представляет собой некий „стерический“ фактор рекомбинации, т. е. величину, меньшую или равную единице. Результат, полученный нами для атомов N, а также имеющиеся в литературе указания на то, что ϵ в некоторых случаях лишь не на много меньше единицы, несмотря на наличие энергии активации, приводят к заключению, что это предположение не всегда верно. Нам кажется, что здесь под ϵ_0 следует понимать произведение истинного стерического фактора при каждом ударе ϵ'_0 на среднее число ударов, испытываемых нереакционноспособной частицей у поверхности. Ввиду геометрической неправильности поверхности такая частица до своего ухода в объем всегда испытывает несколько соударений.

Если применить в данном случае теорию переходного состояния, то для одноатомной частицы нетрудно получить следующее выражение для ϵ_0 :

$$\epsilon_0 = \epsilon'_0 \frac{S_{ист}}{S_{геом}} \frac{vh^2}{2\pi mkT}, \quad (5)$$

где $S_{\text{ист}}/S'_{\text{геом}}$ — отношение истинной поверхности к геометрической, ν — число активных мест на 1 см^2 , m — масса атома, h и k — постоянные Планка и Больцмана. Полагая в этой формуле $\epsilon'_0 = 1$, $\nu = 10^{15}$, можно оценить нижнюю границу для отношения $S_{\text{ист}}/S'_{\text{геом}}$, которая оказывается равной в случае Pt 50, а в случае $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 100. Этот результат может рассматриваться пока только как качественный и должен быть проверен сопоставлением значений $S_{\text{ист}}/S'_{\text{геом}}$, полученных таким образом, с данными сорбционных измерений.

Если считать, что сделанные нами предположения о численных значениях ϵ'_0 и ν справедливы как для атомов H, так и для атомов O, то из (5) следует, что на одном и том же образце катализатора

$$\frac{(\epsilon_0)_\text{H}}{(\epsilon_0)_\text{O}} \simeq \frac{m_\text{O}}{m_\text{H}} = 16.$$

Опыт дает $\frac{8}{0.6} = 13$, что подтверждает применимость формулы (5).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
8 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. N. Semenov, Acta Physicochim. URSS, 18, 93 (1943). ² В. В. Воеводский, ЖФХ, 20, 787 (1943). ³ А. Б. Налбандян и С. М. Шубина, ЖФХ, 20, 1249 (1943). ⁴ W. V. Smith, J. Chem. Phys., 11, 110 (1943). ⁵ S. Roginsky и A. Schechter, Acta Physicochim. URSS, 1, 318, 473 (1934); 10, 379 (1939). ⁶ Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд. АН СССР, 1947. ⁷ В. Н. Кондратьев и Е. И. Кондратьева, ЖФХ, 20, 1239 (1946).