

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ВОЕВОДСКИЙ

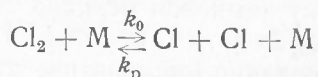
**О СООТВЕТСТВИИ МЕЖДУ ГЕТЕРОГЕННЫМ ЗАРОЖДЕНИЕМ  
И ОБРЫВОМ ЦЕПЕЙ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 IV 1953)

В ходе создания современных представлений о цепных реакциях большое внимание всегда уделялось роли стенки. Уже в конце 20-х годов Н. Н. Семеновым <sup>(1)</sup> было высказано на основании анализа опытных данных предположение о возможности обрыва цепей при гетерогенной рекомбинации радикалов цепи. Эта гипотеза была подтверждена прямыми опытами А. Трифонова <sup>(2)</sup>, изучавшего кинетику фотохимической реакции  $H_2 + Cl_2$ , и большим числом более поздних экспериментальных и теоретических исследований. В настоящее время определены эффективности гетерогенной рекомбинации атомов H, O, Cl и некоторых простейших радикалов на различных поверхностях. Установлено, что гетерогенная рекомбинация радикалов и атомов протекает по первому порядку, что объясняется тем, что наиболее медленной стадией процесса рекомбинации является первичный акт адсорбции радикала на поверхности. В последнее время установлен механизм гетерогенной рекомбинации атомов водорода <sup>(3)</sup>.

В 30-х годах начинают развиваться представления о возможности гетерогенного зарождения цепей. Ряд экспериментальных работ в этом направлении был сделан М. В. Поляковым и сотр. <sup>(4)</sup>. Окончательное доказательство существования этого явления было дано в работах А. А. Ковальского и сотр. <sup>(5-6)</sup> и затем подтверждено независимым путем С. Ю. Еловичем и П. Ю. Бутягиным <sup>(7)</sup>. До настоящего времени предполагалось, что оба процесса — гетерогенного зарождения цепей и гетерогенного обрыва цепей — протекают совершенно независимо. Мы считаем, что такое представление не отражает истинной картины явления.

Покажем это на следующем простом примере. Пусть мы имеем в каком-то замкнутом сосуде двухатомный газ, например  $Cl_2$ , при температуре  $T$ . Ясно, что в таком сосуде по прошествии некоторого времени после впуска газа установится соответствующее данной температуре равновесие

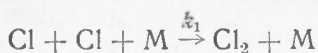


и создастся постоянная равновесная концентрация атомов

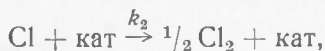
$$(Cl)_p = \sqrt{K_p (Cl_2)} = \sqrt{k_0 (Cl_2) / k_p}.$$

Внесем теперь в этот сосуд катализатор, не вступающий ни в какие химические соединения с  $Cl_2$  и атомами Cl. Предположим, кроме

того, что специальными опытами была определена эффективность в гетерогенной рекомбинации атомов Cl на этой поверхности. Что при этом произойдет с рассматриваемой системой? Поскольку к процессу гомогенной рекомбинации



добавляется гетерогенный процесс



то ясно, что суммарная скорость процессов рекомбинации увеличится. С другой стороны, поскольку катализатор принципиально не может изменять термодинамическое состояние системы, то концентрация атомов (Cl) в системе должна остаться той же, что и до внесения катализатора. Но если концентрация атомов (Cl) остается равной  $(\text{Cl})_p$ , то баланс числа актов зарождения и гибели атомов (Cl) должен был бы нарушиться, так как ввиду равенства

$$k_0 (\text{Cl}_2) (\text{M}) V = k_1 (\text{Cl})_p^2 (\text{M}) V \quad (1)$$

мы получаем

$$k_0 (\text{Cl}_2) (\text{M}) V < k_1 (\text{Cl})_p^2 (\text{M}) V + k_2 (\text{Cl})_p S.$$

Поскольку равновесие в системе сохраняется, мы должны предположить, что на поверхности нашего катализатора одновременно с рекомбинацией имеет место и обратный процесс — гетерогенной диссоциации, учитывая которую уравнение баланса атомов Cl нужно записать в виде:

$$k_0 (\text{Cl})_2 (\text{M}) V + W_0^{\text{гет}} S = k_1 (\text{Cl})_p^2 (\text{M}) V + k_2 (\text{Cl})_p S. \quad (2)$$

Учитывая равенство (1), мы находим, что для каждого квадратного сантиметра поверхности катализатора

$$W_0^{\text{гет}} = k_1 (\text{Cl})_p = \frac{\epsilon v}{4} (\text{Cl})_p,$$

где  $\epsilon$  — вероятность рекомбинации при ударе о поверхность,  $v$  — тепловая скорость атомов Cl,  $v(\text{Cl})/4$  — число ударов от 1  $\text{см}^2$  за 1 сек.

Таким образом, скорость зарождения атомов Cl путем диссоциации на поверхности катализатора однозначно связана с вероятностью  $\epsilon$  рекомбинации атомов Cl и с величиной равновесной концентрации  $(\text{Cl})_p$ . Поскольку последняя может быть легко вычислена при любой температуре, полученное нами соотношение позволяет определить скорость гетерогенной диссоциации молекул  $\text{Cl}_2$ , если известна скорость рекомбинации атомов Cl на данном катализаторе.

Этот вывод применим естественно и к гетерогенному зарождению цепей в цепных реакциях.

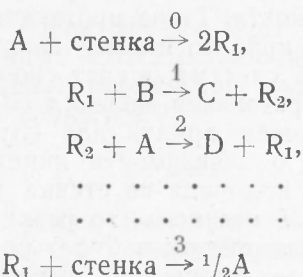
Для проверки этого основного положения мы воспользуемся результатами расчета, проведенного нами по данным А. М. Маркевича<sup>(6)</sup>, изучавшего кинетику темновой реакции образования HCl из  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  ( $T = 310^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{H}_2} \cong p_{\text{Cl}_2} \cong 30$  мм рт. ст.). Им было показано, что в этих условиях и зарождение (образование атомов Cl) и обрыв цепей (рекомбинация атомов Cl) происходят на стеклянных стенках сосуда. Из расчетов по опытным данным следует, что скорость гетерогенного зарождения в этих условиях

$$W_0^{\text{гет}} \cong 1,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$$

и что вероятность рекомбинации  $\epsilon$  на этой поверхности равна  $\epsilon_{\text{Cl}} \cong$

$\cong 0,8 \cdot 10^{-3}$ , что очень близко к приводимым в литературе значения этой величины для стеклянных и кварцевых поверхностей ( $10^{-4} - 10^{-3}$ ) (8). Вычислим  $W_0^{\text{пер}}$  из нашей формулы (3) через  $\varepsilon_{\text{Cl}}$ . Принимая скорость теплового движения атомов Cl при  $600^\circ\text{K}$   $v_{\text{Cl}} \cong 6 \cdot 10^4$  см/сек,  $K_p = 1,58 \cdot 10^3$  см $^{-3}$  (9) и  $(\text{Cl}_2) = 30$  мм рт. ст.  $= 5 \cdot 10^{17}$  см $^{-3}$ , находим  $(W_0^{\text{пер}})_{\text{расч}} \cong 3,4 \cdot 10^{11}$  см $^{-2}$  сек $^{-1}$ , т. е. величину, очень близкую к приведенному выше значению.

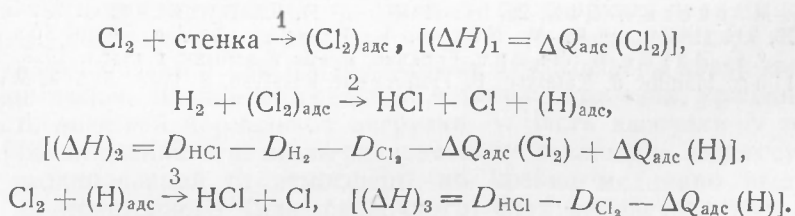
Из сказанного выше следует очень важный для кинетики цепных процессов вывод: если известно, что активные центры того или иного типа рекомбинируют на химически нереакционноспособной поверхности при заданной температуре с вероятностью  $\varepsilon$ , то на этой поверхности обязательно происходит зарождение активных центров того же типа со скоростью, определяемой этой величиной  $\varepsilon$ , и равновесной при температуре стенки концентрацией радикалов  $(R)_p$ :  $W_0^{\text{пер}} = \frac{\varepsilon v}{4} (R)_p$ . Более того, если протекание цепной реакции связано с гетерогенным зарождением и обрывом радикалов одного и того же типа, например



(как это имеет место в реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  и, может быть, в ряде других процессов), то скорость реакции  $W = k_1 (B) (R_1) = k_1 (B) \frac{W_0^{\text{пер}}}{k_3}$  не только не является функцией от отношения  $S/V$  (поскольку увеличение  $S$  одновременно и в одинаковой мере ускоряет процессы зарождения и обрыв цепи), но и может практически не зависеть от свойств поверхности, поскольку отношение  $W_0^{\text{пер}}/k_3 = (R_1)_p$  определяется только температурой, а не свойствами катализатора. С такого рода случаев мы имеем, повидимому, дело при термическом распаде углеводородов.

Наоборот, в тех случаях, когда поверхность способна действовать на радикалы  $R_2$ , находящиеся в реагирующей системе при концентрации выше равновесной по отношению к исходной молекуле (например, атомы H при реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ ), то реакция должна очень сильно зависеть от свойств поверхности и не зависеть от  $S/V$ .

При наличии в системе реагирующей смеси, а не только одного индивидуального газа, способного только диссоциировать на атомы, возможен и принципиально другой тип процесса гетерогенного зарождения, обусловленного выделением свободной энергии при протекании самой реакции. Так например, при реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  на поверхности может иметь место следующая последовательность реакций:



Поскольку тепловой эффект адсорбции молекул хлора вряд ли превышает несколько калорий, то

$$(\Delta H)_2 \cong -59 + \Delta Q_{\text{адс}}(\text{H}), \quad (\Delta H)_3 \cong 44 - \Delta Q_{\text{адс}}(\text{H}).$$

Если  $\Delta Q_{\text{адс}}(\text{H}) \cong 10$  кал/моль, как это имеет место для адсорбции атомов H на стекле<sup>(10)</sup>, то  $(\Delta H)_2 \cong -49$  кал/моль, и такой механизм зарождения исключается. Поэтому на стеклянных поверхностях в случае реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  осуществляется, повидимому, диссоциативный механизм гетерогенного зарождения, как это и было принято выше. В присутствии металлов, для которых  $\Delta Q_{\text{адс}}(\text{H})$  значительно больше и достигает, повидимому, 50–60 кал/моль<sup>(10)</sup>, величины  $(\Delta H)_2$  и  $(\Delta H)_3$  оказываются, соответственно, равными –9 и –6 ккал/моль, т. е. заметно меньшими, чем  $(\Delta H)_{\text{дисс}}^{\text{гет}} \cong D_{\text{Cl}_2}/2 \cong 28$  кал/моль. По этой причине следует ожидать, что в присутствии металлических катализаторов реакция пойдет с большей скоростью за счет повышения концентрации радикалов и атомов выше равновесной и будет очень сильно зависеть от поверхности. Такое протекание реакции полностью согласуется с термодинамикой, поскольку сверхравновесные концентрации образуются в такой системе за счет свободной энергии, выделяющейся при реакции образования молекул HCl.

Таким образом, мы можем придти для случая реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  к более общему выводу о зависимости кинетики от стенки. Если теплота адсорбции атомов водорода на стенке (или катализаторе) невелика, т. е. меньше 20–25 кал/моль, то реакция не будет зависеть ни от  $S/V$ , ни от материала стенок и будет определяться равновесной концентрацией атомов хлора при температуре сосуда. Если  $\Delta Q_{\text{адс}}(\text{H})$  ближе к 50 кал/моль, то реакция будет протекать значительно быстрее, может появиться некоторая зависимость от  $S/V$  (так как обрыв цепей в объеме  $\sim (\text{Cl})^2$  может при этих условиях оказаться доминирующим) и, во всяком случае, будет иметь место сильная зависимость от материала и обработки катализатора. Необходимо отметить, что этот вывод находится в полном соответствии со сказанным выше о том, что на реакции  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$  будут оказывать влияние только те поверхности, на которых велика эффективность  $\epsilon_{\text{H}}$  рекомбинации атомов H. Действительно, величина  $\epsilon_{\text{H}}$  увеличивается по мере увеличения теплоты активированной адсорбции  $\Delta Q_{\text{адс}}(\text{H})$  (на стекле  $\epsilon_{\text{H}} \cong 10^{-5} - 10^{-4}$  и  $Q_{\text{адс}}(\text{H}) \cong 10 - 11$  кал/моль, на Pt  $\epsilon_{\text{H}} \cong 1$ ,  $Q_{\text{адс}} \cong 50 - 60$  кал/моль) и, повидимому, рекомбинация атомов H может играть большую роль только в тех случаях, когда  $\Delta Q_{\text{адс}}(\text{H})$  достаточно велика.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
28 III 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Семенов, Z. Phys., 46, 109 (1927); Z. phys. Chem., 2, 161 (1929).  
<sup>2</sup> А. Трифионов, там же, 3, 195 (1929). <sup>3</sup> Г. К. Лавровская, В. В. Воеводский, ЖФХ, 26, 1164 (1952). <sup>4</sup> М. В. Поляков, Усп. хим., 17, 351 (1948).  
<sup>5</sup> М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946).  
<sup>6</sup> А. М. Маркевич, ЖФХ, 22, 941 (1948). <sup>7</sup> П. Ю. Бутягин, С. Ю. Елович, ДАН, 75, 711 (1950). <sup>8</sup> R. M. Noyes, L. Fowler, J. Am. Chem. Soc., 73, 3043 (1951). <sup>9</sup> Г. Эльбе, Б. Льюис, Горение, пламя и взрывы в газах, 1948. <sup>10</sup> L. v. Muffling, Handb. d. Katalyse, 6, Heterogene Katalyse, 3, 1943, S. 107, Wien.