

Б. Тренел

ХЕМОСОРБЦИЯ

И * Л

***Издательство
иностранной
литературы***

CHEMISORPTION

B. M. W. TRAPNELL, M. A., Ph. D.,
Lecturer in Chemistry, Liverpool University

L O N D O N
BUTTERWORTHS SCIENTIFIC PUBLICATIONS

1955

Б. Треннел

ХЕМОСОРБЦИЯ

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
КАНД. ХИМ. НАУК Ю. А. ЭЛЬТЕКОВА

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
ДОКТОРА ХИМ. НАУК А. В. КИСЕЛЕВА

✱

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, 1958

А Н Н О Т А Ц И Я

Книга представляет написанный в живой, сжатой, строгой и доступной форме обзор экспериментальных методов и результатов исследования хемосорбции, теорий скоростей адсорбции и десорбции, равновесия и энергии хемосорбции, поверхностной миграции и связи хемосорбции с механизмом катализа.

Предназначена для физико-химиков, преподавателей, аспирантов и студентов высшей школы.

Редакция литературы по химии
Заведующий редакцией профессор
О. А. РЕУТОВ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Книга Б. М. Трепнела, русский перевод которой предлагается вниманию читателей, представляет написанный в живой, сжатой, строгой и вместе с тем доступной форме обзор экспериментальных методов и результатов исследования хемосорбции, теорий скоростей адсорбции и десорбции, равновесия и энергии хемосорбции, поверхностной миграции и связи хемосорбции с механизмом ряда важных каталитических реакций.

Роль хемосорбции в гетерогенном катализе хорошо известна. Хемосорбция является важнейшей его стадией, непосредственно связанной с механизмом каталитического акта. Вместе с тем развитие исследований адсорбции показывает, что множество адсорбционных процессов при низких и обычных температурах являются специфическими и ведут к образованию комплексов с поверхностью, носящих более или менее ярко выраженные черты химических соединений различной устойчивости. Универсальные физические взаимодействия типа Ван-дер-Ваальса в этих случаях составляют лишь как бы слабый фон, на котором ярко выступает специфичность химического взаимодействия адсорбируемого вещества с поверхностью. Поэтому изучение хемосорбции интересно не только для понимания механизма катализа, но и для ряда других применений адсорбции, например, действия наполнителей, хроматографии, крашения и т. п.

Книга Трепнела представляет первый в мировой литературе обзор по хемосорбции. Как указывает сам автор, она не является исчерпывающим обзором этой области и отражает главным образом научные интересы автора. Основное внимание уделяется систематическому рассмотрению „классической“, если можно так выразиться, области хемосорб-

ции — реакциям газов с металлами и отчасти с окислами и их гидратами. Такие реакции химического модифицирования поверхности, как гидратация, этерификация, образование кремнеорганических связей с поверхностью силикатов, взаимодействия кислотно-основного типа и т. п., в книге почти или совсем не рассматриваются.

К сожалению, автору книги остались неизвестными советские работы в этой области, за исключением немногих, опубликованных на иностранных языках. Например, автор говорит лишь о геометрическом факторе в мультиплетной теории А. А. Баландина и не касается энергетического аспекта развития этой теории.

Этот недостаток читатель может отчасти восполнить по недавно опубликованным у нас сборникам и дискуссиям, содержащим обзоры, некоторые оригинальные работы и литературу: Электронные явления в катализе и адсорбции, том VIII, серии Проблемы кинетики и катализа, изд. АН СССР, 1955; Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, изд. АН СССР, 1955; Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, изд. МГУ, 1957.

После выхода в свет английского издания книги Трепнела (1955 г.) ряд новых работ по хемосорбции докладывался в 1956 г. на симпозиуме Химического общества в Англии (Chemisorption, ed. W. E. Garner, London, Butterworths, 1957), на первом международном конгрессе по катализу в Филадельфии (Advances in Catalysis, vol. IX, New York, 1958) и в 1957 г. на втором международном конгрессе по поверхностной активности в Лондоне (Proceedings of the 2nd International Congress on Surface Activity, vol. II, Solid/Gas Interface, ed. J. H. Schulman, London, Butterworths, 1958).

Ознакомившись с перечисленными сборниками, читатель найдет ответ на многие вопросы, которые могут возникнуть при чтении книги Трепнела. Мы обратим здесь внимание лишь на один вопрос, имеющий, как нам кажется, принципиальное значение. На стр. 11, 16, 21 и 157 автор исходит из того, что по термодинамическим причинам адсорбция может быть только экзотермической, поскольку при адсорбции выпадают некоторые степени свободы движения адсорбирующихся молекул, при этом энтропия должна уменьшаться. Однако это относится, строго говоря, лишь к физической

адсорбции. В этом отношении химические реакции с поверхностью не должны принципиально отличаться от других химических реакций, часто являющихся эндотермическими, особенно при высоких температурах катализа. Недавно Де-Бур сообщил об эндотермической хемосорбции [см. Успехи химии, **26**, 659 (1957)]. Весьма важны были бы исследования энтропии заторможенного вращения и колебаний в возникающих хемосорбционных комплексах.

Книга Б. М. Трепнела, несомненно, окажется весьма полезной для научных работников, инженеров и студентов, интересующихся катализом и адсорбцией.

А. В. Киселев.

*Книга посвящается
сэру Эрику К. Ридилу*

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Книги пишут не для чтения, а для написания, утверждает в одном из своих писем Т. Е. Лоуренс, имея при этом в виду, как мне представляется, что наибольшая польза от опубликования книги сводится к ясному осознанию автором описываемого предмета в процессе его изложения. Однако данная книга написана с целью заполнить пробел в существующей литературе, а значит, в первую очередь — для читателя.

За последние 15 лет в области хемосорбции сделано много интересных открытий, которые доступны ученым, главным образом, лишь по оригинальным работам. Ни выборочных, ни исчерпывающих обзоров по хемосорбции не имеется. Хотя это обстоятельство открывало передо мной свободное поле деятельности, я сознавал опасность, которой подвергся бы, если бы взялся одновременно за решение обеих этих задач. Я сконцентрировал внимание на тех вопросах этой темы, которые казались мне наиболее понятными, а поэтому мою работу следует считать выборочной.

Хемосорбция тесно связана с гетерогенным катализом. Связь его с хемосорбцией можно обнаружить в любой научной работе по катализу. Однако слишком много важных проблем катализа находится еще в процессе обсуждения, а поэтому в настоящее время можно дать лишь предварительный обзор, и я напоминаю об этом главным образом потому, что хочу показать, как полученные в результате изучения хемосорбции знания можно использовать в катализе и обратно.

Считаю своим приятным долгом принести особую благодарность трем лицам. Во-первых, сэру Эрику Ридилу *, которому вместе со многими его учениками я обязан постоянным интересом к моей теме, и не только к ней. Во-вторых, д-ру Ф. Томпкинсу, который первым предложил мне написать эту книгу и всячески меня поддерживал. В-третьих, моей жене, которая, считая хемосорбцию чрезвычайно скучной темой, тем не менее превратила мою черновую рукопись в напечатанную на машинке чистовую и невозмутимо относилась к „перлам“ черновой рукописи.

Б. М. Трепнел.

Оксфорд,
сентябрь 1954 г.

* В ранее выпущенной литературе в отношении фамилии английского ученого Э. Ридила была ошибочно допущена неправильная транскрипция Райдил.— *Прим. ред.*

Г л а в а 1

ВВЕДЕНИЕ

ХЕМОСОРБЦИЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ АДСОРБЦИЯ

Если две несмешивающиеся фазы привести в соприкосновение, почти всегда концентрация в одной фазе у границы раздела больше, чем в ее объеме. Это сгущение у поверхности называется адсорбцией. Оно обусловлено тем, что атомы на поверхности подвержены действию неуравновешенных сил притяжения, перпендикулярных к плоскости поверхности, и, следовательно, обладают некоторой ненасыщенностью.

Адсорбция сопровождается убылью поверхностной свободной энергии ΔG ; она сопровождается также и убылью энтропии ΔS , так как при ограничении положения адсорбированной молекулы тонким поверхностным слоем происходит потеря некоторых степеней свободы. Поэтому из уравнения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

следует, что ΔH также должно убывать. Таким образом, адсорбция всегда является экзотермическим процессом.

Насыщение поверхности обычно происходит при адсорбции одного слоя молекул, и в таком случае адсорбция называется мономолекулярной. Однако нередко при адсорбции образуется несколько слоев, в этом случае она называется полимолекулярной.

Адсорбционные процессы имеют большое значение. Стабилизация коллоидов, имеющая большое значение не только для моющей способности, но и для непрерывного существования биологических организмов, всегда достигается за счет адсорбции, обычно на границе раздела жидкость — жидкость. Примерами важного значения явления адсорбции на поверхности твердых тел могут служить смазывающее действие, гетерогенный катализ и различные процессы очистки. Принцип

устройства противогаса и хроматография также связаны с адсорбцией на твердых телах.

Хотя степень ненасыщенности поверхностей может изменяться в широких пределах и, безусловно, непрерывно, опытами установлено, что имеются только два вида адсорбции. Поверхности многих веществ инертны в том смысле, что валентности их атомов могут быть насыщены связью с соседними атомами. Для поверхности этого типа адсорбция обусловлена просто физическими силами притяжения, подобно силам, вызывающим отклонения реальных газов от закона идеальных газов, сжижение газов и т. д.

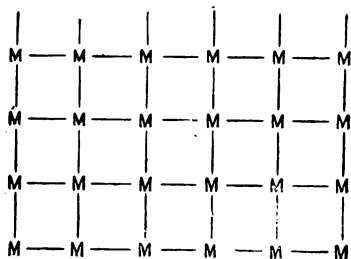


Рис. 1. Свободные валентности у поверхности металла.

Этот вид адсорбции называется физической или вандерваальсовой адсорбцией и по природе и механизму аналогичен конденсации пара на поверхности образующейся из него жидкости.

С другой стороны, многие поверхности обладают гораздо большей ненасыщенностью, и валентности атомов этих поверхностей, возможно, могут быть неполностью насыщены связями с соседними атомами. Упрощенная схема поверхности металла такого рода представлена на рис. 1. При адсорбции такая поверхность будет стремиться образовывать химические связи с веществом соприкасающейся фазы; этот процесс называют хемосорбцией. Хотя хемосорбция протекает и на поверхности жидкости, в частности, когда адсорбированные молекулы ионизируются, еще большее значение она имеет на поверхностях твердых тел, а именно на поверхности металлов, окислов и угля; этот род хемосорбции будет представлять для нас главный интерес.

Отличие химической адсорбции от физической заключается в том, что в химической адсорбции происходят переносы электронов между адсорбентом и адсорбатом, тогда как при физической адсорбции такого переноса не происходит.

В этих двух разновидностях адсорбции есть известные различия, которые можно использовать в качестве опытных

критериев для определения типа адсорбции. Однако ни один критерий не оказывается настолько четким, чтобы его можно было использовать во всех случаях для решения этого вопроса. Бывают случаи, когда тип адсорбции остается неопределенным.

1. Наилучшим критерием является величина теплоты адсорбции. Силы химической связи обычно сильнее, чем физические силы притяжения; поэтому теплоты хемосорбции должны быть высокими, а теплоты физической адсорбции — низкими и близкими к теплотам конденсации. Это подтверждают ранние определения теплот адсорбции.

Например, теплоты хемосорбции окиси углерода и водорода, по-видимому, всегда превышают соответственно 20 000 [1] и 15 000 [2] *кал/моль*, тогда как теплоты физической адсорбции всегда менее 6000 [3] и 2000 [4] *кал/моль*.

Хотя это различие в основном правильно, более поздние работы показали, что теплоты хемосорбции могут быть значительно меньше, чем предполагалось раньше. Например, для водорода наблюдались столь низкие значения, как 3000 *кал/моль* [5,6], а для окиси углерода в одном случае [7], по-видимому, совсем не было разрыва в теплоте между концом хемосорбции и началом физической адсорбции поверх хемосорбированного слоя.

Таким образом, хотя теплоты вандерваальсовой адсорбции не могут превосходить определенных верхних пределов, и высокие значения теплот всегда указывают на хемосорбцию, иногда все же природа слабой адсорбции может быть неясной.

2. Подобным же критерием служит и температурный интервал, в котором происходит адсорбция. Поскольку физическая адсорбция и конденсация связаны между собой, первая происходит только при температурах около или ниже точки кипения адсорбата при данном давлении. Наоборот, хемосорбция обычно может происходить при температурах значительно более высоких, чем точка кипения. Точнее говоря, если адсорбция изучается при определенной температуре и давлении p , в то время как давление насыщенного пара при той же температуре p_0 , то при физической адсорбции обычно поверхность заметно не покрывается, пока относительное давление p/p_0 не превысит приблизительно 0,01. Критерий этот, однако, не является

непогрешимым не только потому, что наиболее активные адсорбенты, особенно обладающие узкими порами [8], могут адсорбировать газы и пары даже при значениях $p/p_0 = 10^{-8}$, но и потому, что иногда может происходить более слабая хемосорбция, когда p/p_0 приближается к значениям, при которых могла бы начаться вандерваальсова адсорбция.

3. Хемосорбция, будучи химической реакцией, может потребовать заметной энергии активации. В этом случае она будет протекать с заметной скоростью только выше определенной минимальной температуры. Физическая же адсорбция, как и конденсация пара, наоборот, не требует никакой энергии активации. Поэтому она должна происходить чрезвычайно быстро при любой температуре с той же скоростью, с какой адсорбат достигает поверхности.

Однако различие между физической и химической адсорбцией на основе скоростей неясно, вероятно, по двум причинам. Во-первых, многие поверхности столь ненасыщенны, что они претерпевают быструю хемосорбцию даже при очень низких температурах [9]. В некоторых из этих случаев, очевидно, почти каждая молекула, ударяющаяся о непокрытый поверхностный атом, хемосорбируется, а поэтому энергия активации практически равна нулю. Таким образом, быстрая адсорбция по своей природе не обязательно является физической.

Во-вторых, если адсорбент обладает узкими порами или капиллярами, то проникновение молекул адсорбата внутрь тела может быть заторможено. Такое замедленное проникновение может быть не только при хемосорбции на внутренних поверхностях, но оно также может происходить и при физической адсорбции и даже при растворении газа: возникающие при этом проблемы сложны и обсуждаются ниже. Это, однако, означает, что медленное исчезновение газа никоим образом не является здесь определенным критерием хемосорбции. Уголь вследствие большой пористости является особенно трудным объектом для решения вопроса об определении типа адсорбции на основании измерений скорости.

4. Хемосорбция обладает некоторыми специфичными особенностями, которые отличают ее от физической адсорбции. Это отчасти зависит от чистоты поверхности адсорбента,

отчасти связано с тем, что не все поверхности, даже если они чисты, активны для хемосорбции. Физическая адсорбция, наоборот, при подходящих температуре и давлении происходит на всех поверхностях. Таким образом, для адсорбентов в виде металлических порошков до начала хемосорбции должны быть приняты чрезвычайные меры, чтобы освободить поверхность их от попавших на нее ранее загрязнений из атмосферы; и вообще, пока нет уверенности, что поверхность чиста и ненасыщена, вряд ли она будет активной при хемосорбции.

5. Химически ненасыщенная поверхность всегда может быть насыщена в результате хемосорбции только одного слоя; не известно ни одного случая хемосорбции больше одного слоя. Для физической адсорбции такого рода ограничения не имеется, и при благоприятных условиях температуры и давления можно получить физически адсорбированные слои толщиной во много молекул. Поэтому, если известно, что величина адсорбции превышает монослой, то по крайней мере второй и последующие слои адсорбируются физически.

АДСОРБЦИЯ И АБСОРБЦИЯ

Соприкосновение двух несмешивающихся фаз может привести, помимо адсорбции, к проникновению массы одной фазы в глубь другой. Это явление называется абсорбцией. Если абсорбентом служит жидкость, то такой процесс является растворением, и он относительно прост; для твердого тела этот термин охватывает более широкие и разнообразные явления.

Абсорбция твердыми телами в основном разделяется на три типа. Первый тип абсорбции включает диффузию и адсорбцию вдоль узких капилляров; в пределе он переходит во второй — диффузию вдоль границы кристаллических зерен. Первый тип абсорбции обычно является неактивированным, второй — активированным. Третий тип абсорбции представляет внедрение газа между атомами кристалла с образованием истинного раствора.

Преобладающий для данного твердого тела вид абсорбции зависит от его природы. Металлы нередко содержат узкие поры и по этой причине для них более важны диффузия на границе с кристаллом и растворение в решетке.

Для угля и глинистых адсорбентов капиллярные явления, а иногда и растворение преобладают над процессами, протекающими на границе кристалла.

Величина абсорбции зависит от формы твердого тела. Порошки, состоящие из сплошных и пористых частиц, могут абсорбировать относительно большие количества веществ. Тонкие пленки адсорбентов, приготовленные испарением на стекло и имеющие большее отношение поверхности к объему, менее рыхлы и не обладают узкими порами. Поэтому они обычно абсорбируют вещества в гораздо меньшей степени. Это, по-видимому, также справедливо и для металлических нитей.

Очень важно, что все явления, которые обычно считают абсорбцией, происходят медленно, исключая область повышенных температур, потому что при них либо необходима энергия активации, либо происходит медленная неактивированная диффузия. Поэтому всегда можно принять абсорбцию за медленную хемосорбцию на свободной поверхности или же наоборот. Однако абсорбция имеет известные особенности, по которым ее можно в основном отличить от адсорбции; важнейшие из них следующие:

1. Образование истинного раствора в твердом веществе обычно эндотермический процесс в отличие от адсорбции, которая всегда является процессом экзотермическим.

2. При небольшой диффузии, т. е. когда концентрация адсорбата у центра твердой частицы равна нулю, количество абсорбированного газа пропорционально корню квадратному из времени [10]. Для медленной адсорбции эта зависимость справедлива только в определенных условиях [11].

3. Скорость медленной адсорбции при постоянной величине адсорбции обычно определяется скоростью соударения с поверхностью, и поэтому она пропорциональна давлению. Скорость растворения обычно определяется концентрацией абсорбируемого вещества на поверхности и лишь в редких случаях пропорциональна давлению.

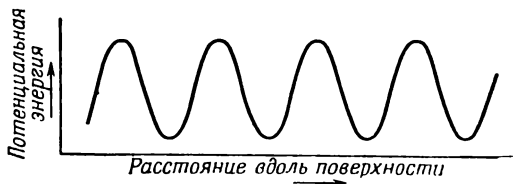
4. Абсорбция простых газов, таких, как водород, часто сопровождается диссоциацией молекулы на атомы; при этом равновесная величина абсорбции пропорциональна корню квадратному из давления [12]. Указанная зависимость весьма редко бывает справедлива для адсорбции.

5. Диффузия подчиняется закону Фика и является неактивизированной. Скорость ее [13] пропорциональна \sqrt{T} , в то время как медленная адсорбция является активированной и зависит от температуры экспоненциально.

6. Если адсорбция сопровождается образованием соединения с твердым веществом, расходуются весьма большие количества газа, причем измерение поверхности показало бы, что эти количества во много раз превосходят величину, возможную для адсорбции. Примером может служить образование гидридов металлов — палладия, циркония и титана.

ЛОКАЛИЗОВАННАЯ И НЕЛОКАЛИЗОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ

Схематически поверхность можно представить в виде плоскости, потенциальная энергия которой колеблется от точки к точке. Если эти колебания заметны, то впадины представляют адсорбционные центры, и поэтому говорят о локализованной адсорбции. Если же колебания настолько



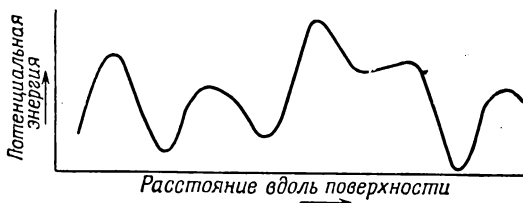
Р и с. 2. Однородная поверхность.

малы, что практически исчезают, то определенных адсорбционных центров нет, и это свидетельствует о нелокализованной адсорбции.

Хемосорбция всегда локализована, и в локализованной адсорбции можно различить два предельных условия. Если изменение энергии между любой парой центров одно и то же и все центры имеют одинаковую энергию, то говорят, что поверхность является однородной, или гомогенной. Если изменения неправильны и центры имеют различные энергии, то поверхность считают неоднородной, или гетерогенной. Примеры обоих типов поверхности показаны на рис. 2 и 3. Поскольку гомогенная и гетерогенная поверхности сильно

отличаются по адсорбционным и каталитическим свойствам, важно знать, к какому из классов относится данная поверхность.

В отличие от локализованной адсорбции при нелокализованной адсорбции не существует никакого энергетического барьера, препятствующего движению частицы по поверхности от точки к точке. Поэтому в нелокализованных слоях адсорбированные частицы обладают кинетической тепловой



Р и с. 3. Неоднородная поверхность.

энергией, достаточной, чтобы они были подвижны и двигались по поверхности; локализованные же слои могут быть подвижными или неподвижными в зависимости от того, больше или меньше их тепловая энергия энергетического барьера между центрами. При локализованной адсорбции подвижность сводится к миграциям от центра к центру, причем каждая из них требует энергии активации. На однородной поверхности эта энергия одинакова для каждой миграции, на неоднородной же она различна.

ДАННЫЕ ПО ХЕМОСОРБЦИИ

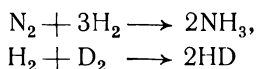
Хемосорбцию изучали с различных точек зрения; важнейшие из них приведены ниже.

Скорости адсорбции и десорбции

Скорость хемосорбции меняется в широких пределах; во многих случаях хемосорбции скорости измерены. Более медленную активированную хемосорбцию можно легко изучить при комнатных и более высоких температурах. Если у поверхности можно поддерживать постоянное низкое давление, то можно измерить и скорость очень быстро протекающей

хемосорбции. В случае газов это можно осуществить, создав условия для диффузии их к поверхности через узкий капилляр. В случае хемосорбции паров металлов создания небольшого давления пара, например пара натрия на поверхности вольфрама, можно достичь, нагревая натриевый источник. Такие методы требуют тонкой техники, однако они в некоторых случаях дают надежные сведения о скоростях быстропотекающей хемосорбции.

Первоначально поводом к изучению скоростей хемосорбции явилась необходимость установить, требует ли хемосорбция, подобно обычным химическим реакциям, энергии активации. В настоящее время важнее установить, является ли хемосорбция реагирующего вещества самой медленной стадией каталитической реакции. Оказалось, что в двух случаях



(синтез аммиака [14] и дейтеро-водородный обмен [6] на поверхностях металлов) скорость каталитической реакции равна скорости хемосорбции азота и водорода соответственно, а поэтому эти процессы определяют скорость реакции.

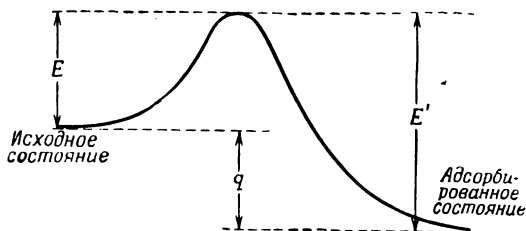


Рис. 4. Изменение потенциальной энергии при адсорбции.

Десорбция в отличие от адсорбции всегда активирована. Если теплота адсорбции q (см. рис. 4), а энергия активации для адсорбции E , то энергия активации для десорбции

$$E' = q + E. \quad (1.2)$$

Таким образом, даже в предельном случае, когда $E = 0$,

$$E' = q. \quad (1.3)$$

Уравнение (1.3) представляет известный интерес, так как указывает на то, что для быстропотекающей хемосорбции ($E=0$) определение E' из температурного коэффициента скорости десорбции дает теплоту хемосорбции. Первое определение теплоты хемосорбции на чистой поверхности металла (а именно, кислорода на вольфраме) было произведено этим методом [15].

Равновесие у поверхности

Для данной навески адсорбента равновесная величина адсорбции v газа определяется только давлением и температурой, т. е.

$$v = f(p, T). \quad (1.4)$$

Экспериментально обычно определяется семейство кривых, причем каждая из них относится к постоянной величине одной из трех переменных v , p , T . Часто величина адсорбции измеряется в зависимости от давления для ряда постоянных температур. В этом случае получается семейство изотерм адсорбции, причем каждая изотерма дается выражением

$$v = f(p), \quad T = \text{const.} \quad (1.5)$$

Если величина адсорбции определяется как функция температуры для ряда постоянных давлений, кривые являются изобарами адсорбции:

$$v = f(T), \quad p = \text{const.} \quad (1.6)$$

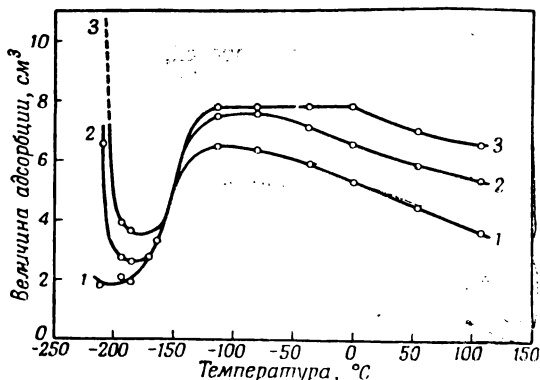
Если давление измеряется как функция температуры при постоянных величинах адсорбции, кривые представляют изостеры адсорбции:

$$p = f(T), \quad v = \text{const.} \quad (1.7)$$

Ясно, что семейство какого-либо одного типа кривых можно графически преобразовать в семейство любого из двух других типов.

Измерения равновесия для многих случаев хемосорбции осуществить трудно, потому что для достижения достаточно больших для измерения величин равновесного давления нужны чрезвычайно высокие температуры. Эти температуры

либо недостижимы, либо приводят к некоторому усложняющему эффекту. Для хемосорбции углеводородов обратимость достигается редко, так как требуемые температуры вызывают карбонизацию поверхности с выделением водорода в газовую фазу [16]. Окись углерода часто десорбируется с окислов только в виде CO_2 , что обусловлено взаимодействием с кислородными ионами решетки [17].



Р и с. 5. Изобары адсорбции водорода на порошке никеля.

Давление: 1— $p=2,5$ см. рт. ст.; 2— $p=20$ см. рт. ст.;
3— $p=60$ см. рт. ст.

В общем только для очень слабой хемосорбции можно получить равновесные данные, но число изученных до сих пор случаев такой хемосорбции еще довольно невелико. Однако не столько экспериментальных данных до некоторой степени компенсируется наличием ряда теоретических уравнений изотерм.

Для определения теплоты адсорбции q при данном значении v к экспериментальным изотермам можно применить уравнение Клаузиуса — Клапейрона:

$$\left(\frac{d \ln p}{dT}\right)_v = \frac{q}{RT^2}. \quad (1.8)$$

Поскольку адсорбция является экзотермическим процессом, ее величина при постоянном давлении должна уменьшаться с ростом температуры, большей частью это так

и бывает, но для некоторых систем, особенно в тех случаях, когда можно предполагать хемосорбцию, происходит более сложный процесс. Очень часто с ростом температуры изобары адсорбции проходят минимум и максимум. На рис. 5 показан пример графика, полученного для адсорбции водорода на порошкообразном никеле [18].

Эти результаты легко объяснить, если два различных процесса преобладают в разных температурных интервалах, но природа этих процессов все же еще не ясна. Согласно взглядам одних исследователей, низкотемпературный процесс является физической адсорбцией, а высокотемпературный — активированной хемосорбцией [19]. С точки зрения других, низкотемпературный процесс отражает как физическую, так и неактивированную химическую адсорбцию, а высокотемпературный процесс — абсорбцию [20]. По мнению третьих, хемосорбция является частью не активированной, а частью активированной и происходит по обоим сторонам минимума [21].

Теплота адсорбции

Величина теплоты адсорбции является наиболее важным ее свойством, а поэтому надежное определение теплот адсорбции имеет большое значение.

Если теплота так мала, что хемосорбцию можно изучить в условиях, в которых она обратима, то теплоту можно определить из изотерм адсорбции по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. Такие теплоты называются изостерическими или изотермическими теплотами.

Теплоты неактивированной адсорбции можно также определить, как уже объяснялось выше, измерением температурного коэффициента скорости десорбции.

Однако в большинстве случаев наилучшими являются калориметрические методы, в которых малое количество газа подводится к адсорбенту и при этом измеряется выделившаяся теплота. Эта теплота является интегральной теплотой, поскольку определяется среднее значение теплоты для части поверхности, заполненной при адсорбции. Она отличается от изостерической теплоты, которая является дифференциальной, и относится к данной величине адсорбции. Ясно, что, если при калориметрических измерениях

подводить очень малые количества газа, получается интегральная теплота, близкая к дифференциальной.

Теплота хемосорбции меняется в широких пределах даже для родственных твердых тел (например, для различных металлов). Определяя теплоты хемосорбции данного газа на различных твердых телах и ставя их в зависимость от структуры твердого тела, можно выявить факторы, вызывающие высокую хемосорбцию и каталитическую активность, природу связи с поверхностью и т. д. [22].

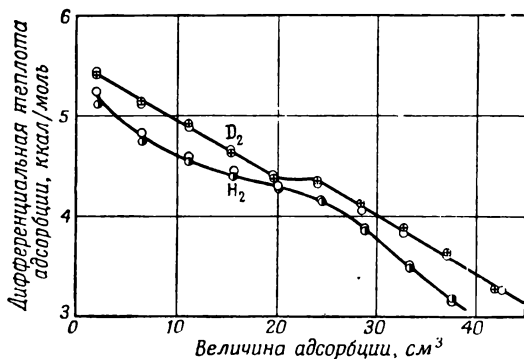


Рис. 6. Хемосорбция водорода и дейтерия на окиси хрома при -183° .

Дифференциальные теплоты хемосорбции заметно падают с ростом величины адсорбции и, как показано на рис. 6, кривая зависимости q от v может быть очень сложной [5]. Это падение либо приписывается некоторой неоднородности поверхности, при которой с ростом адсорбции покрываются все менее активные места, либо предполагается, что поверхность однородна и что падение обязано росту отталкивания между соседними адсорбированными атомами. Поэтому анализ кривых зависимости q от v может быть многообещающим методом решения вопроса — однородна поверхность или неоднородна.

Механизм хемосорбции

При физической адсорбции никакие химические связи не разрываются и не создаются, и поэтому химическая природа адсорбируемого вещества не меняется. При хемосорбции

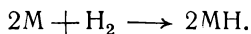
адсорбированное вещество претерпевает химическое изменение и обычно распадается на независимые части. Таким образом, радикалы и атомы являются первичными частями, из которых создаются хемосорбированные слои.

При рассмотрении механизма хемосорбции возникают две отдельные проблемы: 1) природа поверхностной связи и 2) природа поверхностных радикалов.

Очевидно, что при хемосорбции может образоваться любой из трех главных типов химической связи — ионный, ковалентный и координационный. Какой тип связи образуется и какие свойства она имеет, зависит от некоторых определенных факторов. Для ионных связей возможность легкого перехода электронов через поверхность, т. е. величина работы выхода, может позволить определить как возможность образования, так и прочность связи. Ковалентные связи могут образоваться только тогда, когда адсорбент обладает орбитами с неспаренными электронами, способными вступать в ковалентную связь. Координационная связь при отдаче электрона адсорбенту требует, чтобы последний имел свободные орбиты, способные воспринять электронную пару.

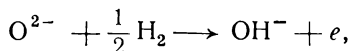
Из этих соображений предполагают, что природа поверхностной связи, образованной при адсорбции данной молекулы, зависит очень часто от электронной структуры адсорбента, и, следовательно, специфика хемосорбции и каталитическая активность также зависят главным образом от этого фактора.

Природа поверхностных радикалов также представляет интерес, так как они определяют механизмы каталитических превращений. В общем же гораздо проще выявить природу поверхностных радикалов для угля и металлов, чем для окислов, потому что первые обладают только одним типом адсорбционных центров, а вторые — двумя. Таким образом, хемосорбция простых двухатомных газов — водорода, кислорода и азота — на металлах может происходить только с диссоциацией на атомы в соответствии с такими уравнениями:



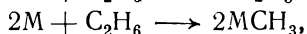
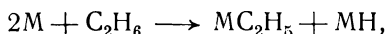
Однако на окислах хемосорбция водорода может происходить либо на ионах металла, согласно вышеприведенному

уравнению, либо на ионах кислорода [17] с восстановлением их до гидроокиси и изменением валентности у близлежащего катиона:



Иногда оба механизма действуют одновременно, и трудно бывает решить, насколько велика относительная доля участия каждого из них.

Для больших молекул обычно даже на металлах возможен не один механизм. Так, в случае этана при низких температурах можно получить радикалы этил или метил:



и только тщательные опыты по дейтерообмену с этаном [23] показывают, что более правильным, вероятно, является первый механизм.

Электрические свойства

Среди электрических свойств адсорбированных слоев представляет интерес величина дипольного момента μ , который возникает при адсорбции. Ее определяют измерением изменения работы выхода при адсорбции.

Значения μ получены для ряда систем. Выполнено много измерений с газовыми слоями на металлах, обычно с насыщенными слоями, для которых степень заполнения поверхности θ близка к единице [24]. Однако измерения μ адсорбированных слоев паров некоторых металлов на вольфраме при различных значениях θ показали, что значение μ вследствие взаимной деполяризации диполей заметно уменьшается с ростом θ . Результаты измерений цезиевых и ториевых слоев показаны в табл. 1 [11]. Вычисленные на основании этих данных поля, вызывающие деполяризацию, оказались около $8 \cdot 10^4$ и $5 \cdot 10^4$ в/см соответственно.

Электрические измерения важны по двум причинам. Во-первых, сама величина диполя указывает на тип связи: большие значения μ — на ионные связи, а малые значения μ — на ковалентные.

Во-вторых, упорядоченность отталкивающихся диполей и энергия отталкивания растут с ростом θ . Это соответствует уменьшению теплоты адсорбции с ростом θ . Таким образом, подсчетом величины тех и других взаимодействий в принципе решается вопрос, можно ли приписать все экспериментальное падение теплоты взаимодействиям и, следовательно, решить — однокоронна или неоднородна поверхность.

Таблица 1
ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ЦЕЗИЕВЫХ И ТОРИЕВЫХ
СЛОЕВ НА ВОЛЬФРАМЕ

θ	μ (D)	
	Cs на W	Th на W
0,0	16,2	3,9
0,1	13,0	3,3
0,5	8,2	1,9
0,7	6,2	1,5
0,9	4,5	—
1,0	3,6	—

ЛИТЕРАТУРА

1. Beebe R. A., Trans. Faraday Soc., **23**, 761 (1932).
2. Beebe R. A., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **46**, 43 (1924).
3. Beebe R. A., Stevens N. P., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2134 (1940).
4. Taylor H. S., Williamson A. T., J. Amer. Chem. Soc., **53**, 2168 (1931).
5. Beebe R. A., Dowden D. A., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2912 (1938).
6. Trannell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A206**, 39 (1951).
7. Rideal E. K., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A205**, 409 (1951).
8. Брунауэр С., Адсорбция газов и паров, Издательство, 1948.
9. Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A152**, 445 (1935).
10. Ward A. F. H., Proc. Roy. Soc., **A133**, 522 (1931).
11. Langmuir I., J. Chem. Soc., **1940**, 511.
12. Smithells C. J., Gases and Metals, London, 1937, p. 155.
13. Barrer R. M., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A149**, 231 (1935).
14. Zwietering P., Roukens J. J., Trans. Faraday Soc., **50**, 178 (1954).
15. Langmuir I., Villars D. S., J. Amer. Chem. Soc. **53**, 486 (1931).

-
16. Wright M. M., Taylor H. S., Can. J. Res., **27**, 303 (1949).
 17. Garner W. E., J. Chem. Soc., **1947**, 1239.
 18. Benton A. F., White T. A., J. Amer. Chem. Soc., **52**, 2325 (1930).
 19. Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **53**, 578 (1931).
 20. Beeck O., Ritchie A. W., Wheeler A., J. Coll. Sci., **3**, 505 (1948).
 21. Porter A. S., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 529 (1953).
 22. Beeck O., Disc. Faraday Soc., **8**, 118 (1950).
 23. Kemball C., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 345 (1948).
 24. Bosworth R. C. L., Rideal E. K., Physica, **4**, 925 (1937).

Г л а в а 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Адсорбцию можно изучать непосредственно измерением количества поглощенного газа или косвенно измерением некоторого физического свойства адсорбента, которое изменяется в процессе адсорбции. В непосредственных методах определяют либо объем, либо вес адсорбированного газа, причем в первом методе адсорбция измеряется по изменению давления, в последнем — по изменению веса адсорбента. Простейшим косвенным методом является измерение изменения температуры адсорбента за счет выделения теплоты адсорбции. Пользуются также методами, в которых измеряют изменения электропроводности и магнитной восприимчивости, а также изучают диффракцию электронов. Кроме того, разработаны некоторые косвенные методы для таких адсорбентов, как металлические нити, удельная поверхность которых настолько мала, что непосредственные измерения адсорбции производить с достаточной точностью нет возможности. По этим косвенным методам измеряют изменения работы выхода электронов поверхности, изменения контактного сопротивления между двумя касающимися нитями, изменения эффективности энергии обмена или коэффициенты аккомодации между поверхностью и инертным, неадсорбируемым газом.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЧИСТЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

В то время как при физической адсорбции активны все поверхности, относительно немногие поверхности достаточно активны, чтобы принять участие в хемосорбции. Вследствие своей значительной ненасыщенности такие поверхности легко загрязняются. Уже воздействие атмосферного воздуха при комнатной температуре на хемосорбирующую поверхность

почти наверняка приводит к покрытию ее плотным слоем кислорода или азота, причем до удаления этого слоя перед началом опыта адсорбент либо совсем не поглощает газа, либо поглощение обуславливается не хемосорбцией, а каким-либо иным процессом, например абсорбцией или реакцией адсорбата с уже имеющимся на поверхности слоем.

Методы получения чистых поверхностей бывают двух типов. Первый относится к очистке загрязненной поверхности. Этот метод успешно применялся к порошкам окислов, очистка которых сравнительно проста, и отчасти к металлам. Чистая же поверхность угля вряд ли была получена таким путем.

Методами второго типа свежую поверхность можно получить в вакууме испарением небольших количеств адсорбента на поверхность стекла в форме тонких пленок. Этот метод, по-видимому, применим ко всем металлам, а вероятно, и к углю; нет никаких причин, почему бы его нельзя было применить также к окислам.

Очистка поверхности от загрязнений

Первая стадия очистки порошка от загрязнений состоит в прокаливании его в глубоком вакууме. При этом, несомненно, удаляется большая часть растворенного газа. Эта стадия имеет большое значение, так как в противном случае часто наблюдаются диффузия газа к очищенной поверхности и ее отравление.

Прокаливание окислов в вакууме также, вероятно, приводит по крайней мере к частичной очистке поверхности. Окислы хрома и меди [1, 2], подвергнутые с целью удаления газа нагреванию в вакууме при 400 и 150°, обладают при хемосорбции хорошей активностью.

Однако нагревание металлов и угля в вакууме не может привести к удалению поверхностных загрязнений даже в том случае, если оно производится при самых высоких возможных температурах. Хемосорбированный на никелевых и железных нитях кислород не десорбируется заметно даже при температурах, при которых начинается испарение самого металла [3, 4], с угольной же нити кислород десорбируется при температурах испарения лишь частично [5]. Для удаления

кислорода с вольфрамовой нити при 1200° требуется несколько лет [6].

После нагревания в вакууме часто предпринимают восстановление адсорбированного кислорода или азота водородом. Затем следует дальнейшее нагревание в вакууме с целью удаления хемосорбированного водорода. В случае окислов такая процедура обычно приводит к активным в отношении хемосорбции поверхностям, хотя отчасти и невоспроизводимым по своим свойствам [7]. При этом, разумеется, следует соблюдать меры предосторожности, чтобы окислы полностью не восстановились до металлов.

По-видимому, с угля хемосорбированный водород также трудно удалить, как и хемосорбированный кислород; по этой причине попыток восстановления обычно не предпринимают [8].

В случае удаления поверхностных примесей с металлов восстановление, вероятно, является более эффективным средством, чем обработка в вакууме. Более того, хемосорбированный водород, по крайней мере частично, может быть удален последующим нагреванием в вакууме; основная его масса удаляется с поверхности металлов при 500° [9]. Однако нет уверенности в том, что в процессе восстановления даже при очень высоких температурах загрязнения удаляются полностью. Например, загрязнения, первоначально попавшие на железные нити, нельзя удалить водородом при температурах ниже точки плавления самого металла [4], а для удаления кислородного слоя с поверхности вольфрама водородом даже при 1000° требуется 12 мин. [6]. Кроме того, при таких температурах всегда существует опасность диффузии следов примесей из внутренних частей адсорбента к поверхности и, следовательно, ее отравления.

Таким образом, эти простые, описанные пока в общих чертах методы пригодны только для активирования поверхности порошков окислов.

Для очистки металлов и угля разработаны другие, более эффективные методы. Во всех этих методах, чтобы исключить возможное загрязнение поверхности парами смазки кранов, ртути или воды из прибора между адсорбентом и возможным источником таких паров, обязательно включают охлаждаемые ловушки.

А. Техника проведения восстановления

В настоящее время имеются более эффективные методы для восстановления порошков. При этих методах необходимо применять водород наивысшей чистоты, так как доказано, что примесь в нем кислорода или водяного пара даже в количестве 0,01% является постоянным источником загрязнений [10].

При непосредственном обезгаживании и восстановлении порошков для процессов восстановления при температурах вплоть до 1000° пользуются кварцевыми или тугоплавкими стеклянными сосудами. Применяют также сосуды с двойными стенками, между которыми создают вакуум, чтобы предотвратить загрязнение поверхности, связанное с диффузией воздуха через стекло при таких высоких температурах.

Наиболее простая форма реакционного сосуда, примененного Баррером [11] для откачки газа из угля при 1000°, показана на рис. 7. Более детально разработанный Франкенбургом [12] аппарат, по существу представляющий вакуумную печь, показан на рис. 8. Адсорбционный сосуд 1 помещен в печь, нижняя часть которой обогревается стальным нагревателем. Верхняя часть аппарата охлаждается водой и соединена с нижней частью болтами 2 и резиновой прокладкой 3. Подающие трубы из сосуда 1 проходят через отверстия в крышке печи и уплотнены пицеином. Печь откачивают через боковой патрубок 4. Температура печи измеряется термпарой 5, провода которой также проходят через отверстия в крышке печи и уплотнены пицеином. В этом приборе Франкенбург проводил восстановление при температурах, близких к 750°, и получал на порошках вольфрама довольно чистые поверхности.

Другой метод восстановления заключается в использовании атомарного водорода, образующегося в реакционном сосуде при безэлектродном разряде [13]. Этот процесс можно осуществить в сосуде, на наружную поверхность которого намотано небольшое количество витков проволоки, присоединенной к осциллятору (15 мгц/сек). Сосуд наполняют водородом до давления 0,1 мм рт. ст. и пропускают ток, достаточный для того, чтобы получить светящийся разряд. Этим методом при комнатной температуре можно часто восстановить даже сильно адсорбирующиеся загрязнения. Однако при этом происходят растворение и

хемосорбция водорода адсорбентом, и, следовательно, необходимо провести затем хорошую откачку. Таким путем

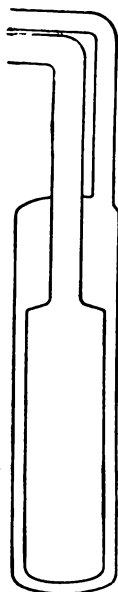


Рис. 7. Реакционный сосуд с двойными стенками.

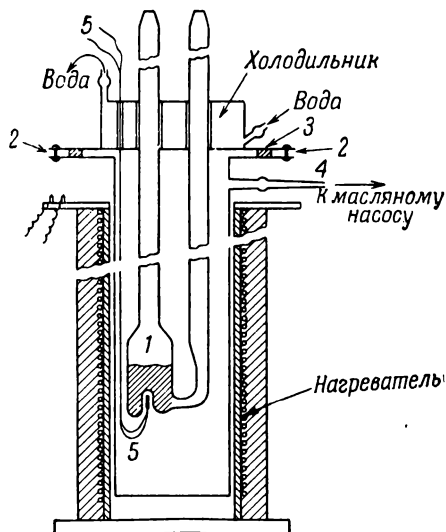


Рис. 8. Вакуумная печь для обезгаживания порошков.

можно удалить хемосорбированный водород; растворенный же водород даже при температурах 750° и выше полностью удалится только с трудом [14].

Б. Методы бомбардировки

Если восстановление молекулярным или атомарным водородом неэффективно, можно с успехом применить бомбардировку поверхности положительными ионами неадсорбирующегося газа, обычно аргона или неона. Показано, что этим методом можно получить чистые поверхности как платины [15], так и железа [4], тем не менее до настоящего времени он еще не получил широкого применения.

Однако простой бомбардировкой металла после обезгаживания вблизи температуры его плавления в обоих случаях получить чистую поверхность не удавалось, что, по-видимому, обусловлено неполнотой обезгаживания. В результате загрязнения, удаленные с поверхности бомбардировкой, немедленно возмещаются за счет газа, диффундирующего из объема металла к его поверхности. Чтобы сохранить поверхность чистой, необходимо сначала ввести на эту поверхность и в наружные слои металла газ, очень медленно диффундирующий через металл, а затем удалить только поверхностный слой этого введенного газа при помощи бомбардировки ионами инертного газа. При этом газ, введенный в металл, образует барьер, мешающий диффузии других загрязнений из глубины металла к поверхности.

В случае платины хороший барьер образовывали поверхностные слои кислорода, причем их легко наносить бомбардировкой поверхности положительными ионами кислорода. Опыт производился следующим образом. Адсорбент в виде кусочка фольги подключали через сопротивление 30 000 ом к отрицательному полюсу генератора высокого напряжения, а электрод в реакционном сосуде — к положительному полюсу. При давлении добавленного кислорода 0,1 мм рт. ст. происходил разряд в 1000 в. Затем кислород откачивали и опыт повторяли с аргоном.

Получаемая чистая поверхность в течение долгого времени оказывается устойчивой, однако после воздействия водорода при комнатной температуре регенерировать ее простой бомбардировкой уже не удается. Вероятно, водород разрушает защитный кислородный барьер.

В случае с железом только последовательная бомбардировка ионами кислорода и неона дает частично чистую поверхность; лежащие под поверхностью слои кислорода не образуют достаточного барьера. Однако при помощи азота можно создать превосходный барьер, который в отличие от кислородного барьера на платине не разрушается водородом.

В. Накаливание нитей током

Чистую поверхность некоторых металлов можно получить нагреванием металлической нити электрическим током в вакууме почти до точки ее плавления. Для тугоплавких ме-

таллов эти температуры лежат выше температур, при которых примеси могут оставаться на поверхности или в объеме нити. Например, вольфрамовую нить можно нагреть до 3300° без плавления; эффективная температура ее обезгаживания лежит около 2800° [16], а наиболее устойчивый хемосорбированный слой кислорода быстро испаряется при 2000° [17]; окись вольфрама улетучивается при температуре выше 1200° [6], а точка кипения кремнезема, сопутствующего часто в малых количествах вольфраму, составляет 2230° .

Этот метод получения чистой поверхности имеет чрезвычайно большое значение; при его помощи с применением вольфрамовых нитей выяснены основные особенности процесса хемосорбции на чистых металлах. Тем не менее метод имеет свои недостатки и ограничения. Во-первых, для поддержания незначительной поверхности нити в свободном от загрязнений состоянии в течение некоторого времени требуется высокая вакуумная техника. Во-вторых, метод, вероятно, неприменим к металлам, точки плавления которых лежат ниже 2500° , а поэтому при помощи его можно изучать только вольфрам и некоторые переходные металлы (Mo, Os, Ru и Ta). Однако преимущество метода состоит в том, что он безупречен для измерения скоростей десорбции, так как нить может быть сравнительно легко нагрета до требуемой высокой температуры.

Техника приготовления сублимированных пленок

Самым распространенным методом получения чистых поверхностей является обезгаживание малых количеств твердого вещества в вакууме при температурах несколько ниже температуры возгонки с последующим постепенным нагреванием его до образования сублимированной пленки на внутренней поверхности сосуда [18, 19]. Иногда испарение проводят в присутствии неадсорбирующегося газа, например аргона при малом давлении ($\sim 0,5$ мм рт. ст.) [19]. В том и другом случаях образуется довольно большая свежая чистая поверхность. До настоящего времени этот метод применялся главным образом к чистым металлам и отчасти к углю.

Пленки многих металлов (W, Ta, Rh, Pd, Ni, Fe, Ag) можно получить непосредственным испарением с нагретой

нити. Пленки других металлов получить таким образом невозможно либо в связи с отсутствием этих нитей, либо вследствие того, что металл плавится еще до начала испарения. В этом случае наиболее простой метод заключается в том, что вольфрамовую нить обертывают небольшими кусочками исследуемого металла или подвешивают металл к нити и нагревают вольфрам электрическим током. Пленки калия получают перегонкой его из боковой трубки в сосуд большего размера [20]. Разными способами были приготовлены чистые пленки около 20 металлов [20].

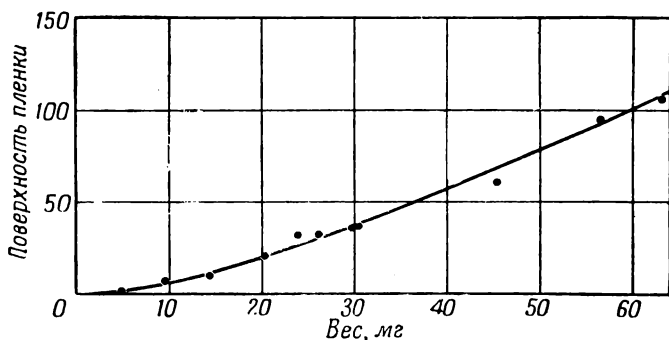


Рис. 9. Величины поверхности пленок никеля, полученных испарением в вакууме.

Обычно давление газа в конце откачки и при испарении не поднимается выше 10^{-6} мм рт. ст., и оно достаточно мало, чтобы пренебречь загрязнениями поверхности пленки. В случае металлов Са, Ва, К и Al, а также угля давление газа гораздо выше, и пленки этих веществ могут быть несколько загрязнены.

Метод имеет ряд неоценимых преимуществ. Во-первых, площади поверхности пленок никогда не бывают меньше 150 см^2 , а для многих металлов, величина поверхности которых во много раз больше кажущейся поверхности, могут достигать нескольких квадратных метров [21]. Эти величины достаточны, чтобы адсорбцию можно было исследовать объемным методом с надежной точностью по крайней мере до давления 10^{-2} мм рт. ст., а для больших величин поверхности — вплоть до 1 мм рт. ст.

Во-вторых, величину поверхности пленок можно контролировать и воспроизводить. Величина поверхности осажденных при данной температуре пленок переходных металлов, как показано на рис. 9, пропорциональна их весу [19, 22]. Истинная удельная поверхность осажденных выше — 80° пленок низкоплавких металлов [20] и металлов группы 1В [23] равна их кажущейся поверхности независимо от веса пленки, следовательно, в этом случае должно происходить полное спекание. Однако величину поверхности пленки любого металла можно воспроизвести и, таким образом, сравнить относительные количества различных газов, хемосорбирующихся на пленках с равными поверхностями, а также отнести величину хемосорбции к величине поверхности, определенной независимым способом. Все это дает возможность определить площадь, занимаемую хемосорбированной молекулой на поверхности металла, и, следовательно, получить некоторое представление о степени диссоциации молекулы на радикалы в процессе хемосорбции.

ИЗМЕРЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ АДсорбЦИИ ОБЪЕМНЫМ МЕТОДОМ

В предыдущем разделе указывалось, что имеются три основных типа адсорбентов с чистой поверхностью — это порошки, сублимированные пленки и нити. Удельные поверхности адсорбентов этих трех типов значительно отличаются друг от друга. В среднем порошок может хемосорбировать до 100 см^3 газа, измеренного при нормальных условиях, пленка — около $0,1 \text{ см}^3$, а нити — только 10^{-5} см^3 . Поэтому для работы с различными адсорбентами объемным методом требуются различные установки.

Разработанная Франкенбургом современная установка для изучения порошков [24] представлена на рис. 10. Адсорбционный сосуд 1 помещают в ранее описанную вакуумную печь 2 и защищают от загрязнений охлаждаемыми ловушками 3 и 4. Адсорбент восстанавливают чистым водородом, получаемым диффузией через палладиевую трубку 5. Водород пропускают над нагретым адсорбентом и откачивают насосом. Три манометра 6, 7 и 8 охватывают широкий интервал давлений. Для измерения давлений от 10 до 750 мм рт. ст. пользуются U-образной трубкой 8, соединенной с барометром; манометр

метр Мак-Леода 6 охватывает давление от $5 \cdot 10^{-2}$ до 30 мм, а манометр Мак-Леода 7 — от $9 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ мм.

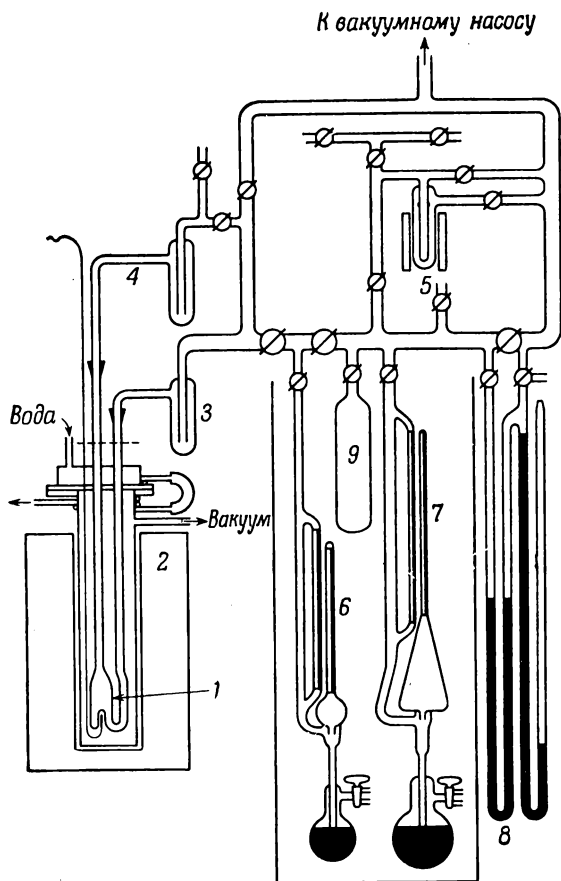


Рис. 10. Схема объемной установки для измерения адсорбции на порошках.

При измерении величин адсорбции, например водорода, газ через палладиевую трубку впускают порциями, причем количество газа в каждой порции определяют по давлению манометра до приведения в соприкосновение с адсорбентом.

Чтобы вычислить величину адсорбции, необходимо знать, какое количество газа пошло на наполнение эвакуированной части установки. Эту часть называют мертвым пространством, и для некоторых систем оно в значительной степени состоит из объема пор самого адсорбента. Мертвое пространство определяют при помощи стандартной емкости 9, которую вместе с манометрами 6 и 7 заключают в термостат, чтобы устранить возможные ошибки при измерении давления за счет колебаний температуры. Неадсорбируемый газ (обычно гелий), находящийся в емкости 9 при известном давлении, выпускают в различные части установки, из которых эвакуирован газ, и измеряют давление. При этом получают ряд коэффициентов расширения, при помощи которых можно вычислить величины адсорбции. Однако эти коэффициенты изменяются как с температурой сосуда 1 по закону Шарля, так и с давлением, а поэтому необходимо производить калибровку во всем интервале температуры и давления опыта. Изменение с давлением обусловлено тем обстоятельством, что, если трубка диаметром d соединяет две части установки при температурах T_1 и T_2 , давление p_1 и p_2 в этих частях одинаково только тогда, когда $d \gg \lambda$ — средней длины свободного пробега молекулы газа [25]. Это обычно справедливо только при давлениях выше 0,1 мм рт. ст. Ниже этого значения весьма важно определить степень неравенства давления, обусловленного этим „термомолекулярным потоком“, путем калибровочных опытов, так как в противном случае при объемных измерениях можно сделать весьма серьезную ошибку [26]. Этот эффект становится наибольшим при давлении ниже 10^{-4} мм рт. ст., когда $d \ll \lambda$ и $p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}$.

Схема объемной адсорбционной установки Ридила и Трепнела [27] изображена на рис. 11. В этой установке газ впускали порциями. Вместо кранов пользовались ртутными затворами. Адсорбционное исследование на обычных сублимированных пленках можно проводить при давлениях около 10^{-1} мм рт. ст., если газ поступает на пленку в количестве, достаточном, чтобы создать давление выше этого; адсорбирующаяся доля газа становится настолько малой, что ее нельзя точно определить. Поэтому для измерения достаточно иметь манометр Мак-Леода, охватывающий интервал

давлений 10^{-6} — 10^{-1} мм рт. ст. Однако, чтобы получить возможность наблюдать быстрые изменения давления, присоединяют еще манометр Пирани.

При работе пользуются следующей методикой. Из баллона 1, предварительно наполненного газом до давления около 30 мм рт. ст., опуская и поднимая затвор 2, выпускают небольшое количество газа. Этим количеством газа

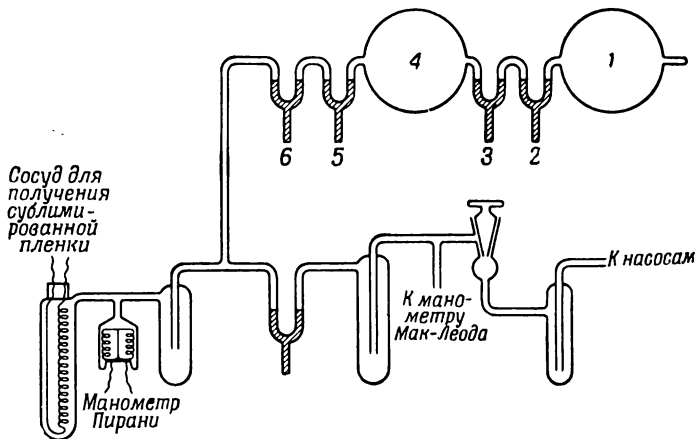


Рис. 11. Схема объемной установки для измерения адсорбции на сублимированных пленках металлов.

через затвор 3 наполняют эвакуированный баллон 4. В баллоне 4 давление газа устанавливается равным приблизительно 0,1 мм рт. ст. Из баллона 4 через затворы 5 и 6 в ампулу с пленкой подают небольшую порцию газа, достаточную, чтобы покрыть им 10—15% поверхности пленки средней величины.

Чтобы определить объем мертвого пространства и количества газа в каждой порции впускаемого газа, сначала производят соответствующие калибровки в отсутствие пленки. Затем готовят пленку и впускают несколько порций газа, измеряя после подачи каждой порции равновесное давление.

Установка позволяет с достаточной точностью определять изотермы адсорбции в некотором интервале давлений. Однако при этом большое значение имеет высокая чистота

газа, так как при почти полной адсорбции впущенного газа важно быть уверенным в том, что остаточное давление является истинным равновесным значением, а не обусловлено присутствием следов неадсорбирующей примеси.

Определение хемосорбции на нитях объемным методом в связи с их незначительной удельной поверхностью чрезвычайно затруднительно и может быть неточным. Объем

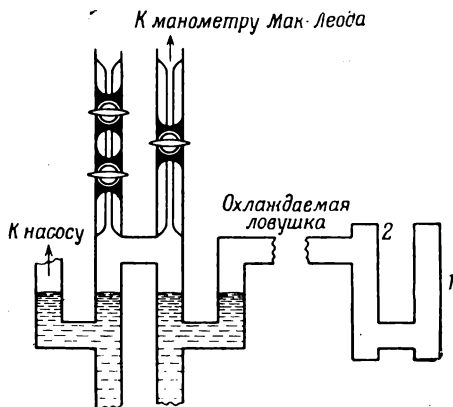


Рис. 12. Схема объемной установки для измерения адсорбции на нитях.

газа, необходимый для покрытия плотным монослоем поверхности нити величиной $0,5 \text{ см}^2$, заполняет даже небольшую установку емкостью 250 см^3 при давлении только $4 \cdot 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ Поэтому ничтожные следы остаточного газа или примеси в системе могут вызвать отравление заметной части поверхности. Небольшая адсорбция, происходящая в охлаждаемых ловушках, также искажает результаты, и по этой причине измерения осуществимы только в случае трудно конденсируемых газов.

Установка, применявшаяся Робертсом [16], показана на рис. 12. Нить помещается в колено 1 трубки и защищается охлаждаемой ловушкой (на рисунке не показана). Это колено вместе с коленом 2, давление в котором измеряют чувствительным манометром Пирани, соединено с насосами и газовой пипеткой, ведущей к сосуду, наполненному исследуемым газом.

Нить накаливают и после выключения тока присоединяют к чувствительному мосту Уитстона. Нить охлаждается, и стрелка гальванометра, включенного в мост, смещается, что легко можно увидеть через несколько минут.

Установку затем отключают от насоса и впускают небольшую порцию газа. Адсорбцию определяют по повышению температуры нити, происходящему за счет выделения теплоты адсорбции; процесс контролируют по показаниям манометра Пирани. Следующие порции газа впускают до тех

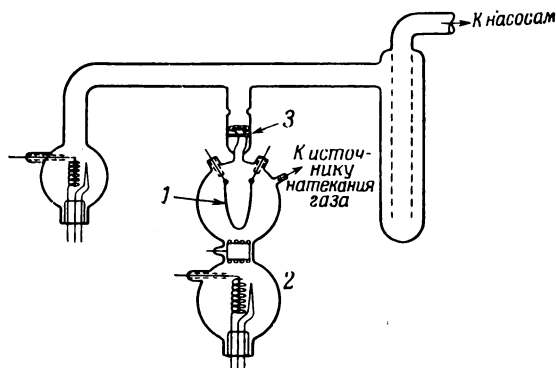


Рис. 13. Схема объемной установки для измерения адсорбции на нитях.

пор, пока давление не станет постоянным и никакого тепла не будет выделяться. Адсорбированный при этом объем газа определяют вычислением. Этим методом пользовались только для определения общей величины быстрой необратимой хемосорбции. Робертс нашел, что при таких определениях воспроизводимость составляет около 15%.

Недавно Беккер и Хартман [28] измерили объемным методом скорость быстро протекающей хемосорбции азота на вольфрамовой ленте. Установка, схема которой изображена на рис. 13, состоит из баллона с накаливаемой лентой 1, присоединенного к источнику для нажатия азота, чувствительного безинерционного ионизационного манометра 2 и системы насосов. Между баллоном с лентой и системой насосов имеется приспособление 3, регулирующее скорость откачки. Успех метода зависит от получения постоянного низкого давления азота в баллоне при одновременном

действии насосов и натекании от источника газа, а также от скорости подачи сигнала и чувствительности манометра 2, которым измеряется это низкое давление.

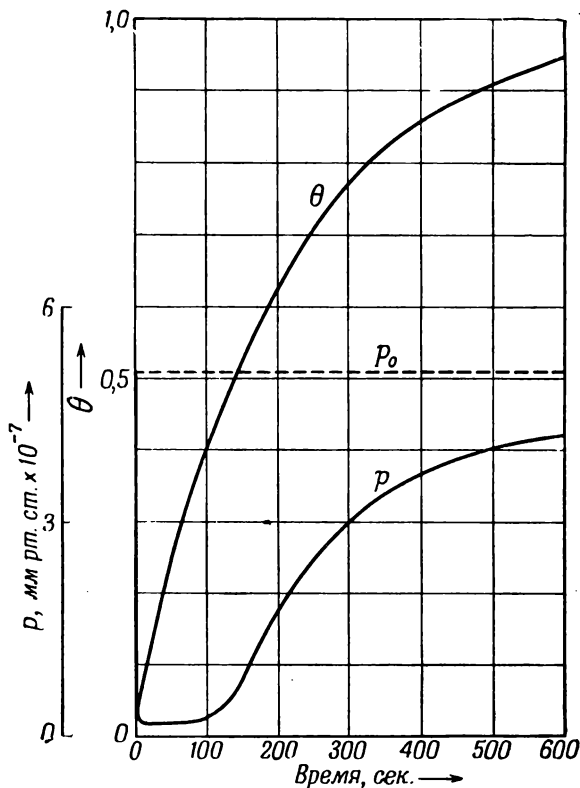


Рис. 14. Адсорбция азота на вольфрамовой нити.

В опыте в баллон натекает азот. Спустя некоторое время давление достигает постоянного значения p_0 , если скорость откачки равна скорости натекания. Величина p_0 задается установкой приспособления 3. Затем ленту очищают, пропуская через нее ток, что вызывает в результате десорбции газа временный подъем давления; затем давление опять падает до значения p_0 . После этого в момент времени $t=0$ ток выключается и затем на ленте адсорбируется азот. По

этой причине давление в течение некоторого времени падает, но вскоре снова поднимается, асимптотически приближаясь к p_0 .

Для определения величины адсорбции ленту накачивают током и измеряют подъем давления Δp . Величина адсорбции определяется выражением

$$nV\Delta p = AM\theta, \quad (2.1)$$

где n — число молекул в 1 л в баллоне при давлении $p = 1$ мм рт. ст., V — емкость баллона, A — величина поверхности ленты, а M — число адсорбированных молекул на 1 см², когда θ — степень заполнения поверхности — равна единице. Принимая, что обычный фактор шероховатости для вольфрамовой нити равен 1,4, можно пересчитать значения Δp в значения θ .

Поэтому на основании результатов опыта получаются две кривые: одна кривая зависимости величины θ от времени, другая — зависимости давления от времени. Примеры показаны на рис. 14. Из них выводится вероятность прилипания s , определяемая, как доля адсорбирующихся молекул от общего числа, сталкивающихся с поверхностью молекул. Она определяется уравнением

$$M \frac{d\theta}{dt} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot s, \quad (2.2)$$

где m — масса молекулы, $p/\sqrt{2\pi m k T}$ — число столкновений газа с единицей поверхности в единицу времени.

ИЗМЕРЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ АДсорбЦИИ ВЕСОВЫМ МЕТОДОМ

При высоких давлениях и на адсорбентах с малыми поверхностями (например, на сублимированных пленках), когда объемный метод применить нельзя, наиболее совершенным методом определения адсорбции является весовой метод. Например, гравиметрически адсорбцию на адсорбентах с величиной поверхности в несколько квадратных сантиметров можно измерить при давлении, близком к атмосферному [29], применение же объемного метода обычно ограничивается давлением ниже 10^{-3} мм рт. ст.

Вес адсорбированного на твердом веществе газа можно измерить по растяжению пружины, к которой подвешен адсорбент [30], или по отклонению коромысловых микровесов [31]. Первый из этих методов проще, но достаточной чувствительностью обладает только второй метод. Коромысловые микровесы обладают также тем преимуществом, что при хорошей их конструкции поправки на пловучесть можно избежать; для пружинных же весов это невозможно.

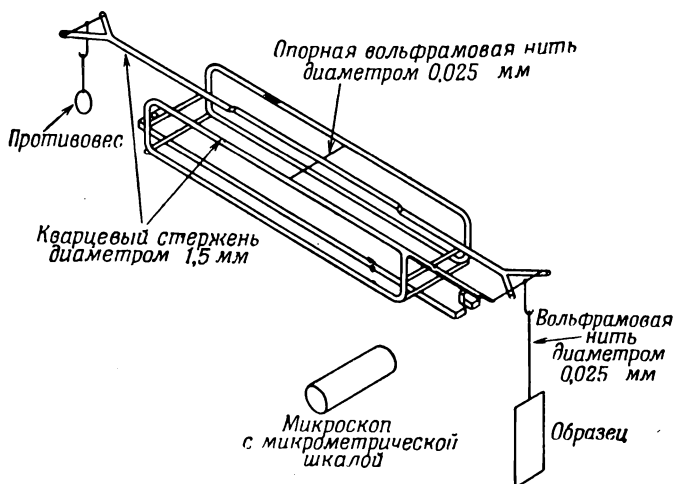


Рис. 15. Определение адсорбции на весах.

Коромысловые весы встречаются двух типов. Коромысло весов первого типа опирается на опорные призмы; в весах второго типа оно прикреплено к тонкой нити, не имеющей остаточной деформации при скручивании. Весы, относящиеся ко второму типу и сконструированные Гульбрансеном [32], изображены на рис. 15.

Коромысло и рама сделаны из кварцевого прутка диаметром 1,5 мм; на одном конце коромысла укреплен тонкий указатель; по перемещению его относительно второго указателя, укрепленного на раме, можно наблюдать за работой весов. Подвесы образца и противовеса изготовлены из тонкой вольфрамовой нити и прикреплены при помощи расплавленного хлористого серебра к коромыслу. Две прорези

в центре рамы служат поддерживающими точками для вольфрамовой проволоки диаметром 0,025 мм, на которую опирается коромысло. Проволочка закреплена при помощи расплавленного хлористого серебра. Этим же способом прикреплено и коромысло к проволочке.

Чувствительность весов составляет $0,3 \cdot 10^{-6}$ г. Коэффициент давления меньше $0,3 \cdot 10^{-6}$ г при изменении давления на одну атмосферу. Однако температурный коэффициент относительно высок — около $0,8 \cdot 10^{-6}$ г/град, и поэтому необходимо весы термостатировать.

Родин [29] повысил чувствительность весов в шесть раз, подняв центр тяжести коромысла и уменьшив диаметр вольфрамовой проволоки до 0,01 мм, что позволило получить изотермы адсорбции для адсорбента с поверхностью 10 см^2 при давлении до 700 мм рт. ст. В работе Родина в целях уменьшения тепловых потоков образец и противовес подерживались при одной и той же температуре.

Накопление электростатического заряда на поверхности весов приводит к большим ошибкам. Действие заряда можно устранить при помощи небольшого количества радиоактивного вещества, помещенного в реакционный сосуд, при условии, что ионизация газа удаляет заряд. Кроме того, целесообразно регулировать весы в вакууме; эту регулировку можно осуществлять при наличии частично пустотелого коромысла и небольшого противовеса из железной проволоки в полости его части [33]. Передвигая проволочку в полости при помощи соленоида, можно изменять положение коромысла.

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ

Теплоты адсорбции можно определить из изотерм адсорбции и из скорости десорбции или измерить калориметрически. Калориметрические измерения осуществляют одним из двух способов. В одном из них выделяемое при адсорбции тепло используют для того, чтобы произошел фазовый переход окружающего твердого вещества или жидкости. В этом случае теплоту адсорбции рассчитывают путем измерения объема окружающего вещества, претерпевшего фазовый переход; эти измерения являются изотермическими. По другому способу обмен тепла между сосудом, содержащим адсорбент,

и окружающей средой может быть предотвращен, и теплоту определяют по подъему температуры адсорбента. Такие измерения являются адиабатическими.

Выбор того или другого способа в известной степени зависит от формы адсорбента. Если в качестве адсорбента служит пленка или нить, адсорбция на которых очень мала, выделяемое тепло не способно произвести в измеримой степени фазовый переход. Поэтому в таких случаях должны быть использованы адиабатические методы. Однако для порошков, удельная поверхность которых обычно достаточно велика, можно использовать любой метод.

Измерения теплот адсорбции на порошках

Изотермические измерения теплот можно производить в широком интервале температур, пользуясь соответствующими веществами. Дьюар [34] измерял теплоты адсорбции при -185° , наблюдая за объемом жидкого воздуха, испаряемого при адсорбции. Фавр [35] производил измерения при -40° по плавлению ртути, вызванному теплотой адсорбции. Многие исследователи для определения теплот адсорбции при 0° использовали ледяные калориметры [36]. Теплоты адсорбции измеряли также при 26° [37] и 40° [38] — при точках плавления дифенилового эфира и фенола. Во всех случаях приборами служили, в сущности, различные варианты ледяного калориметра Бунзена.

Во всех адиабатических калориметрах потеря теплоты устраняется при помощи вакуумной рубашки вокруг адсорбента. Можно выделить два различных типа адиабатических калориметров. В одном из них адсорбируемое вещество вводят в эвакуированное пространство между калориметром и сосудом, в котором находится калориметр, т. е. с наружной стороны излучающей поверхности. Этот способ позволяет ускорить равномерную адсорбцию на всем порошке и, следовательно, равномерный подъем температуры. Для этого адсорбент часто помещают в сетку с узкими отверстиями. Однако в случае обратимой адсорбции равновесное давление газа может оказаться столь высоким, что приведет к слишком большой потере тепла из калориметра. Если же адсорбция столь медленна, что давление газа с наружной стороны излучающей поверхности все время меняется, то

меняется также и коэффициент охлаждения калориметра, и поэтому результаты опыта интерпретировать затруднительно. В обоих этих случаях необходимо пользоваться адиабатическими калориметрами второго типа, в которых газ вводят внутрь адсорбента, т. е. с внутренней стороны излучающей поверхности, и вокруг внешней поверхности поддерживают высокий вакуум.

Примеры калориметров обоих типов показаны на рис. 16 и 17. В калориметре Балла, Холла и Гарнера [8] адсорбент помещают в цилиндр 1 из платиновой фольги, открытый только сверху и снизу и содержащий меньший цилиндр из платиновой сетки 200 меш; адсорбент находится в кольцевом пространстве между фольгой и сеткой. Цилиндр 1 подвешивают на тонких платиновых проволочках к стеклянным крючкам 2; провода термопары выведены через отростки 3, а газ поступает через трубки 4.

Калориметр сделан из кварцевого стекла с двойными стенками, что позволяет проводить откочку и восстановление при температуре до 1000° при помощи печи 5. Для измерений при комнатной температуре между стенками калориметра циркулирует вода. Повышая температуру воды во время адсорбции, можно добиться почти совершенной адиабатической работы калориметра.

Схемы адиабатических калориметров второго типа обсуждены Гарнером и Вилом [39]. Современная конструкция такого калориметра, удобная для изучения окислов легко окисляющихся металлов, недавно описана Гарнером, Греем и Стоуном [2].

Схема калориметра, предложенная Бибом и его сотрудниками [40] и приспособленная для работы в широком интервале температур, показана на рис. 17. Пространство между платиновым калориметром и стеклянной рубашкой откачивается; калориметр соединен переходом стекло — металл с вводной трубкой, по которой подводят газ. Адсорбент помещают во внутренний платиновый цилиндр калориметра, который можно вынимать; чтобы облегчить равномерность адсорбции, вводимый газ направляется вниз по металлической трубке небольшого диаметра и диффундирует к адсорбенту через отверстия, расположенные на разных уровнях этой трубки.

Температуру калориметра измеряют одной термопарой, прикрепленной к внешней стороне платинового цилиндра.

Теплоемкость калориметра определяют при помощи электрического нагревателя, помещенного в адсорбент.

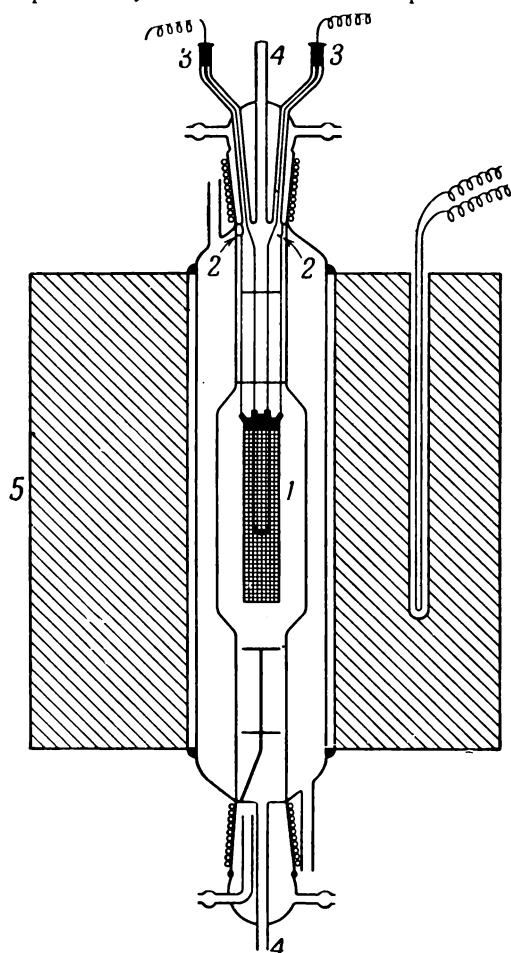


Рис. 16. Измерение теплот адсорбции на порошках.

Калориметр имеет определенные недостатки, а именно: поскольку он сделан из стекла пирекс, температура откачки и восстановления адсорбента ограничена приблизительно 500° .

Кроме того, потери теплоты, в частности через переход стекло — металлы, гораздо больше, чем в других конструкциях. Преимущество калориметра заключается в том, что его можно легко использовать для измерений при низких температурах.

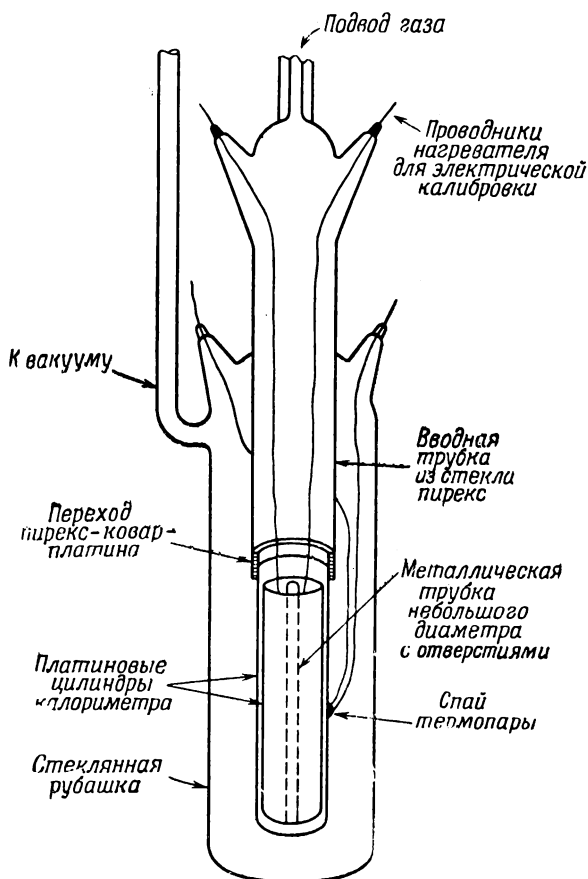


Рис. 17. Измерение теплот адсорбции на порошках.

В экспериментальной работе с высокодисперсными порошками возникают затруднения вследствие их весьма слабой теплопроводности. Это значит, что, если адсорбция

происходит неравномерно по всему адсорбенту, как это бывает при быстрой адсорбции, нагревание не может оставаться равномерным. В этом случае подъем температуры, регистрируемой термопарой, вносит ошибку в определение теплоты адсорбции.

Эту трудность преодолевают двумя способами. Во-первых, адсорбент можно смешивать с определенным количеством вещества, обладающего высокой теплопроводностью и неактивного в отношении адсорбции; в некоторых случаях для этой цели успешно пользовались медными шариками [40]. Во-вторых, для улучшения теплопередачи можно добавлять к адсорбату небольшое количество неадсорбирующегося газа, обычно гелия [8].

Измерения теплот адсорбции на сублимированных пленках

Для определения теплот адсорбции на сублимированных пленках с небольшой поверхностью необходимо применять адиабатический калориметр с весьма незначительной теплоемкостью. Даже калориметры самых лучших конструкций допускают измерения теплоты только для быстрой необратимой адсорбции; при медленной или обратимой хемосорбции потери теплоты за счет радиации и за счет теплопроводности через остаточный газ слишком велики, а поэтому надежные измерения невозможны.

Калориметр Бика, Коула и Уилера [41] показан на рис. 18. Собственно калориметром служит нижняя часть внутренней трубки из тонкостенного стекла. Несколько выше трубка сужена для уменьшения потери тепла в ее верхнюю часть.

Тонкую платиновую проволоку наматывают на калориметр снаружи и закрепляют на месте тонким слоем силиката натрия. Эта проволока служит термометром сопротивления, ее присоединяют к измерительному мосту. Пленку металла осаждают на внутренней стороне тонкостенной трубки путем нагревания нити; во время нагревания нити для предотвращения размягчения и разрушения тонкого стекла через рубашку пропускают холодную воду. Затем рубашку откачивают и таким образом получают вакуумный калориметр. Калориметр помещают в термостат, вводят порцию газа и измеряют подъем температуры. Поскольку

потери тепла значительны, необходимо применять в цепи моста быстро реагирующий гальванометр, чтобы можно было делать отсчеты температур с интервалами 5 или 6 сек.

Теплоемкость калориметра можно определить взвешиванием отдельных его частей и умножением на соответствующие значения удельных теплоемкостей. Более точные определения теплоемкости производят [42], пропуская определенной силы ток через платиновую проволоку и наблюдая сначала за ровным ходом температуры калориметра, а затем, после выключения тока, — за скоростью охлаждения.

Измерения теплот адсорбции на нитях

Теплоты хемосорбции на нитях можно измерить, используя эти нити в качестве калориметра. Зная массу и теплоемкость нити, можно рассчитать теплоту адсорбции, наблюдая за подъемом температуры. Как для пленок, так и для нитей надежно можно измерить только теплоты быстрой необратимой адсорбции.

Прибор, примененный Робертсом [16], уже показан выше, на рис. 12. Для измерения теплоты адсорбции сначала нить накаливают током, а после выключения тока, когда скорость охлаждения замедлится и за ней будет удобно наблюдать, впускают небольшую определенную порцию газа. Выделяемое при адсорбции тепло вызывает увеличение сопротивления нити, которое измеряют при помощи моста. Отсюда, зная температурный коэффициент сопротивления нити, можно рассчитать подъем температуры ΔT . Выделившееся при адсорбции тепло, следовательно, равно $ms\Delta T$, где m — масса нити, а s — удельная теплоемкость. Молярная теплота хемосорбции

$$q = \frac{ms\Delta T}{n}, \quad (2.3)$$

где n — количество впущенного газа, выраженное в молях.

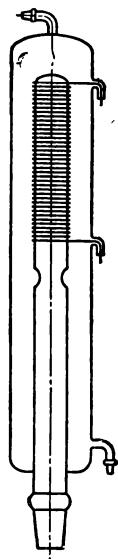


Рис. 18. Измерение теплот адсорбции на сублимированных пленках.

ИЗМЕРЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ РАБОТЫ ВЫХОДА

Работа выхода электрона из твердого тела χ определяется работой, необходимой для удаления электрона в вакуум с наиболее высокого занятого уровня в твердом теле. Работа выхода в зависимости от состояния поверхности твердого тела изменяется вследствие возникновения при адсорбции поверхностных диполей, изменяющих потенциальный барьер, через который проходят электроны при удалении с поверхности. Если отрицательный конец такого диполя направлен в сторону от поверхности (электроотрицательный слой), χ увеличивается; если он направлен к поверхности (электроположительный слой), χ уменьшается.

Поэтому адсорбцию можно связать с изменением работы выхода $\Delta\chi$. Кроме того, рассматривая слой адсорбированных диполей как параллельные пластинки конденсатора, можно легко показать, что потенциальная энергия слоя

$$V = 2\pi n_s \theta \mu, \quad (2.4)$$

где n_s — число поверхностных центров на 1 см^2 , θ — степень заполнения поверхности, μ — дипольный момент адсорбированного радикала.

В этом случае V равно изменению работы выхода, так как оно равно изменению энергии, необходимой для удаления электрона из твердого тела после образования адсорбированного слоя. Таким образом,

$$\Delta\chi = 2\pi n_s \theta \mu. \quad (2.5)$$

Это уравнение имеет большое значение, так как позволяет вычислить μ из $\Delta\chi$, если известна θ , а также и потому, что оно указывает на прямую пропорциональность $\Delta\chi$ и θ [если μ не зависит от θ , чего, как показано в табл. 1 (стр. 26), в действительности может и не быть].

Этот метод имеет большое значение при изучении хемосорбированных слоев на металлах. Металл можно применять в виде нити, фольги или пленки, причем существует три метода определения $\Delta\chi$: метод термоионной эмиссии, фотоэлектрический метод и метод контактных потенциалов.

Метод термоионной эмиссии

Теория показывает, а опыт подтверждает [43], что ток электронной эмиссии с единицы поверхности твердого тела при температуре T

$$i = AT^2 e^{-\chi/kT}, \quad (2.6)$$

где k — константа Больцмана, а A близка к значению универсальной постоянной $120 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{град}^{-2}$. Поскольку $\chi \gg kT$, график зависимости $\ln i$ от $1/T$ представляет прямую линию, тангенс угла наклона которой равен $-\chi/k$. Для большинства поверхностей значения χ столь велики, что для получения измеримых i необходимо применять температуры 1000° и выше. Такие температуры обычно разрушают большинство адсорбированных слоев, а поэтому данный метод в подобных случаях становится непригодным. Его применение ограничивается слоями с небольшими значениями работ выхода, такими, как слои паров металла на вольфраме. В этом случае измеряемые эмиссионные токи могут получаться при более низких температурах (например, 150°), при которых вышеуказанные слои не разрушаются.

Электродный прибор для измерений эмиссии, сконструированный Бреттенем и Беккером [44], показан на рис. 19. Адсорбент 1 — вольфрамовая лента — укрепляется вдоль стеклянной трубки, а в плоскости ленты имеются два экрана 2. По обе стороны ленты расположены секторные цилиндрические электродные коллекторы из никелевой фольги. Вид сбоку показывает, что каждый коллектор разделен на три части: на две одинаковые концевые части и меньшую центральную часть. Для осаждения тория на ленте 1 путем испарения применяется укрепленная

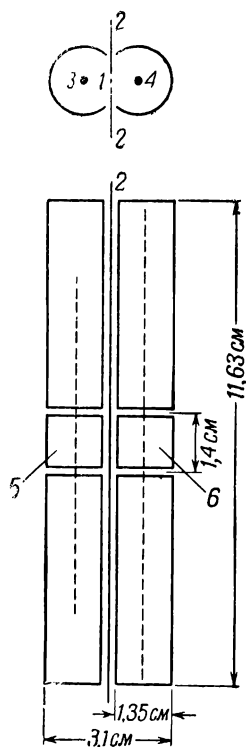


Рис. 19. Измерение работы выхода методом термоионной эмиссии.

параллельно ей ториевая проволока 3. В качестве другого адсорбента можно также использовать вольфрамовую нить 4.

Все три коллектора находятся при одинаковом положительном потенциале относительно ленты 1 и нити 4. Однако эмиссия измеряется только между центральной частью адсорбента и электродами 5 и 6. Можно считать, что эта часть адсорбента имеет постоянную температуру и однородную плотность слоя тория.

Температуры ленты 1 и нити 4 измеряют оптическим пирометром, причем вводят поправку на поглощение света стеклом сосуда. Этот прибор можно легко приспособить для измерения скоростей адсорбции и десорбции, а также скорости миграции тория с одной стороны ленты 1 (на которой он осажден) на другую ее сторону.

Фотоэлектрический метод

Если эмиссия электронов с холодного твердого тела измеряется при различных частотах ν падающего света, то ниже частоты ν_0 почти никакой эмиссии не происходит, а выше этой частоты эмиссионный ток с единицы поверхности определяется следующим выражением:

$$i = K(\nu - \nu_0), \quad (2.7)$$

где K — константа.

Это соотношение показывает, что энергия падающего кванта $h\nu$ должна превышать значение $h\nu_0 = \chi$, чтобы взаимодействие фотона с электроном дало энергию, достаточную для удаления электрона с поверхности твердого тела.

Построение графика зависимости i от ν должно поэтому дать ν_0 и, следовательно, χ . Однако это не совсем верно, потому что при построении не учитывается распределение скоростей электронов в металле [43]. Поэтому предполагают, что эмиссия электронов при частоте ν пропорциональна числу электронов в единице объема, компонента скорости которых, нормальная к поверхности, превышает некоторую величину U_0 , где

$$\frac{1}{2} m U_0^2 + h\nu = C \quad (2.8)$$

(C — константа). Этот метод определения χ является более точным и дает величины, превосходно совпадающие с величинами, полученными термоионным методом.

В случае поверхностей с работой выхода, большей 5 эв , порог частоты находится в далекой ультрафиолетовой области, где точные измерения затруднены, а поэтому метод более применим для слоев с малой работой выхода.

Прибор для фотоэлектрического исследования адсорбции, предложенный Босворсом [45], показан на рис. 20. Адсорбентом служит вольфрамовая лента 1, помещенная вертикально в трубке с сеткой 2, параллельной ленте 1. К ленте 1 присоединены провода 3, посредством которых ее можно нагревать, а также измерять ее сопротивление. Со стороны ленты 1, противоположной сетке 2, расположен эмиттер 4, при помощи которого на ленту 1 осаждают слои натрия. Между эмиттером 4 и лентой 1 помещен перфорированный катод 5, установленный таким образом, чтобы в центре вольфрамовой ленты можно было осаждать только небольшой пучок натрия. Эмиссия между проводом 3 и проводом 6 сетки 2 измеряется триодным мостом. К основной трубке присоединяются трубка 7, через которую производят откачку прибора, и трубка 8 с углем для удаления следов газа из прибора. Основная трубка окружена зачерненным и заземленным экраном 9, через отверстие которого впускается свет от лампы, фокусируемый в виде тонкого пятна на ленте. Прибор можно использовать для изучения скоростей адсорбции и десорбции. Лампу можно перемещать с большой точностью в вертикальном направлении, что позволяет измерять фотоэмиссию в различных точках вдоль ленты и тем самым исследовать распространение адсорбата по поверхности ленты.

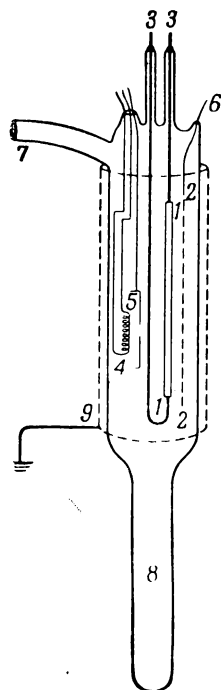


Рис. 20. Измерение работы выхода фотоэлектрическим методом.

Метод контактных потенциалов

При соприкосновении двух металлов с одинаковой температурой в вакууме исходная концентрация электронов

вблизи одного из металлов определяется эмиссией с единицы поверхности

$$i_1 = AT^2 e^{-\chi_1/kT}, \quad (2.9)$$

которая отличается от концентрации электронов вблизи другого металла

$$i_2 = AT^2 e^{-\chi_2/kT}. \quad (2.10)$$

Равновесие достигается за счет силы, направляющей электроны с одного металла на другой в точке соприкосновения. Этой силой является контактная разность потенциалов. Если $i_1 > i_2$, то потенциал V_1 вблизи первого металла больше потенциала V_2 вблизи второго металла. Поэтому у контакта существует разность потенциалов

$$V_1 - V_2 = \Delta V, \quad (2.11)$$

равная, как можно показать, $(\chi_1 - \chi_2)/e$, где e — заряд электрона.

При изучении адсорбции сначала измеряют контактную разность потенциалов ΔV_1 между электродом и чистой поверхностью адсорбента, а затем разность потенциалов ΔV_2 между этим же электродом и заполненной или частично заполненной поверхностью адсорбента.

Тогда

$$e(\Delta V_1 - \Delta V_2) = \chi_1 - \chi_2, \quad (2.12)$$

где χ_1 — работа выхода для чистой поверхности, а χ_2 — работа выхода для покрытой поверхности.

Метод измерения контактных потенциалов, первоначально описанный Лэнгмюром и Кингдоном [46] и впоследствии измененный Босворсом [47], хотя он несколько и неточен, может быть легко приспособлен для адсорбционных исследований. В этом методе используется изображенная на рис. 21 трубка с двумя скрещивающимися нитями с зазором 2—3 мм между ними в точке их сближения. Одна из них служит адсорбентом, другая — источником термоионной эмиссии. Нити можно нагревать независимо друг от друга, а при помощи добавочной цепи можно изменять наложенные между ними обычно низкие потенциалы, а также и получаемый термоионный ток до значений, которые можно измерить. Трубку присоединяют к насосам и источнику адсорбата.

Обе нити накаливают, затем адсорбент охлаждают, а источник эмиссии настраивают на нормальную температуру. Затем производят отсчеты термоионного тока при различных наложенных поляризациях. Поскольку эти поляризации малы, ток лимитируется разностью потенциалов, а не эмиссией. Разность потенциалов составляется из наложенной поляризации E и контактной разности потенциалов

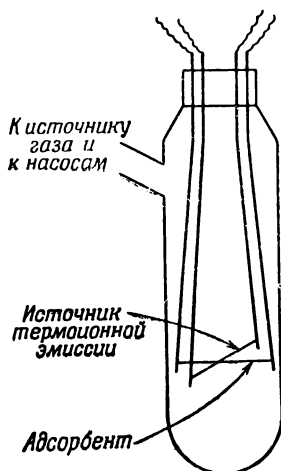


Рис. 21. Измерение работы выхода методом разности контактных потенциалов.

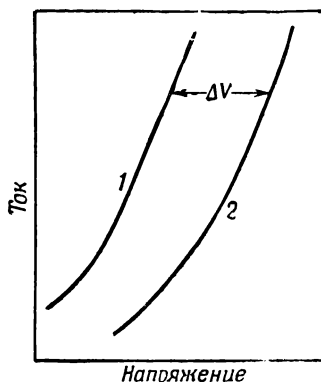


Рис. 22. Кривые зависимости силы тока от напряжения для чистой поверхности и для поверхности, покрытой электроотрицательным слоем.

1 — кривая для чистой поверхности;
2 — кривая для поверхности, покрытой электроотрицательным слоем.

ΔV_1 между адсорбентом и источником эмиссии. Поэтому, если адсорбент покрыт газом и снята кривая зависимости i от E , то она оказывается похожей на первую кривую для чистой поверхности (рис. 22), но смещенной вдоль оси абсцисс на величину ΔV , где

$$\epsilon \Delta V = \epsilon (\Delta V_1 - \Delta V_2) = \chi_1 - \chi_2, \quad (2.13)$$

причем χ_1 и χ_2 имеют те же самые значения, что и в уравнении (2.12).

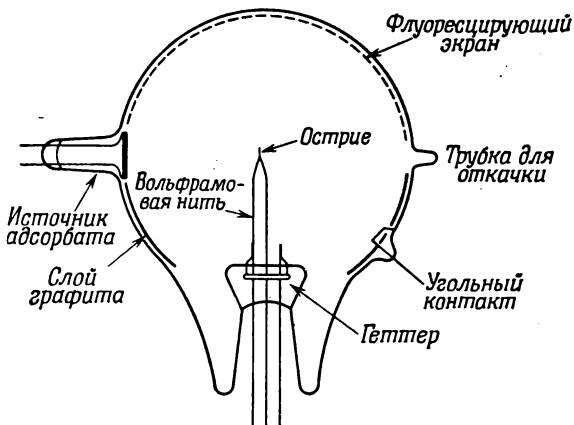
Этот метод можно применять для исследования некоторых свойств адсорбированных слоев, например для изучения

десорбции в случае нагревания адсорбента до различных температур по последующему смещению кривых зависимости i от E .

Другие методы измерения контактной разности потенциалов описаны Отлеем [15] и Миньоле [48], но этими методами нельзя изучать адсорбцию так подробно, как методом Босворса.

Качественные измерения работы выхода

Качественно работу выхода можно измерить по эмиссии электронов, направляемых с адсорбента на флуоресцирующий экран. Поскольку электроны движутся прямолинейно от поверхности к экрану, картина флуоресценции является



Р и с. 23. Электронный микроскоп — проектор.

как бы увеличенным изображением эмиттирующей поверхности адсорбента. Интенсивность флуоресценции в данной точке зависит от числа падающих электронов и поэтому является качественной мерой работы выхода у соответствующей точки поверхности адсорбента.

Этот метод весьма полезен для изучения скорости распространения или испарения электроположительных слоев на металлах. В этом методе пользуются приборами двух типов. В одном из них [49] вдоль оси внутренней цилиндрической поверхности стеклянной трубки, покрытой

флюоресцирующим веществом, натянута нить, служащая адсорбентом. Термоионная эмиссия при этом возникает в результате нагревания нити. В другом случае [50] используются сферическим экраном и адсорбентом в виде небольшого металлического острия, помещенного на вольфрамовой нити в центре сферы (рис. 23). Острие очищают нагреванием нити. Эмиссия возникает при наложении между острием и экраном потенциала в несколько тысяч вольт. Потенциал у поверхности острия тогда равняется приложенному потенциалу, умноженному на отношение радиуса сферы к радиусу острия, и он достаточно высок для возникновения эмиссии при комнатных температурах.

ИЗМЕРЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ АККОМАДАЦИИ

Если молекула газа при температуре T_1 ударяется о поверхность, находящуюся при температуре T_2 , в общем случае обмен энергии осуществляется до тех пор, пока молекула не покинет поверхность. Поэтому после удаления с поверхности молекула имеет температуру T'_2 , промежуточную между T_1 и T_2 . Коэффициент аккомодации α , служащий мерой обмена энергии, определяется отношением

$$\alpha = \frac{T'_2 - T_1}{T_2 - T_1}. \quad (2.14)$$

Двум крайним случаям, когда не происходит никакого обмена энергией ($T'_2 = T_1$) или имеется полное равновесие ($T'_2 = T_2$), соответствуют $\alpha = 0$ или $\alpha = 1$. Если T_1 и T_2 не сильно различаются, α в первом приближении не зависит от $(T_2 - T_1)$, но зависит от абсолютного значения T_2 .

По теории [51] в случае молекул одноатомного газа, соударяющихся с чистым металлом, на котором газ не адсорбируется, α должна составлять около 0,05, если T_1 и T_2 близки к комнатной температуре. Более ранние измерения давали, однако, значения около 0,3. Робертс [16] объясняет расхождение влиянием загрязнения поверхности. Так, в случае вольфрамовой нити, очищенной от загрязнений путем накаливания, коэффициент аккомодации неона упал от 0,3 примерно до 0,06. Следовательно, α зависит от состояния

поверхности, и измерение изменения α можно использовать для адсорбционного исследования.

Этот метод применяли только для металлов. Кроме того, он применим исключительно для необратимой хемосорбции, потому что α определяется по измерению количества тепла, отводимого с адсорбента инертным газом под небольшим давлением, и метод становится непригодным при заметном давлении второго газа.

Методика опыта заключается в следующем [16]. Нить диаметром d помещают в цилиндрический стеклянный сосуд вдоль оси. Температура нити T_2 поддерживается при помощи электрического тока, причем она несколько выше температуры сосуда T_1 . При малом давлении, достаточно низком для того, чтобы длина свободного пробега молекул была значительно больше d , вводят определенное количество неона. Можно показать, что потеря тепла проволокой за счет проводимости газа (в калориях на квадратный сантиметр в секунду)

$$q^* = 1,74 \cdot 10^{-4} \frac{\alpha p}{\sqrt{MT_1}} (T_2 - T_1), \quad (2.15)$$

где M — молекулярный вес, а p измеряется в динах на квадратный сантиметр. Это уравнение позволяет определить α , поскольку все величины в нем, кроме α , известны.

Прибор, примененный Робертсом, представлен на рис. 24. Вольфрамовая нить диаметром 0,06 мм и длиной около 18 см находится в трубке 1, в которой непрерывно циркулирует неон при давлении примерно 0,1 мм рт. ст. Следы кислорода удаляются в ловушках 2 с углем, охлаждаемых жидким воздухом; еще одна ловушка находится между трубкой 1 и манометром Мак-Леода. После накаливания и охлаждения нить подключают к мосту Уитстона, ток в котором достаточен, чтобы температуру нити T_2 поднять на 20° выше температуры (T_1) масляной бани, в которую опущена трубка 1. T_2 определяется по сопротивлению нити. В этих условиях основная потеря тепла происходит за счет проводимости газа; радиация и потери через контакты незначительны. Зная величину подводимого к нити тепла q^* , можно рассчитать коэффициент аккомодации. После дозирования небольшого количества адсорбата измеряют соответствующее изменение в коэффициенте аккомодации.

Главное достоинство метода заключается в том, что он позволяет исследовать скорости адсорбции и десорбции. Первоначально эти скорости определяли качественно, но впоследствии Моррисону и Робертсу [17] удалось путем наблюдения изменения α во времени измерить абсолютную

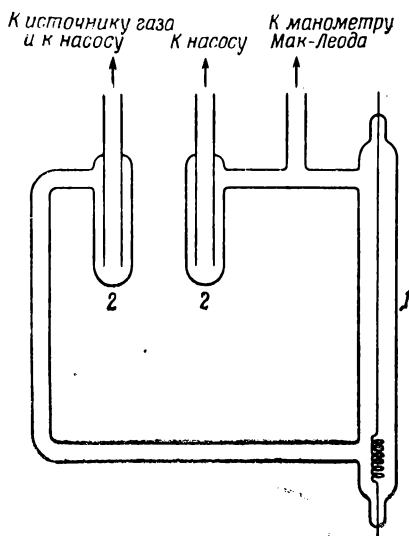
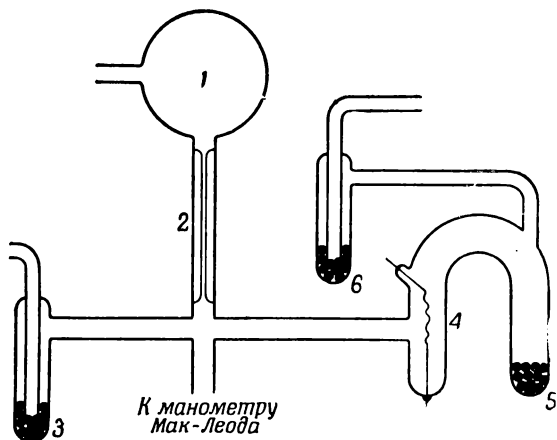


Рис. 24. Измерение коэффициентов аккомодации.

скорость быстрой необратимой хемосорбции кислорода на вольфраме.

Успех этих весьма тонких опытов зависит от возможности поддерживать низкое, но постоянное давление кислорода у поверхности нити. Моррисон и Робертс проводили измерения в интервале давлений $2 \cdot 10^{-9}$ — $5 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст. При более высоких давлениях скорость адсорбции слишком велика. Если давление у поверхности непостоянно, наблюдаемая скорость определяется также и диффузией газа к поверхности нити. Прибор, обеспечивающий необходимые условия, показан на рис. 25. В определенный момент после накаливания нити измеренное количество кислорода вводят в сосуд 1. Этот кислород диффундирует через длинный

узкий капилляр 2 и у нижнего его конца разделяется на три потока. Первый поток направляется к манометру Мак-Леода, и, как только устанавливается стационарное состояние, поток прекращается. Второй поток проходит через охлаждаемую ловушку 3 с углем, где он и адсорбируется. Третий поток проходит мимо нити 4, где он частично адсорбируется, к ловушке 5 и незначительная его часть к ловушке 6. Обе эти ловушки 5 и 6 содержат уголь и погружены в жидкий воздух. В этих условиях создается постоянное



Р и с. 25. Измерение скоростей адсорбции через коэффициенты аккомодации.

давление кислорода у поверхности нити. Величину этого давления определяют по известному давлению в сосуде 1 путем расчета скоростей потоков газа в различных частях системы.

Изменение коэффициента аккомодации можно принять без большой погрешности пропорциональным адсорбированному количеству. Однако необходимо отметить, что неправильная конструкция реакционной трубки может привести к неверным результатам [52, 53].

В методе Лэнгмюра и Блоджетта [54], являющимся видоизменением метода Робертса, измеряют изменения коэффициента аккомодации газов, которые сами и адсорбируются. Этот метод, однако, менее эффективен, чем метод Робертса.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Для изучения хемосорбции можно использовать данные по наблюдению изменения электропроводности двух типов.

В случае металлов измеряют изменение проводимости в местах контакта между кристаллами. Поскольку адсорбционные силы ухудшают контакты, образуя непроводящий слой между кристаллами, сопротивление такого адсорбента при адсорбции повышается. Для окислов изменение сопротивления обусловлено изменением электронной структуры кристалла вследствие образования химических связей на его поверхности. В одних случаях адсорбция вызывает увеличение, а в других — уменьшение сопротивления.

Для металлов можно использовать два метода измерения электропроводности. В первом методе — Туига [55] металл наносится на стеклянную вату, и такая „подушка“ ваты сжимается между двумя электродами до определенного давления. Затем измеряют изменение сопротивления между электродами. Еще лучший метод предложен Вентом [56]. Две пересекающиеся нити контактируют при определенном давлении и измеряют сопротивление контакта. Как во время накаливания, так и в процессе адсорбции нити можно разъединять и вновь соединять при одном и том же давлении. Изменение сопротивления можно интерпретировать как увеличение расстояния между нитями, т. е. в единицах эффективной толщины адсорбированного слоя. Этот метод можно приспособить для измерения скорости адсорбции.

Измерение электропроводности полупроводниковой пленки окиси олова описано Греем [57]. Прибор состоит из стеклянной трубки с двумя впаянными внутрь платиновыми электродами и приспособления для осаждения между электродами однородной пленки металла, окисел которого изучается. Толщину металлической пленки (обычно порядка 1200—2000 Å) контролируют измерением сопротивления между электродами при испарении. Затем металл окисляют; окисленную пленку обезгаживают и об адсорбции судят по изменению сопротивления пленки.

ДРУГИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В меньшей степени используются некоторые другие методы эксперимента.

Диффракция электронов

В отличие от рентгеновских лучей электронные волны обладают более значительной диффракцией кристаллами и, следовательно, дают спектры только самых верхних слоев, а поэтому диффракция электронов вполне пригодна для изучения кристаллической поверхности и адсорбированных слоев [58, 59]. Метод применялся редко, но он весьма ценен, поскольку является единственным методом для непосредственных определений природы и расположения хемосорбированных радикалов.

Магнитная восприимчивость

Измерение изменения магнитной восприимчивости проводится в двух направлениях. Селвуд и Моррис [60] наблюдали, что магнитная восприимчивость катализатора иногда изменяется при хемосорбции. Подобные результаты, полученные Дайклом, Мэкстедом и Или [61], были использованы ими для объяснения природы поверхностной связи. Адсорбентом в обоих случаях служил мелкий порошок.

Селвуд и его сотрудники [62] показали также, что изучение магнитной восприимчивости парамагнитных окисных катализаторов, нанесенных на диамагнитную основу, позволяет выяснить природу и степень дисперсности парамагнитных веществ.

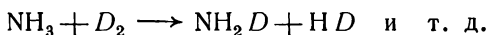
МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Характерной особенностью каталитических реакций является их кинетика и продукты превращения.

Кинетику можно изучать либо в проточной, либо в замкнутой системе. В первом случае непрерывную циркуляцию реагирующих веществ над катализатором осуществляют при помощи насоса [19, 63]; в замкнутой системе движение реагирующих веществ к поверхности происходит лишь за счет диффузии и конвекции. Проточные системы требуют более сложной аппаратуры, но их применение устраняет возможность искажения собственно скорости реакции за счет замедленного движения реагирующих веществ к поверхности.

Реакцию можно проследить различными способами. Если реакция сопровождается изменением давления и протекает по одному единственному направлению, достаточно измерять изменение давления. Так, при разложении аммиака на водород и азот это можно проследить по росту давления [64]. В других случаях реакция может протекать одновременно по двум или нескольким направлениям или же может не происходить никакого изменения давления; тогда должны быть применены более совершенные методы.

Часто пользуются химическим анализом [65], который, однако, трудно применить к такому имеющему большое значение и широко изучаемому классу реакций, как реакции изотопного обмена. Если обмениваются водород и дейтерий, теплопроводность „водорода“ можно измерить при помощи манометра Пирани [66]. Так, при исследовании обмена дейтерия с аммиаком



аммиак может быть выморожен, а теплопроводность „водорода“ измерена. На основании этого можно рассчитать общую степень обмена.

Для изучения реакции дейтрообмена пользуются также методом инфракрасных спектров [67] и микроволновыми методами [68].

Наиболее эффективным прибором для анализа является масс-спектрометр [69, 70], при помощи которого можно достаточно легко анализировать смеси продуктов реакций, а также получать более подробные сведения для изотопных реакций, чем каким-либо другим методом. Например при обмене дейтерия с аммиаком могут образоваться все продукты обмена: NH_2D , NH_2D_2 , ND_3 , причем масс-спектрометр дает количества каждого продукта в смеси.

Соединив тонким капилляром каталитическую установку с ионизационной камерой спектрометра, можно производить анализ непрерывно без нарушения реагирующей смеси [70]. Каждое отдельное определение дает состав смеси за некоторый отрезок времени до анализа; запаздывание по времени обусловлено диффузией газа по капилляру и может быть легко измерено калибровочными опытами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beebe R. A., Dowden D. A., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2912 (1938).
2. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., Proc. Roy. Soc., **A197**, 294 (1949).
3. Bosworth R. C. L., Trans. Faraday Soc., **35**, 397 (1939).
4. Eggleston A. E. J., Tompkins F. C., Trans. Faraday Soc., **48**, 738 (1952).
5. Langmuir I., J. Amer. Chem. Soc., **38**, 2221 (1916).
6. Langmuir I., J. Chem. Soc., **1940**, 511.
7. Garner W. E., Veal F. J., J. Chem. Soc., **1935**, 1487.
8. Bull H. I., Hall M. H., Garner W. E., J. Chem. Soc., **1931**, 837.
9. Kummer J. T., Emmett P. H., J. Phys. Chem., **55**, 337 (1951).
10. Taylor H. S., Disc. Faraday Soc., **8**, 9 (1950).
11. Barrer R. M., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A149**, 231 (1935).
12. Frankenburg W. G., J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1827 (1944).
13. Couper A., Eley D. D., Disc. Faraday Soc., **8**, 172 (1950).
14. Farkas A., Farkas L., Trans. Faraday Soc., **31**, 821 (1935).
15. Oatley C. W., Proc. Physic. Soc., **51**, 318 (1939).
16. Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A152**, 445 (1935).
17. Morrison J. L., Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A173**, 1 (1939).
18. Farkas A., Trans. Faraday Soc., **32**, 416 (1936).
19. Beeck O., Smith A. E., Wheeler A., Proc. Roy. Soc., **A177**, 62 (1940).
20. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A218**, 566 (1953).
21. Beeck O., Ritchie A. W., Disc. Faraday Soc., **8**, 159 (1950).
22. Porter A. S., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 544 (1953).
23. Allen J. A., Mitchell J. W., Disc. Faraday Soc., **8**, 309 (1950).
24. Davis R. T., J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1395 (1946).
25. Knudsen M., Ann. Physik., **31**, 205 (1910).
26. Porter A. S., Disc. Faraday Soc., **8**, 358 (1950).
27. Rideal E. K., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A205**, 409 (1951).
28. Becker J. A., Hartman C. D., J. Phys. Chem., **57**, 153 (1953).
29. Rhodin T. J., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4343 (1950).
30. McBain J. W., Bakr A. M., J. Amer. Chem. Soc., **48**, 690 (1926).
31. McBain J. W., Tanner H. G., Proc. Roy. Soc., **A125**, 579 (1929).
32. Gulbransen E. A., Rev. Sci. Inst., **15**, 201 (1944).
33. Barrett H. M., Birnie A. W., Cohen M., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2839 (1940).
34. Dewar J., Proc. Roy. Soc., **A74**, 122 (1904).
35. Favre P. A., Ann. Chim. Phys., (5), **1**, 209 (1874).
36. Marshall M. J., Bramston-Cook H. E., J. Amer. Chem. Soc., **51**, 2019 (1929).

37. Sachse H., Z. physik. Chem., **A143**, 94 (1929).
38. Gregg S. J., J. Chem. Soc., **1927**, 1494.
39. Garner W. E., Veal F. J., J. Chem. Soc., **1935**, 1436.
40. Beebe R. A., Biscoe J., Smith N. P., Wendell C. B., J. Amer. Chem. Soc., **69**, 96 (1947).
41. Beeck O., Cole W. A., Wheeler A., Disc. Faraday Soc., **8**, 314 (1950).
42. Wahba M., Kemball C., Trans. Faraday Soc., **49**, 1351 (1953).
43. Reimann A. L., Thermionic Emission, London, 1934.
44. Brattain W. H., Becker J. A., Phys. Rev., **43**, 428 (1933).
45. Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **A150**, 58 (1935).
46. Langmuir I., Kingdon K. H., Phys. Rev., **34**, 129 (1929).
47. Bosworth R. C. L., Proc. Camb. Phil. Soc., **33**, 394 (1937).
48. Mignolet J. C. P., Disc. Faraday Soc., **8**, 326 (1950).
49. Benjamin M., Jenkins R. O., Phil. Mag., **26**, 1049 (1938).
50. Benjamin M., Jenkins R. O., Proc. Roy. Soc., **A180**, 225 (1942).
51. Jackson J. M., Proc. Camb. Phil. Soc., **28**, 136 (1932).
52. Bremner J. G. M., Proc. Roy. Soc., **A201**, 305 (1950).
53. Eggleton A. E. J., Tompkins F. C., Disc. Faraday Soc., **8**, 92 (1950).
54. Langmuir I., Blodgett K. B., Phys. Rev., **40**, 78 (1932).
55. Twigg G. H., Trans. Faraday Soc., **42**, 657 (1946).
56. Went J. J., Physica, **8**, 233 (1941).
57. Gray T. J., Proc. Roy. Soc., **A197**, 314 (1949).
58. Davisson C. J., Germer L. H., Phys. Rev., **30**, 705 (1927).
59. Rupp E., Z. Elektrochem., **35**, 586 (1929).
60. Selwood P. W., Morris H., J. Amer. Chem. Soc., **65**, 2245 (1943).
61. Dilke M. H., Maxted E. B., Eley D. D., Nature., **161**, 804 (1948).
62. Селвуд П., Катализ, Вопросы теории и методы исследования, Издательство, 1955, стр. 391.
63. Schwab G. M., Trans. Faraday Soc., **42**, 689 (1946).
64. Hinshelwood C. N., Burk R. E., J. Chem. Soc., **127**, 1105 (1925).
65. Sheridan J., J. Chem. Soc., **1944**, 373.
66. Farkas A., Orthohydrogen, Parahydrogen and Heavy Hydrogen, Cambridge, 1935.
67. Bond G. C., Sheridan J., Whiffen D. H., Trans. Faraday Soc. **48**, 715 (1952).
68. Weber J., Laidler K. L., J. Chem. Phys., **19**, 1089 (1951).
69. Gould A. J., Bleakney W., Taylor H. S., J. Chem. Phys., **2**, 362 (1934).
70. Kemball C., Proc. Roy. Soc., **A207**, 539 (1951).

Г л а в а 3

СКОРОСТИ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ. I. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СКОРОСТИ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ

Если молекулы газа, обладающие необходимой энергией активации E , сталкиваются с доступными для хемосорбции поверхностными центрами, то вероятность, что такие столкновения приводят к адсорбции, называется коэффициентом конденсации и обозначается буквой σ .

Поэтому на скорость адсорбции влияют четыре фактора: число столкновений молекул с поверхностью (равное $p/\sqrt{2\pi m kT}$, где m — масса молекулы газа, а p — давление); коэффициент конденсации σ ; энергия активации E и вероятность столкновения молекул газа с достаточно активными центрами. Поскольку эта вероятность обычно зависит от степени заполнения поверхности θ , ее обозначают $f(\theta)$.

Поэтому скорость хемосорбции

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m kT}} f(\theta) e^{-E/RT}. \quad (3.1)$$

Подобным же образом скорость десорбции зависит от трех величин: от числа центров $f'(\theta)$, с которых возможна десорбция, от энергии активации десорбции E' и от константы скорости K . Таким образом, скорость десорбции

$$u' = K f'(\theta) e^{-E'/RT}. \quad (3.2)$$

Как показано на рис. 4 (стр. 19), E' равна сумме энергии активации E и теплоты адсорбции q .

Однако, если E , E' и K и σ изменяются с изменением θ , уравнения (3.1) и (3.2) принимают иной вид, что может произойти по двум причинам:

1. Изменение может вызываться проявлением сил отталкивания в слое, поскольку они сильно зависят от межатомного расстояния и, следовательно, от θ . При этом поверхность можно считать однородной. Таким образом, во время

адсорбции при данном θ все доступные центры будут иметь одинаковые значения E и σ , а при десорбции для всех доступных центров будут одинаковы K и E' .

Величины скоростей получаются подстановкой в уравнения (3.1) и (3.2) функциональной зависимости E , E' , K и σ от θ . Например, полагая $K = K(\theta)$ и $E' = E'(\theta)$ для скорости десорбции, получаем выражение

$$u' = K(\theta) f'(\theta) e^{-E'(\theta)/RT}. \quad (3.3)$$

2. Чаше E , E' , K и σ изменяются, вероятно, вследствие неоднородности поверхности. При этом адсорбционные свойства изменяются от центра к центру, и каждый центр обладает различными значениями этих четырех параметров. В этом случае необходимо разбить всю поверхность на ряд малых однородных элементов $d\chi$, каждый из которых содержит n_χ центров типа χ и подчиняется уравнениям (3.1) и (3.2). Выражения скорости адсорбции и десорбции получают интегрированием по всем элементам поверхности:

$$u = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \int n_\chi \sigma_\chi f(\theta_\chi) e^{-E_\chi/RT} d\chi, \quad (3.4)$$

$$u' = \int n_\chi K_\chi f'(\theta_\chi) e^{-E_\chi/RT} d\chi. \quad (3.5)$$

Если известна функция распределения n_χ , эти уравнения можно решить. Обычно эта функция неизвестна. Однако, если для неактивированной хемосорбции ($E_\chi \rightarrow 0$) допустить, что σ_χ незначительно изменяется от центра к центру, для чего существует как опытное, так и теоретическое основание, уравнение (3.4) сводится к

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi mkT}} f(\theta), \quad (3.6)$$

где θ — относится ко всей поверхности. Поскольку хемосорбция часто бывает неактивированной, это уравнение имеет известное значение.

Из перечисленных выше факторов, определяющих скорости адсорбции и десорбции, энергия активации является, вероятно, самым важным: ей и посвящена настоящая глава,

ТЕОРИЯ АКТИВИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ

В ранних исследованиях по адсорбции пользовались порошками. Результаты показали, что многие твердые тела, по-видимому, при различных температурах адсорбируют один и тот же газ различным образом. К этому заключению приводят следующие два доказательства. Во-первых, величина теплоты адсорбции часто значительно изменяется с температурой. Например, по Дьюару [1], теплота адсорбции кислорода на угле при температурах жидкого воздуха составляет 3750 кал/моль , по данным же других исследователей [2,3], она при 0° составляет приблизительно $80\,000 \text{ кал/моль}$. Другое доказательство возникает при изучении изобар адсорбции. Если происходит адсорбция только одного типа, то величина адсорбции при постоянном давлении непрерывно падает с ростом температуры; если же происходит адсорбция двух или более типов в различных температурных интервалах, величина адсорбции может увеличиваться с ростом температуры, и в этом случае на изобаре наблюдаются максимумы и минимумы. Типичный пример показан на рис. 5 (стр. 21). Такие изобары наблюдаются почти всегда при изучении адсорбции на порошках и фольге. Первые опубликованные работы относятся к случаям адсорбции кислорода и окиси углерода на платиновой фольге [4].

Вышеуказанные явления объясняются тем, что низкотемпературная адсорбция, ограниченная температурами вблизи точки кипения данного газа и связанная с небольшими изменениями теплоты, является обратимой физической адсорбцией, в то время как высокотемпературная адсорбция с высокими теплотами является хемосорбцией. Впервые это объяснение высказано Лэнгмюром [4], а впоследствии в более ясной форме Тейлором [5]. В частности, именно Тейлор подчеркнул, что, поскольку хемосорбция в измеримой степени протекает только выше определенной минимальной температуры, она должна включать заметную энергию активации. По этой причине Тейлор говорил не о „хемосорбции“, а об „активированной адсорбции“.

Теория Тейлора нашла известное подтверждение в работе Леннард-Джонса [6]. На рис. 26 представлен общий вид зависимости между потенциальной энергией молекулы АВ

и расстоянием ее от поверхности, на которой она физически адсорбируется (кривая 1) или хемосорбируется в виде радикалов А и В (кривая 2). Из сопоставления этих кривых можно видеть, что теплота хемосорбции q_c больше теплоты физической адсорбции q_p и что при хемосорбции молекула подходит к поверхности ближе, чем при физической адсорбции. По мере того как молекула приближается к поверхности, она испытывает вначале влияние физических сил

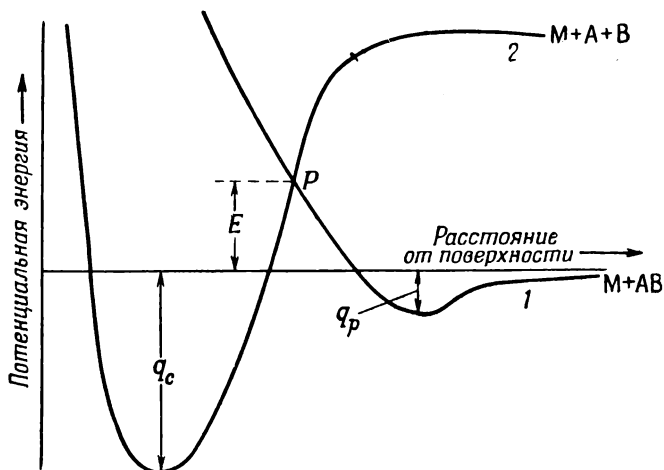


Рис. 26. Изменения потенциальной энергии при физической адсорбции и хемосорбции.

притяжения, которые действуют на больших расстояниях, чем силы химической связи, и, таким образом, изменение энергии молекулы следует кривой 1. Может ли молекула хемосорбироваться и будет ли дальнейшее изменение ее энергии происходить по кривой 2, решается способностью молекулы достичь точки P , в которой возможен переход. Для этого молекула должна обладать энергией, большей, чем E .

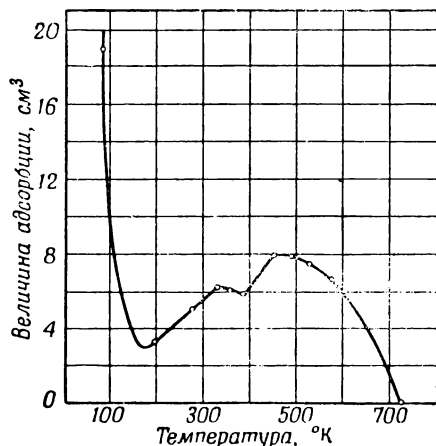
Теория активированной хемосорбции разработана главным образом Тейлором и его сотрудниками, стремившимися показать, что изобарам адсорбции присущи минимумы и максимумы, причем высокотемпературной адсорбции свойственны энергия активации и теплота, значительно превы-

шающая теплоту физической адсорбции. В качестве примера можно рассмотреть работу Тейлора и Вильямсона [7] по адсорбции на различных окислах марганца. При 0° на чистой окиси марганца водород не адсорбируется, но при 184° и выше наблюдается медленное активированное поглощение газа. Энергии активации повышаются с ростом адсорбированного количества от $12\,400$ кал/моль для начальной величины адсорбции до $20\,800$ кал/моль для наибольших величин адсорбции. Теплоты адсорбции водорода на смеси окислов марганца и хрома рассчитаны по уравнению Клаузиуса — Клапейрона. При температурах жидкого азота теплота адсорбции составляет 1900 кал/моль, и адсорбция, следовательно, носит физический характер, в то время как из изотерм, определенных между 305 и 440° , вычислены теплоты, равные $19\,000$ кал/моль, что указывает на хемосорбцию. Хемосорбция окиси углерода на этих окислах также активирована.

Совершенно аналогичные результаты получены для ряда газов на различных порошках [8], и различие между адсорбентами является скорее количественным, чем качественным. Активированную адсорбцию водорода изучали на меди, никеле, железе и вольфраме, кислорода — на серебре и золоте, окиси углерода — на палладии, железе и меди, азота — на железе и вольфраме и углеводородов — на многих металлах. Отмечена активированная адсорбция некоторых веществ на следующих окислах: водорода на ZnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_5 и на многих смешанных окислах, окиси углерода на смеси окислов цинка и молибдена и на смеси окислов марганца и хрома, воды на окиси алюминия и этилена на Cr_2O_3 . Для большинства этих систем измерены теплоты адсорбции и энергии активации.

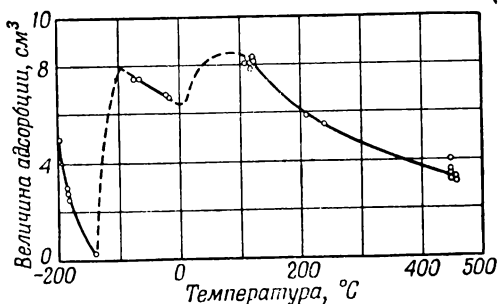
Изобары адсорбции водорода на ZnO и некоторых железных катализаторах, как показано на рис. 27 и 28, имеют два минимума и два максимума. Это показывает, что на этих поверхностях действуют два различных механизма активированной хемосорбции, которые при каталитических реакциях проявляются по-разному [9,10]. В случае окиси цинка [9] энергия активации хемосорбции лежит в пределах от 3 до 6 ккал/моль для адсорбции между 0 и 110° и в пределах от 8 до 15 ккал/моль для адсорбции выше 180° .

Еще в 1932 г. теория активированной адсорбции была подвергнута критике с двух позиций. Первое сомнение



Р и с. 27. Изобара адсорбции водорода на окиси цинка при давлении 760 мм рт. ст.

в правильности этой теории возникло в связи с работой Уорда по адсорбции водорода на меди [11]. В этой работе



Р и с. 28. Изобара адсорбции водорода на порошке железа при 760 мм рт. ст.

наблюдалась весьма быстрая адсорбция при 0° с последующим медленным поглощением. Теплота такой быстрой адсорбции составляла 10 000 кал/моль, и, следовательно, здесь

происходила хемосорбция; скорость адсорбции указывала на чрезвычайно низкую энергию активации.

Найдено, что скорость медленного поглощения пропорциональна корню квадратному из времени; это соотношение Уорд считал характерным для процессов диффузии или растворения. Так, при помощи уравнения диффузии показано, что при очень малой концентрации растворенного газа в центре зерна скорость растворения

$$\frac{\partial S}{\partial t} = aC_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}, \quad (3.7)$$

где a — площадь сечения, через которое осуществляется диффузия, C_0 — поверхностная концентрация водорода и D — коэффициент диффузии.

Полное количество газа, появившееся в растворе за время t , т. е.

$$S = 2aC_0 \sqrt{Dt/\pi}. \quad (3.8)$$

Это количество и определялось в опыте.

Таким образом, медленный процесс может в некоторых случаях соответствовать абсорбции, а не адсорбции, и собственно хемосорбция может происходить чрезвычайно быстро при весьма умеренных температурах.

С другой стороны, точка зрения Тейлора была подвергнута критике Оллмандом и Чаплином [12], предположившими, что существовавшая тогда обычная методика очистки порошков (применение обезгаживания и восстановления при 500°) не является удовлетворительной. Поэтому поверхности могли быть загрязнены кислородом, а замедленные процессы в случае водорода, окиси углерода и углеводородов могли быть обусловлены реакциями с попавшими до опыта загрязнениями и вытеснением их. Оллманд и Чаплин действительно показали, что в случае медленной „адсорбции“ различных углеводородов на угле в газовой фазе обнаружены вытесненные с поверхности окислы углерода.

Современные исследования хемосорбции возникли в связи с критикой старых работ с этих двух точек зрения. Большинство из них проведено на чистых металлических нитях и сублимированных пленках. Помимо того, что эти нити и пленки обладают чистыми поверхностями, они, по-видимому, не растворяют газ в больших количествах. Полученные для них результаты рассматриваются в следующих двух разделах.

СКОРОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ НА ЧИСТЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НИТЯХ

Первые измерения скоростей хемосорбции газов на несомненно чистых металлических поверхностях принадлежат Робертсу [13], который применил в качестве адсорбента прокаленную вольфрамовую нить и исследовал адсорбцию водорода, кислорода и азота объемным методом, измерением теплоты адсорбции и изменения коэффициента аккомодации неона.

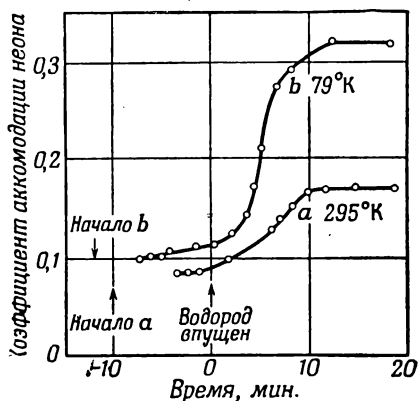


Рис. 29. Адсорбция водорода на вольфрамовой нити.

В предшествующих исследованиях найдено, что хемосорбция водорода и азота на вольфрамовых порошках, обезгаженных и восстановленных при 750° , является сильно активированной [14, 15]. На изобаре водорода обнаружены минимум при 75° и максимум при 150° , в то время как для азота адсорбция при 0° вообще не протекает, а при 100° очень мала.

Результаты опытов, полученные для нитей, сильно различаются. Если небольшая порция водорода, достаточная для заполнения установки до давления $4 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., подводится к нити при комнатной температуре или температуре жидкого воздуха, коэффициент аккомодации быстро возрастает, как показано на рис. 29, и достигает постоянного

значения за несколько минут. После этого не наблюдается никакого изменения, следовательно, замедленная адсорбция отсутствует. Кроме того, при повышении равновесного давления водорода с $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. не происходит дальнейшего изменения коэффициента аккомодации, что указывает на насыщение адсорбированного слоя при этих столь низких давлениях.

Чтобы выяснить, имеет ли быстро протекающая адсорбция химическую или физическую природу, добавляли небольшие определенные порции водорода и измеряли теплоту адсорбции для каждой порции. Добавление продолжали до тех пор, пока остаточное давление не становилось соответствующим заполнению слоя. Этот метод иллюстрируется табл. 2.

Поскольку верхний предел теплоты физической адсорбции водорода составляет приблизительно 2000 кал/моль, данные табл. 2 указывают на химический характер быстрой адсорбции.

Таблица 2

АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ВОЛЬФРАМОВОЙ НИТИ

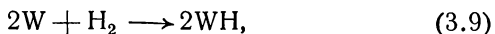
Опыт	Порция введенного водорода	Количество адсорбированных молекул водорода $\times 10^{-14}$	Теплота адсорбции, ккал/моль
I ^a	1-я	1,19	34,2
	2-я	1,18	28,5
	3-я	1,17	20,3
	4-я	0,84	17,5
Порция 4-я дала остаточное давление			
II ^b	1-я	0,99	---
	2-я	0,98	34,2
	3-я	0,97	31,1
	4-я	0,96	25,3
	5-я	0,51	22,7

Порция 5-я дала остаточное давление

^a Количество адсорбированных молекул в опыте I $4,38 \cdot 10^{14}$.

^b Количество адсорбированных молекул в опыте II $4,41 \cdot 10^{14}$.

Важное значение имеет также величина объема хемосорбированного газа. Работа Джонсона [16] показала, что на поверхности вольфрамовых нитей, подвергнутых старению, преобладают плоскости (110) и (100). Число атомов на квадратный сантиметр в этих плоскостях соответственно равно $14,24 \cdot 10^{14}$ и $10,07 \cdot 10^{14}$; в среднем это составляет $12,15 \cdot 10^{14}$. Кажущаяся величина поверхности нити, примененной Робертсом, составляла $0,55 \text{ см}^2$; выведенный Тейлором и Лэнгмюром [17] из опытов по адсорбции цезия фактор шероховатости для подвергнутой старению вольфрамовой нити равен 1,4. Поэтому число атомов на поверхности нити в опыте Робертса составляло $1,4 \cdot 0,55 \cdot 12,15 \cdot 10^{14}$, или $9,3 \cdot 10^{14}$. Число адсорбированных атомов водорода для ряда опытов в среднем составляло $8,6 \cdot 10^{14}$. Объем хемосорбированного водорода, следовательно, соответствовал примерно соотношению 1 атом водорода на 1 поверхностный атом вольфрама, т. е. уравнению



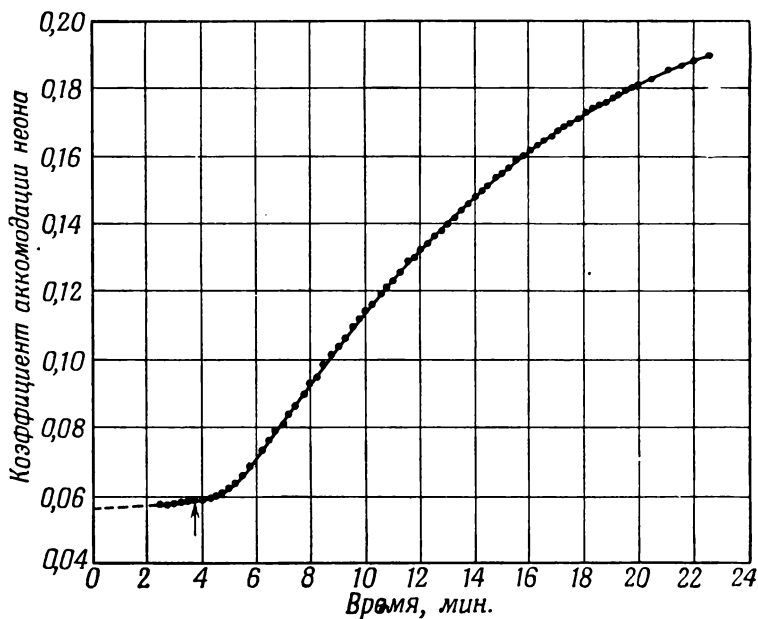
где W — атом на поверхности.

Поскольку один поверхностный атом может хемосорбировать не более одного атома водорода, быстрая хемосорбция охватывает почти всю или даже всю поверхность.

Подобные результаты получены и для кислорода. При комнатной температуре около $4,9 \cdot 10^{14}$ молекул адсорбировалось на той же самой нити с большой скоростью, причем начальная теплота адсорбции составляла от 155 000 до 112 000 *кал/моль*. Такое высокое значение теплоты опять указывает на хемосорбцию, а на основании величины адсорбции можно предположить, что на большей части поверхности действует механизм $2W + O_2 \longrightarrow 2WO$. Азот при комнатных температурах хемосорбировался также с большой скоростью [18].

Впоследствии Моррисону и Робертсу [19] удалось определить абсолютные скорости конденсации кислорода на вольфраме путем наблюдения скорости изменения коэффициента аккомодации со временем; типичная кривая, полученная для кислорода при давлении $2,3 \cdot 10^{-9}$ *мм* рт. ст., представлена на рис. 30.

Некоторое представление о величине энергии активации хемосорбции можно получить из расчета результатов работы Моррисона и Робертса. Во-первых, поскольку только 1 атом кислорода приходится на 1 поверхностный атом



Р и с. 30. Адсорбция кислорода на вольфрамовой нити.

Стрелка указывает момент впуска кислорода.

в плотном слое, скорость хемосорбции молекул на квадратный сантиметр поверхности в секунду

$$u = \frac{n_s}{2} \frac{d\theta}{dt}, \quad (3.10)$$

где число поверхностных атомов на 1 см^2 $n_s = 1,2 \cdot 10^{15}$. Во-вторых, чтобы молекула могла хемосорбироваться на почти свободной поверхности, она должна удариться о незанятую смежную пару поверхностных атомов вольфрама. Вероятность этого

$$f(\theta) = (1 - \theta)^2. \quad (3.11)$$

Поскольку энергия активации в данном случае невелика, можно видоизменить уравнение (3.6) и написать

$$\frac{n_s d\theta}{dt} = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi mkT}} (1 - \theta)^2 e^{-E/RT}. \quad (3.12)$$

Чтобы определить θ и $d\theta/dt$, предположим, что коэффициент аккомодации α изменяется линейно с θ . Тогда

$$\theta = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_1 - \alpha_0}, \quad (3.13)$$

где α_0 — величина α при $\theta = 0$ составляет 0,058, а α_1 — величина α при $\theta = 1$ составляет 0,188.

На рис. 30 видно, что при $\alpha = 0,085$ $\theta = 0,2$ и, следовательно, $d\theta/dt = 1,3 \cdot 10^{-3}$ сек.⁻¹ Подставляя эти величины в уравнение (3,12), получаем

$$\sigma e^{-E/RT} = 0,35. \quad (3.14)$$

Таким образом, более одной трети всех молекул, ударяющихся о свободную пару центров, хемосорбируется. Максимальное значение E , которое соответствует $\sigma = 1$, можно представить выражением $e^{-E_{\max}/RT} = 0,35$. Поскольку опыты проводились при комнатной температуре, максимальное значение энергии активации составляет 600 кал/моль. Минимальное значение σ , которое получается при $E = 0$, составляет 0,35.

Недавно Беккер и Хартман [20] определили скорость хемосорбции азота на вольфрамовой ленте, измерив величину адсорбции после соприкосновения нити с азотом при известном низком давлении через определенные промежутки времени. Как указано в гл. 2, из этих опытных данных можно рассчитать вероятность прилипания s , определяемую как долю адсорбирующихся молекул в общем числе молекул, сталкивающихся с поверхностью. Авторы вычисляли s в виде функции θ ; они получили также кривые зависимости s от θ для различных температур, поддерживая нити при различных температурах в течение адсорбционных опытов. Результаты этих вычислений представлены на рис. 31. При построении масштаба θ сделано предположение, что при $\theta = 1$ на 2 поверхностных атома вольфрама приходится 1 атом азота; этот результат получен из опытов на сублимированных вольфрамовых пленках [21].

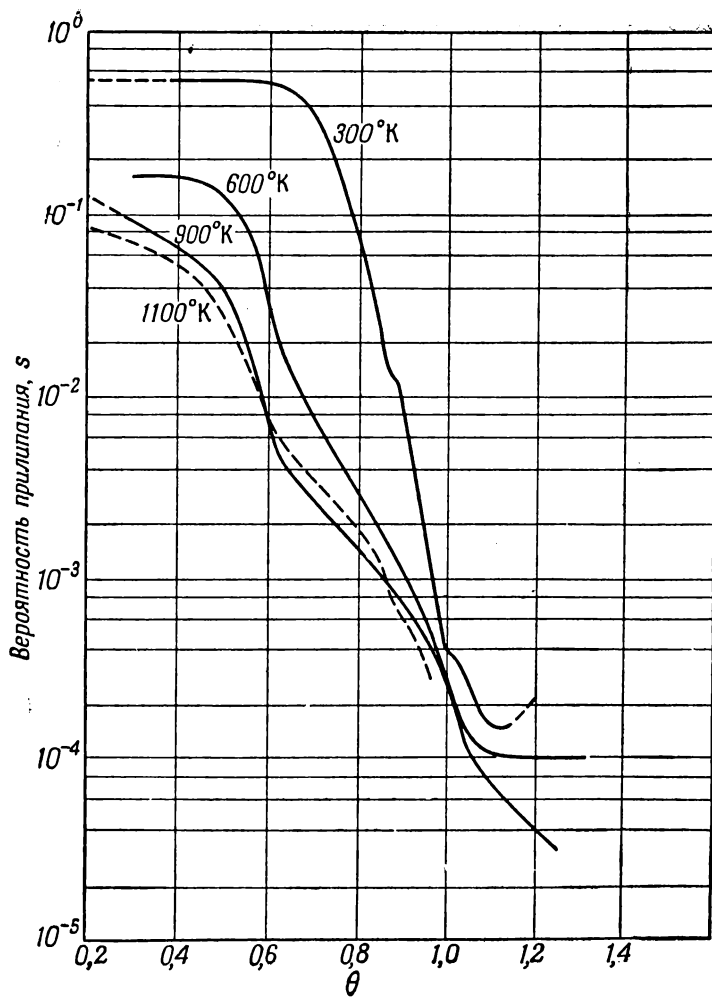


Рис. 31. Адсорбция азота на вольфрамовой ленте.

Поскольку энергия активации невелика и поскольку при хемосорбции азот диссоциирует с образованием неподвижного слоя, можно в хорошем первом приближении написать

$$s = \sigma(1 - \theta)^2 e^{-E/RT}. \quad (3.15)$$

При 300°K и $\theta = 0$, $s = 0,55$ и, следовательно, $\sigma e^{-E/RT} = 0,55$. Поэтому E не может быть больше 400 кал/моль , а σ не может быть меньше $0,55$.

Для всех температур при больших заполнениях s весьма мало главным образом вследствие уменьшения $(1 - \theta)$. Например, при $\theta = 0,9$ s за счет падения $(1 - \theta)$ должно быть равно одной сотой величины s при $\theta = 0$, причем для 300°K оно точно этому и соответствует.

Падение s с ростом температуры должно быть обусловлено уменьшением σ .

СКОРОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ НА СУБЛИМИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

Результаты работы, полученные для нитей, в значительной степени расширены при использовании сублимированных пленок. Преимущество пленок перед нитями состоит в том, что их чистые поверхности можно сохранять более продолжительное время, если защищающие от загрязнений охлаждаемые ловушки поддерживать при -78° , в то время как при работе с нитями охлаждаемые ловушки нужно поддерживать при -183° . Поэтому хемосорбцию легко сжижаемых газов, таких, как аммиак и этилен, на пленках можно изучать, для нитей же это чрезвычайно трудно. Из этих исследований вытекают два основных вывода:

1. Несмотря на то, что быстрая хемосорбция встречается очень часто, она, как можно видеть из работы Робертса, не является универсальной для всех газов на чистых поверхностях металлов.

2. Как только заканчивается процесс быстрой хемосорбции, за ним часто следуют замедленные активированные процессы. Количество адсорбированного газа при медленном процессе обычно столь мало, что в опытах с нитями его практически нельзя определить.

Эти выводы обсуждаются в следующих двух разделах.

Начальные скорости хемосорбции на пленках

Данные, относящиеся к начальным скоростям хемосорбции на металлических пленках, можно разделить ради удобства на три категории:

1. Хемосорбция часто столь быстра, что она является неактивированной. Такие скорости качественно измерены лишь для пленок, однако обычный результат, заключающийся в том, что небольшое количество газа, достаточное для создания в установке давления, равного приблизительно 10^{-3} мм рт. ст., количественно адсорбируется при комнатных и более низких температурах за несколько секунд, показывает, что если энергия активации и имеется, то она должна быть чрезвычайно малой.

2. В некоторых случаях хемосорбция определенно активирована.

3. Во многих случаях вплоть до определенной температуры, обычно до 0° , никакой адсорбции вообще не наблюдается.

Данные, полученные Алленом и Митчелом [22], Биком и сотрудниками [23—25], Кемболом и сотрудниками [26, 27] и Трепнелом [28], сведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что случаев определенно активированной хемосорбции мало. Данные о хемосорбции водорода и азота на кальции и этилена и ацетилена на алюминии несколько сомнительны, так как пленки могли быть слегка загрязнены [28]. Энергию активации хемосорбции аммиака [27] не определяли, но ясно, что она весьма мала. Адсорбция кислорода на серебре [28] является совершенно особенной потому, что она активирована на пленках, выдержанных до 0° , но не активирована на пленках, выдержанных при -78° и ниже.

Более четкими случаями активированной хемосорбции является хемосорбция азота на железе [23] и метана на переходных металлах: никеле, родии, вольфраме, платине и палладии [26]. Так, энергия активации хемосорбции метана на никеле составляет $11\,000$ кал/моль, на вольфраме — около 2000 кал/моль. На одних и тех же металлах хемосорбция метана является активированной, а хемосорбция этилена и ацетилена неактивированной; причина заключается в том, что в молекуле метана углеродный атом так

защищен окружающими атомами водорода, что связи поверхность — углерод практически не могут образоваться.

Невозможно с уверенностью объяснить, почему в ряде случаев вплоть до 0° не наблюдалось никакой хемосорбции. Может быть, энергия активации так велика, что хемосорбция происходит только при температурах значительно выше 0° , а может быть, она протекает с поглощением тепла, но в таком случае ее вообще не будет, как бы температура ни была высока.

Таблица 3

СКОРОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ НА ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛА

Газ	Металлы, на которых происходит		Металлы, на которых хемосорбция отсутствует до 0°
	неактивированная хемосорбция	активированная хемосорбция	
H_2	W, Ta, Mo, Ti, Zr, Fe, Ni, Pd, Rh, Pt, Ba	Ca (?)	Cu, Ag, Au, K, Zn, Cd, Al, In, Sn, Pb
CO	Как и для H_2 плюс Cu, Au, Al	—	Zn, Cd, In, Sn, Pb, Ag, K
C_2H_4	Как и для H_2 плюс Cu, Au	Al (?)	Как и для CO
C_2H_2	Как и для H_2 плюс Cu, Au, K	Al (?)	Как и для CO, кроме K
O_2	Все металлы, кроме Au	Ag	Au
N_2	W, Ta, Mo, Ti, Zr, Ba	Fe, Ca (?)	Как и для H_2 плюс Ni, Pd, Rh, Pt
NH_3	—	W, Ni, Fe	—
CH_4	—	Ni, Rh, W, Pt, Pd	—

Данные табл. 3 показывают, что различные металлы по отношению к одному и тому же газу ведут себя по-разному и что различные газы по-разному влияют на один и тот же металл. Поэтому энергия активации определяется отчасти природой металла, а отчасти природой газа. Таким образом, существует специфическое взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом, и скорость адсорбции определяется этим взаимодействием.

Медленные процессы на пленках металлов, следующие за быстрой хемосорбцией

Несмотря на то, что хемосорбция на поверхности чистой пленки металла часто бывает с начала неактивированной, быстрая хемосорбция обычно сопровождается при любой температуре медленными процессами.

В случае кислорода, как найдено Трепнелом, это наблюдается почти для всех металлов [28]. Но если для таких легко окисляемых металлов, как цинк, медь и алюминий, причина, по всей вероятности, заключается в окислении, то для других, особенно для благородных металлов, объяснить этим поглощение при столь низких температурах, как -183° , никак нельзя. На замедленные эффекты для случая адсорбции водорода на никеле указывали Бик, Ричи и Уилер [29], на вольфраме Трепнел [30] и на железе Портер и Томпкинс [31]. Замедленные процессы наблюдаются при адсорбции окиси углерода на вольфраме [32], железе [31], платине и палладии [33]. Замедленный эффект наблюдается и в случае адсорбции азота на поверхности вольфрама [21, 25].

Иногда свойства пленок и порошков в отношении медленных эффектов одинаковы. Например, для системы никель — водород медленное поглощение водорода наблюдалось при температурах -183° и более высоких как на порошках [34], так и на пленках [29], причем оно в обоих случаях может быть причиной появления максимума на изобаре при -100° . Однако обычно доля медленного поглощения от общей величины поглощения гораздо меньше на поверхности пленки, чем на поверхности порошков.

Медленное поглощение водорода и окиси углерода

Медленное поглощение водорода и окиси углерода можно измерить количественно следующим образом. Сначала измеряют быструю хемосорбцию при температурах жидкого воздуха. Затем пленку в присутствии газа доводят до комнатной температуры, при которой равновесие медленного процесса достигается достаточно быстро. Потом пленку медленно охлаждают до температуры жидкого воздуха (при этом сохраняется равновесие для медленного поглощения) и измеряют общее поглощение. Разность между общим погло-

щением и быстрой хемосорбцией составляет величину медленного поглощения. Изобары, полученные этим способом для системы никель — водород, представлены на рис. 32.

Важное следствие, отмеченное как для пленок никеля, так и для пленок вольфрама [29, 30], заключается в том, что степень медленного поглощения для данного веса пленки не зависит от степени спекания, т. е. не зависит от величины поверхности пленки. На рис. 32 можно видеть,

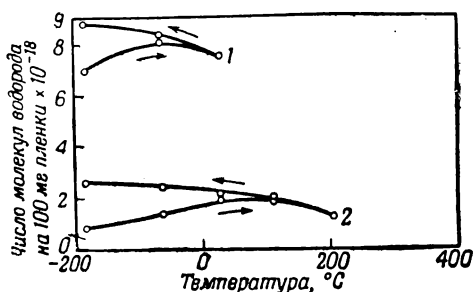


Рис. 32. Изобары адсорбции водорода на никелевых пленках при давлении 0,1 мм рт. ст.

1 — для пленки, подвергнутой спеканию при 23°; 2 — для пленки, подвергнутой спеканию при 200°.

что при спекании пленки никеля при 200° вместо 23° величина поверхности, измеренная по начальной быстрой хемосорбции, уменьшается примерно в 10 раз, в то время как степень медленного поглощения почти не изменяется. В других опытах найдено, что спекание, уменьшающее быструю хемосорбцию в 175 раз, уменьшает медленное поглощение только в 3 раза. Результаты этих измерений показывают, что медленное поглощение связано не с величиной поверхности, а с весом или объемом пленки, а следовательно, с абсорбцией, а не с адсорбцией.

В дальнейшем Бик, Ричи и Уилер [29] показали, что величины поверхности пленок никеля, измеренные по физической адсорбции криптона, при спекании уменьшаются пропорционально убыли быстрой хемосорбции водорода, а не пропорционально падению общего поглощения водорода. Это опять показывает, что истинной мерой величины

свободной поверхности является не общее поглощение, а быстрая хемосорбция.

Однако недавно Портер и Томпкинс [31] нашли, что степень медленного поглощения водорода на пленках железа падает при спекании примерно пропорционально уменьшению быстрой хемосорбции (см. табл. 4).

Таблица 4

МЕДЛЕННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДОРОДА ПЛЕНКАМИ ЖЕЛЕЗА

Температура спекания, °K	Быстрая хемосорбция (1), моль/мг Fe $\times 10^7$	Медленное поглощение (2), моль/мг Fe $\times 10^7$	Отношение (2)/(1)
78	8,0	1,3	0,16
306	1,4	0,25	0,18
431	0,87	0,18	0,20
638	0,43	0,11	0,26

Кроме того, энергия активации медленного процесса повышается линейно с ростом поглощенного количества согласно уравнению

$$E = 470\omega - 61 \text{ ккал/моль}, \quad (3.16)$$

где ω — количество водорода, поглощенного при медленной сорбции, измеренное в миллимолях на грамм пленки. Это уравнение показывает, что при $\omega \rightarrow 61/470$ $E \rightarrow 0$. Другими словами, быстрый и медленный процессы кинетически непрерывны, а не разрывны, как можно было ожидать для такого медленного процесса, как растворение.

Эти данные показывают, что медленным процессом может быть и хемосорбция. В связи с этим и Портер и Томпкинс рассматривали неоднородную поверхность как состоящую из основной части, на которой хемосорбция не активирована, и остальной части, на которой хемосорбция активирована. Однако механизм медленного процесса не может состоять в непосредственном столкновении молекулы газа с неактивной частью поверхности. Если бы это было так, скорость была бы пропорциональна давлению; в действительности же скорость пропорциональна корню квадратному из давления. Эта зависимость могла бы возникнуть, если бы медленный процесс отражал миграцию одиночных хемосорбированных атомов по поверхности от активной ее части к неактивной,

тем самым снова предоставляя активную часть поверхности для быстрой хемосорбции. Чтобы это произошло, неактивная часть поверхности должна иметь более высокие теплоты адсорбции, чем активная, т. е. последняя является поверхностью с низкой теплотой адсорбции и низкой энергией активации, а неактивная часть — поверхностью с высокой теплотой адсорбции и высокой энергией активации.

На такой поверхности спекание может либо сначала разрушить активную часть поверхности, в этом случае (как в случае никеля и вольфрама) быстрая хемосорбция уменьшится, а медленный эффект останется постоянным, либо и та и другая части поверхности могут оказаться разрушенными вместе, и тогда (как в случае железа) быстрая и медленная хемосорбции уменьшатся примерно в равной степени.

Возможно, что менее активные участки поверхности расположены на границе между кристаллами. Поскольку физическая адсорбция криптона отражает быструю хемосорбцию, а не общее поглощение, атомы криптона, очевидно, не могут достичь участков поверхности, на которых наблюдается медленный процесс, поэтому эти участки не являются частью свободной поверхности, но могут находиться на границе между кристаллами. В этом случае вопрос о том, назвать ли медленный процесс абсорбцией или адсорбцией, является вопросом определения.

Медленное поглощение кислорода

В случае некоторых металлов, особенно никеля [25] и железа [35], имеются доказательства того, что медленное поглощение кислорода при низких температурах связано с образованием объемных окислов. На никеле при помощи дифракции электронов обнаружено наличие решетки NiO , а на железе поглощаемый объем кислорода столь велик, что это можно приписать только окислению.

На других металлах наблюдался только небольшой медленный процесс, причем в этих случаях труднее было выяснить его природу. Ридил и Трепнел [32] получили кинетические данные для адсорбции кислорода на вольфраме, которые подчиняются следующему соотношению:

$$u \propto \sqrt{p} e^{-h_0/kT} \quad (3.17)$$

где ω — количество медленно поглощаемого кислорода, а h — постоянная величина при данной температуре. Это соотношение такое же, как и соотношение, найденное Портером и Томпкинсом для медленного поглощения водорода пленками железа; оно показывает, что в этих случаях механизм может быть сходным.

Перегруппировки в адсорбированных слоях и медленная хемосорбция азота вольфрамом

Если скорость адсорбции больше скорости движения молекул вдоль поверхности, то сначала может образоваться неплотно упакованный адсорбированный слой. В таких случаях после первоначальной адсорбции возможно протекание медленной адсорбции, обусловленной медленной перегруппировкой слоя. В результате перегруппировки для адсорбции становятся доступными новые центры и возможно образование плотного слоя.

При образовании неплотно упакованного слоя каждая молекула должна занимать более чем один центр; при хемосорбции ее на единичном центре плотная упаковка образуется сразу.

Ради простоты рассмотрим случай, когда каждая молекула занимает два центра; это происходит обычно одним из следующих двух способов:

1. Двухатомная молекула может диссоциировать при адсорбции на два атома, причем каждый из них занимает единичный центр. В качестве примера можно привести хемосорбцию водорода и кислорода металлами. Предполагая, что молекула при хемосорбции должна ударяться в два смежных свободных центра, подобные образования неподвижного слоя можно воспроизвести, выбрав на кристаллической грани металла участок с перенумерованными центрами и вытягивая из перетасованной колоды нумерованные карты, соответствующие этим центрам. Результат такого опыта, проделанного Робертсом [13], показан на рис. 33. Как видно на рисунке, в конце хемосорбции образуется ряд изолированных единичных центров, недоступных для хемосорбции молекулы в виде атомов. Эти центры составляют около 80% общего количества. Таким образом, после быстрой хемосорбции может возникнуть дальнейшая медленная

адсорбция, при которой пары незанятых центров сближаются и затем покрываются. Медленная адсорбция составила бы 8/92 быстрой хемосорбции и привела к образованию плотно упакованного слоя.

2. Не диссоциирующая при адсорбции молекула может быть столь большой, что воспрепятствует адсорбции на соседних центрах. Примером служит адсорбция атомов паров

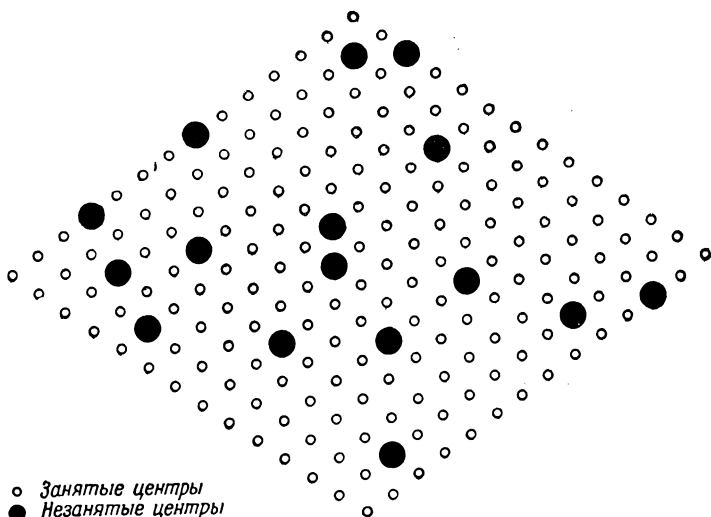


Рис. 33. Адсорбция двухатомных молекул в виде атомов с образованием неподвижного слоя.

щелочных металлов на вольфраме. На рис. 34 показан неподвижный слой, образованный на квадратной решетке, для случая, когда каждый адсорбированный атом препятствует адсорбции на четырех ближайших соседних центрах [36]. Из шести центров, доступных для непосредственной хемосорбции (рис. 34), могут быть использованы только пять, так как адсорбция на центре $x=4$, $y=5$ исключает адсорбцию на центре $x=4$, $y=6$ и наоборот. Быстрая хемосорбция приводит тогда к покрытию 83 центров из 225, что составляет приблизительно 37%. Плотная упаковка соответствует 50% заполнения, т. е. отношению 1 адсорбированный атом на 2 атома поверхности.

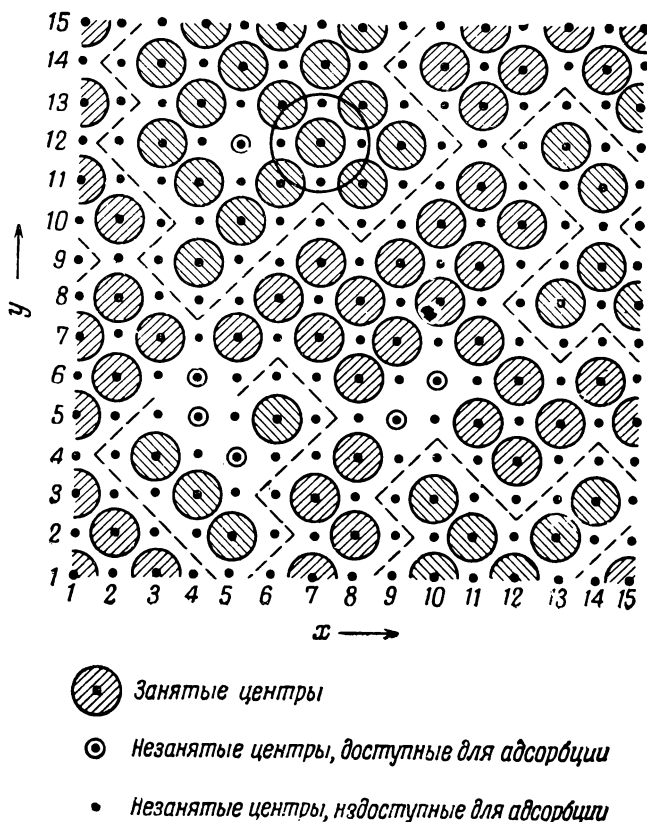


Рис. 34. Образование неподвижного слоя для случая, когда адсорбция на ближайших соседних центрах не может произойти.

Медленные процессы, вероятно, только в редких случаях обусловлены перегруппировками. Механизм медленной адсорбции требует определенного отношения медленной адсорбции к быстрой, что обычно не соответствует опытным данным. Например, медленная адсорбция водорода не составляет обычно $8/92$ быстрой хемосорбции.

Медленная хемосорбция азота на вольфраме может быть, однако, обусловлена перегруппировкой [21]. При быстрой

хемосорбции 40 атомов азота адсорбируются на 100 поверхностных атомах и притом образуется неподвижный слой. Затем происходит медленный процесс, в течение которого на тех же 100 поверхностных атомах располагаются еще 10 атомов. Это свидетельствует о том, что в законченном слое атомы азота адсорбируются на чередующихся центрах. Результаты опытов с нумерованными центрами показывают, что при быстрой хемосорбции в слое этого рода должно заполняться около 36% поверхности. Это находится в полном согласии с экспериментальными данными.

АКТИВИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЯ И ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ

Открытие активированных процессов на чистых поверхностях металлических пленок показало, что расхождений между адсорбционными свойствами металлических пленок и порошков меньше, чем казалось с первого взгляда. Главная ошибка в прежних работах с порошками заключалась, вероятно, в предположении, что быстрая адсорбция при низких температурах носит исключительно физический характер.

Куммер и Эммет [10] показали, что быстрая адсорбция водорода на ряде порошков железа при -183° не только физическая адсорбция, как думали раньше, а отчасти хемосорбция.

Однако медленные процессы на недостаточно чистой поверхности порошков могли быть обусловлены загрязнением. Схейт и де-Бур [37] нашли, что если тщательно очищенный порошок никеля намеренно загрязнить кислородом, то на нем происходит медленная адсорбция водорода, величина которой повышается примерно линейно с ростом количества кислорода, присутствующего в виде загрязнений.

Подобные же эффекты возникают при изучении адсорбции на умышленно загрязненных пленках или нитях. На чистых вольфрамовых нитях и никелевых пленках медленная хемосорбция водорода мала, но на окисленной поверхности она значительна [13, 24]. Трепнел [28] нашел, что при комнатных или более низких температурах чистые пленки калия и сербра совсем не хемосорбируют водорода, а окис-

ленные пленки поглощают его медленно. Подобный же эффект наблюдается при адсорбции этилена на серебряных пленках.

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ВИДЫ ХЕМОСОРБЦИИ НА МЕТАЛЛАХ

Адсорбция на ртути

Ртуть дает наиболее простую возможность изучения адсорбции на поверхности жидких металлов. Величина поверхности жидкой ртути может быть принята равной ее кажущейся поверхности и, таким образом, является определенной и известной. Адсорбцию на ртути изучали объемным методом [38] и косвенным методом, а именно определяли изменения поверхностного натяжения [39—41] и работу выхода при адсорбции [42].

Данные большинства работ, в которых пользовались ртутью, трудно интерпретировать. В некоторых случаях свежую поверхность ртути получали в присутствии исследуемого газа, и хотя это обеспечивало контакт адсорбируемого вещества с обнаженными атомами ртути, но значительно увеличивало возможность абсорбции. В других случаях поверхностное натяжение „чистой“ поверхности ртути значительно отличалось от известной истинной величины, а поэтому поверхность ее фактически была загрязненной.

Адсорбция водорода, кислорода и CO_2 на ртути изучали Кук [39] методом измерения поверхностного натяжения и Бурдон [38] объемным методом. Оба автора обнаружили при комнатных температурах быструю прочную адсорбцию. Кук нашел, что, если свежая поверхность ртути образуется в присутствии газа, поверхностное натяжение последней значительно ниже, чем в том случае, когда поверхность образуется в вакууме. Однако и в вакууме поверхностное натяжение (515 *дин/см*) отличалось от истинного значения (484 *дин/см*) для чистой поверхности [40]. Степень понижения поверхностного натяжения зависела от давления газа; при обезгаживании ртути поверхностное натяжение росло, но не достигало значения 515 *дин/см*. Поэтому адсорбция, по-видимому, бывает отчасти обратимой, а отчасти необратимой.

Бурдон [38], получая свежие поверхности ртути в присутствии воздуха, водорода и углекислого газа, также считал, что происходит быстрая необратимая адсорбция этих газов. Ртуть после адсорбции обезгаживалась, а ее поверхность сокращалась за счет ртути, выпускаемой из реакционного сосуда. Во всех случаях выделенное количество газа оказалось примерно равным тому, которое адсорбировалось бы в монослое.

Результаты этой работы указывают на быструю хемосорбцию при комнатных температурах, однако они должны быть приняты с некоторой оговоркой, особенно в связи с последней тщательно проведенной работой Кембола [41, 42], который показал, что при хемосорбции ртуть относительно инертна. В этой работе непрерывной перегонкой в вакууме в течение 15 суток при откачке получены вполне чистые поверхности ртути. Они могли сохраняться долгое время, и поэтому газы и пары можно было подводить к ртути в статических условиях.

Вычисленные теплоты адсорбции показали, что ацетон, спирты, бензол, толуол и гептан адсорбируются при комнатных температурах только физически. Хемосорбировались лишь некоторые галоидные соединения, особенно CCl_4 и CHCl_3 ; в первоначальной стадии этот процесс был неактивированным, но становится активированным при заполнении поверхности больше чем на 50%.

Хемосорбция паров металлов

Пары металлов хорошо хемосорбируются чистыми металлическими поверхностями. Хемосорбция всегда происходит в виде атомов пара. Слои в основном изучали, наблюдая за изменениями работы выхода при адсорбции натрия [43], калия [44], цезия [17], бария [45] и тория [46] на вольфраме, а также на молибдене [47].

Во всех случаях скорость адсорбции необычайно высока, так как при очень низком давлении паров законченный монослой образуется за короткое время. Например, при комнатной температуре на вольфраме очень быстро может быть отложен плотный слой тория при испарении с расположенной вблизи нити [46]. В этих условиях давление паров тория должно быть минимальным.

Тейлор и Лэнгмюр [17] произвели количественные измерения скорости адсорбции цезия на вольфрамовой нити. Метод состоял из двух отдельных опытов. Во-первых, определяли скорость столкновения с поверхностью атомов цезия из источника, поддерживаемого при определенной температуре. Во-вторых, определяли количество адсорбированного цезия после выдерживания нити при той же самой скорости столкновения в течение известного промежутка времени.

Определение скорости столкновения. Нить накаливали в атмосфере паров цезия при определенном давлении. В этих условиях все атомы цезия, ударившиеся о нить, отскакивали от нее в виде положительных ионов. Ионы собирались на расположенном вблизи отрицательном электроде, причем ионный ток служил непосредственной мерой скорости столкновения.

Определение адсорбированного количества. При том же давлении паров на поверхности нити отлагались слои цезия при комнатной температуре. После этого источник паров цезия отключали и нить накаливали. Если на поверхности вольфрама присутствует заметное количество цезия, он десорбируется в виде атомов, а не ионов; десорбция цезия в виде ионов происходит только при $\theta \rightarrow 0$. Поэтому по измерению ионного тока нельзя непосредственно определить количество десорбированного цезия. Однако, если рядом с первой нитью поместить вторую раскаленную нить, атомы, десорбирующиеся с первой нити, ударяясь об эту вторую нить, ионизируются, и их количество можно измерить по ионному току. Долю всех испарившихся атомов, ударившихся о вторую нить, можно рассчитать, зная расстояния между нитями и их диаметры. Из этой доли и из величины ионного тока можно определить число атомов, десорбированных с первой нити (т. е. ранее адсорбированных на ней).

Количество атомов, адсорбированных первой нитью, оказалось точно равным числу сталкивающихся с ней атомов. Поэтому скорость адсорбции

$$u = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (3.18)$$

Сопоставление уравнений (3.18) и (3.1) показывает, что $\sigma = 1$, $f(\theta) = 1$ и $E = 0$.

Показано, что такое положение применимо для всех θ вплоть до 0,98, а поэтому хемосорбция на всей поверхности не активирована.

ХЕМОСОРБЦИЯ НА УГЛЕ

Уголь по адсорбционным свойствам родствен металлам, поскольку только свободные от загрязнений угольные поверхности активны при хемосорбции. Однако угольные пленки и нити практически не применялись, а порошки угля чрезвычайно пористы и их очень трудно очистить. Наилучший метод, до сих пор используемый для очистки порошка угля, а именно откачка его при $900-1000^\circ$ в течение 24 час., вероятно, является недостаточным для получения полностью очищенной поверхности. Поэтому имеющиеся данные показывают, что уголь обладает при хемосорбции несколько пониженной активностью по сравнению с той, которая должна была бы быть в случае действительно чистой его поверхности.

Первая работа, в которой дается качественное указание на скорость хемосорбции некоторых простых газов угольными порошками, принадлежит Кейсу и Маршаллу [2] которые определяли дифференциальные теплоты адсорбции в ледяном калориметре. Начальные значения этих теплот представлены в табл. 5 вместе со скрытыми теплотами испарения газов при нормальных точках кипения.

Таблица 5
ТЕПЛОТЫ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ НА УГЛЕ

Газ	Начальная теплота адсорбции, кал/моль	Скрытая теплота испарения, кал/моль
O ₂	72 000	1 600
Cl ₂	31 900	4 400
CO ₂	8 410	6 000
NH ₃	16 940	5 560
H ₂ O	9 460	10 570

Теплоты адсорбции двуокиси углерода и воды близки к скрытой теплоте и свидетельствуют о физической адсорбции этих веществ. Теплоты адсорбции кислорода, хлора и аммиака

значительно превышают скрытые теплоты, что свидетельствует о хемосорбционном характере процесса. Чтобы можно было провести измерение теплоты, хемосорбция должна происходить достаточно быстро и, следовательно, энергия активации хемосорбции должна быть совсем незначительной.

Позднее Балл, Холл и Гарнер [3] констатировали, что при комнатной температуре угольный порошок количественно хемосорбирует подводимый кислород за 10—30 сек.; это также указывает на весьма низкую энергию активации.

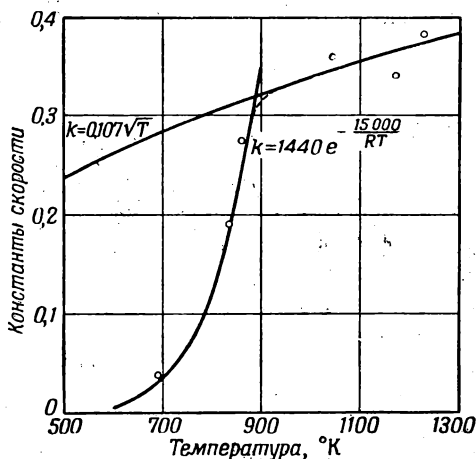
Примерно в это же время обнаружено, что превращение одной из двух форм водорода (ортоводорода или параводорода) в равновесную смесь можно ускорить в неоднородных магнитных полях, существующих вблизи парамагнитных веществ. Это открытие дало новый путь к исследованию адсорбции кислорода на угле [48]. Если кислород хемосорбируется в виде атомов, поверхность становится диамагнитной и плохим катализатором конверсии, если же кислород адсорбируется в виде молекул, поверхность становится парамагнитной и хорошо катализирует конверсию. Таким способом найдено, что адсорбция кислорода при температурах жидкого воздуха является физической, а при комнатных температурах — химической. Впоследствии показано, что хемосорбция происходит только выше -70° , и это указывает на определенную, хотя и небольшую энергию активации.

Таблица 6
ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА АЛМАЗОМ

Величина адсорбции $\times 10 \text{ см}^3$ при нормальных условиях	E , ккал/моль
35	4,3
59	12,0
73	18,6
93	23,0

К тому же выводу независимо пришел Баррер [49], который в качестве адсорбентов использовал как графит, так и алмаз. В случае с алмазом энергия активации с ростом адсорбированного количества заметно повышалась, как показано в табл. 6. При очень низких величинах адсорбции она должна быть примерно равной нулю.

Баррер и Ридил [50] провели детальное исследование адсорбции водорода на угле. Ниже -78° водород на угле адсорбировался физически, при этом значение теплоты адсорбции лежало в пределах 1380—1650 кал/моль. Между -78 и 300° адсорбция мала, но выше 300° наблюдались замедленные процессы адсорбции. Выше 700° равновесие устанавливалось быстро и можно было получить изотермы. Из этих изотерм определены теплоты адсорбции, оказавшиеся равными приблизительно 50 000 кал/моль; следовательно, в данном случае происходила хемосорбция.



Р и с. 35. Адсорбция водорода на порошках угля.

Кинетика адсорбции водорода на угле сложна. Между 300 и 600° скорость экспоненциально зависит от температуры, причем энергия активации с ростом адсорбированного количества непрерывно повышается с 10 000 до 30 000 кал/моль. Выше 600° скорость зависит от температуры не экспоненциально, а растет пропорционально \sqrt{T} . Это характерно для диффузии и указывает на то, что прохождение газа к внутренним поверхностям происходит медленнее, чем хемосорбция, и тем самым определяет скорость. Эти результаты представлены на рис. 35.

Хемосорбция водорода на алмазе и графите также активирована, причем энергия активации повышается с ростом

величины адсорбции на алмазе от 13,7 до 22,4 ккал/моль, а на графите от 22,0 до 33,8 ккал/моль. Теплоты адсорбции соответственно составляют 58 и 45 ккал/моль.

Ридил и Трепнел [51] обнаружили хемосорбцию водорода на сублимированной угольной пленке только при температурах выше комнатной, что подтверждает активированный характер хемосорбции.

Хемосорбция CO , CO_2 и CH_4 на различных углях начинается, по-видимому, только при температурах, близких к 700° , и поэтому она сильно активирована [49, 50]. Для метана энергия активации составляет 53 ккал/моль.

ХЕМОСОРБЦИЯ НА ОКИСЛАХ

Окислы, как адсорбенты, отличаются от угля и металлов двумя главными особенностями. Во-первых, они обладают не одним, а двумя типами адсорбционных центров, а поэтому один и тот же газ часто хемосорбируется двумя различными путями, причем скорости адсорбции на них могут сильно различаться. Во-вторых, термин „активная поверхность“ не означает для окислов поверхность, свободную от адсорбированного газа. Очень часто при хемосорбции одного газа создаются поверхностные центры для хемосорбции другого. Отчасти поэтому активные поверхности окислов приготовить легче, чем активные поверхности угля или металлов. Однако хемосорбцию на окислах изучали только на порошках. Вследствие развитой пористости легко спутать медленную хемосорбцию с медленной диффузией к внутренним поверхностям порошков.

С целью обсуждения имеющиеся данные по хемосорбции на окислах можно разделить на три категории:

1. Косвенные методы показывают, что в известных случаях хемосорбция является неактивированной.

2. Во многих случаях хемосорбция при комнатных температурах происходит частично очень быстро, а частично медленно.

3. Иногда хемосорбция, по-видимому, происходит медленно даже при повышенных температурах.

Хемосорбция второго типа может обладать незначительной энергией активации; хемосорбция третьего типа, вероятно, очень сильно активирована.

Неактивированная хемосорбция на окислах

В некоторых случаях хемосорбция на окислах в первом приближении является неактивированной. Об этом можно судить по следующим данным:

1. Иногда газы хемосорбируются на окислах со значительной скоростью при температурах жидкого воздуха.

Так, окись хрома, эвакуированная при 400° , количественно адсорбирует при -183° малые количества водорода, дейтерия и окиси углерода менее чем за 2 мин., а теплоты адсорбции соответственно составляют 5100, 5400 и 12700 кал/моль [52]. Максимально возможные теплоты физической адсорбции составляют примерно 2000 кал/моль для водорода и дейтерия и 6000 кал/моль для окиси углерода, так что во всех трех случаях происходит хемосорбция. Адсорбция кислорода и азота протекает не так быстро, и теплоты адсорбции соответственно составляют 27 000 и 9200 кал/моль, что опять больше возможных значений теплот физической адсорбции. Возможно, что хемосорбция этих двух газов включает энергию активации в несколько сот калорий. По причинам, указанным в гл. 7 (стр. 213), в этих случаях адсорбция происходит, вероятно, на ионах металла, а не на поверхностных ионах кислорода.

2. Скорость десорбции (если только адсорбция не сопровождается диссоциацией адсорбируемого вещества) можно приближенно выразить уравнением Поляни-Вигнера [53]:

$$u' = \nu n_a e^{-E'/RT}, \quad (3.19)$$

где u' — скорость десорбции с 1 см² поверхности, ν равно приблизительно 10^{13} сек⁻¹; n_a — число адсорбированных молекул на 1 см² поверхности, а E' — энергия активации десорбции. Вывод этого уравнения дан в гл. 4.

Измеряя u' и зная n_a , можно вычислить E' . Если, кроме того, измерена теплота хемосорбции q , энергия активации адсорбции

$$E = E' - q. \quad (3.20)$$

Этот метод определения успешно использовал Гарнер, особенно для изучения хемосорбции двуокиси углерода на окислах [53]. Хемосорбция двуокиси углерода происходит на ионах кислорода с образованием поверхностного карбо-

ната. Ее изучали на окислах цинка, хрома и марганца, на шпинели $ZnO \cdot Cr_2O_3$ и смешанном окисле $MnO_{1,5} \cdot Cr_2O_3$. Во всех случаях адсорбция протекает быстро. Десорбция происходит при комнатных температурах, причем вычисленная энергия активации десорбции равна теплоте хемосорбции в пределах нескольких сот калорий. Поэтому в пределах этой точности хемосорбция не активирована.

Метод применяли также для хемосорбции окиси углерода на окиси цинка [53]. Обычно окись углерода десорбируется с окислов хотя бы частично в виде CO_2 , в таких случаях этот метод неприменим. Однако десорбция с окиси цинка при комнатных температурах происходит полностью в виде CO , и рассчитанное значение E' здесь также равно теплоте хемосорбции с точностью до нескольких сот калорий.

Другие случаи хемосорбции окислами

Остальные данные относятся к скорости поглощения газа окислами при комнатной и более высоких температурах, и полученные из этих данных значения теплот адсорбции оказываются слишком большими для физической адсорбции. Из таких наблюдений Тейлор и его сотрудники сделали вывод [8], что хемосорбция водорода на ZnO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 и V_2O_5 , окиси углерода на смеси окислов цинка и молибдена, а также окислов марганца и хрома, воды на окиси алюминия и этилена на Cr_2O_3 также сильно активирована и происходит только при температурах выше комнатных.

В другой работе Гарнер и сотрудники [54] дают приближенную классификацию хемосорбции по скоростям (табл. 7 и 8). Вероятно, небольшие величины энергии активации связаны со случаями адсорбции, указанными в табл. 7, а большие энергии активации — со случаями, указанными в табл. 8.

Результаты этой работы можно рассматривать в связи с механизмами хемосорбции, которые обсуждаются в гл. 7 (стр. 213).

1. Хемосорбция окиси углерода происходит либо на ионах металла (при этом она десорбируется как CO), либо на ионах кислорода (при этом она десорбируется в виде CO_2). Для случаев адсорбции, указанных в табл. 7, оба механизма действуют одновременно. В предыдущем разделе показано, что хемосорбция CO на ионах металла не активирована;

поэтому активированная хемосорбция СО происходит скорее на ионах кислорода.

Таблица 7

ПОГЛОЩЕНИЕ ГАЗА ОКИСЛАМИ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
(ПРОИСХОДИТ ГЛАВНЫМ ОБРАЗОМ БЫСТРО)

Оксид	Газ	Начальная теплота адсорбции, ккал/моль	Скорость адсорбции
ZnO·Cr ₂ O ₃ MnO	O ₂	42,9	Чрезвычайно большая
	O ₂	24	Незначительная адсорбция; чрезвычайно большая скорость
ZnO·Cr ₂ O ₃	CO	14,9	90% газа адсорбировано за 5 мин.
MnO	CO	64,4	Полная адсорбция за 8 мин.
Cr ₂ O ₃	CO	21	90% адсорбции за 5 мин.; 100% за 24 часа
	CO		
ZnO·Cr ₂ O ₃	C ₂ H ₄	19,9	Полная адсорбция за 8 мин.
ZnO	C ₂ H ₄	25,2	90% адсорбции за 2 мин.
Cu ₂ O	C ₂ H ₄	20	Быстрая адсорбция
Cu ₂ O	SO ₂	37	То же

Таблица 8

ПОГЛОЩЕНИЕ ГАЗА ОКИСЛАМИ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
(ПРОИСХОДИТ МЕДЛЕННО)

Оксид	Газ	Начальная теплота адсорбции, ккал/моль	Скорость адсорбции
ZnO·Cr ₂ O ₃	H ₂	49,7	Очень малая
ZnO	H ₂	—	Адсорбция происходит только при повышенных температурах
Cu ₂ O	O ₂	55	$E = 7,0$ ккал/моль
ZnO·Cr ₂ O ₃	C ₂ H ₆	28,7	Очень малая

2. Водород подобным же образом может адсорбироваться обратимо на ионах металла и необратимо на ионах кислорода в виде гидроокиси; при этом он десорбируется только в виде воды. В случаях адсорбции, указанных в табл. 8, водород может быть удален только в виде воды.

Поэтому хемосорбция водорода на ионах кислорода, вероятно, активирована; в предыдущем разделе указывалось, что адсорбция водорода на ионах металла может быть неактивированной.

3. Хемосорбция кислорода осуществляется у анионных дефектов поверхности. Данные табл. 7 и 8 показывают, что энергия активации сильно колеблется.

4. Хемосорбция углеводородов при комнатных температурах, по-видимому, происходит на ионах металла; CO_2 хемосорбируется, связываясь с ионами кислорода.

Таблица 9

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ХЕМОСОРБЦИИ НА ОКИСЛАХ

Газ	Место адсорбции	Энергия активации
H_2	Ионы металла	Практически равна нулю
	Ионы кислорода	Заметная
CO	Ионы металла	Практически равна нулю
	Ионы кислорода	Вероятно, небольшая
CO_2	" "	Практически равна нулю
O_2	Анионные дефекты	Меняющаяся
C_2H_4	Ионы металла (?)	Вероятно, небольшая
C_2H_6	" " (?)	Заметная
SO_2	Ионы кислорода	Вероятно, небольшая
N_2	Ионы металла (?)	Очень малая

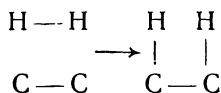
Основанная на этом предположении схема энергии активации хемосорбции этими окислами представлена в табл. 9.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ХЕМОСОРБЦИИ

В случае простых ансамблей атомов, удаленных один от другого на определенные расстояния, общую энергию можно рассчитать, зная природу сил, действующих между атомами. Следовательно, для простой химической реакции можно рассчитать изменение энергии, происходящее по мере того, как молекулы сближаются и реагируют. Максимальное значение избытка энергии, соответствующей промежуточной конфигурации (переходному состоянию), над энергией отдельно взятых реагирующих веществ представляет энергию активации.

Энергию активации хемосорбции водорода на угле считали этим способом Шерман и Эйринг [55], на никеле Шерман, Сан и Эйринг [56] и Окамото, Хориути и Хирота [57].

В случае с углем система сводится к ансамблю четырех атомов, и хемосорбцию можно представить в виде



Сделано обычное предположение для ковалентной связи, а именно, что 10% всей энергии системы имеет для всех конфигураций электростатическую природу. Принято, что

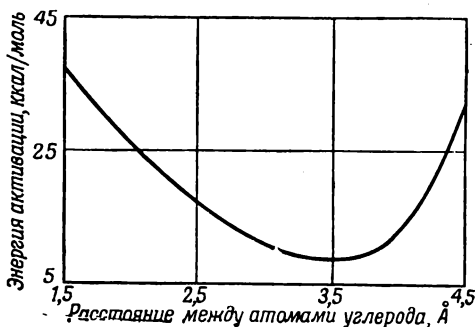


Рис. 36. Энергия активации хемосорбции водорода на угле.

прочность связи $\text{C} - \text{H}$ разна 92 ккал/моль и что при хемосорбции рвется связь $\text{C} - \text{C}$ прочностью 39 ккал/моль. Поскольку молярная теплота диссоциации водорода составляет 103 ккал/моль, теплота хемосорбции равна

$$2 \cdot 92 - 103 - 39 = 42 \text{ ккал/моль},$$

что практически хорошо совпадает с экспериментальной величиной 50 ккал/моль, полученной Баррером [49].

Интересная особенность этой работы состоит в том, что энергии активации рассчитаны для различных расстояний между атомами углерода. На рис. 36 показано, что эта

энергия заметно меняется с расстоянием и минимальна для расстояния 3,5 Å, так как при очень больших расстояниях между атомами углерода молекула водорода должна диссоциировать до адсорбции. Поэтому энергия активации высока и близка к теплоте диссоциации молекулы водорода. При очень малых расстояниях энергия активации также высока, потому что силы отталкивания препятствуют адсорбции. Таким образом, если представить хемосорбцию в виде



то отталкивания между C^1 и H^2 и между C^2 и H^1 значительны и повышают энергию активации.

Расстояния между смежными атомами углерода в алмазе и графите составляют соответственно 1,54 и 1,42 Å; для них энергии активации очень высоки. Хемосорбция на паре смежных атомов вопреки обычным представлениям, по-видимому, невозможна. Атомы углерода на поверхности графита расположены в гексагональные кольца, причем наиболее благоприятное расстояние между противоположными атомами в шестиугольнике равно 2,84 Å. Вычисленная для этого расстояния энергия активации 14 ккал/моль удовлетворительно согласуется с опытной величиной Баррера (22 ккал/моль [50]), полученной для низких заполнений поверхности. Для алмаза наиболее благоприятное межатомное расстояние составляет около 2,8 Å, а рассчитанная энергия (15 ккал/моль) находится в превосходном согласии с опытом (14 ккал/моль).

Расчеты для хемосорбции водорода на никеле [56] дают менее удовлетворительные результаты. В данном случае доля электростатической энергии принималась равной 14% в связи $\text{H}-\text{H}$, 20% в связи $\text{Ni}-\text{H}$ и 30% в связи $\text{Ni}-\text{Ni}$. Вычисленная энергия активации адсорбции для межатомного расстояния 2,38 Å составляла 24 ккал/моль, а теплота адсорбции 4,6 ккал/моль. Опытная величина энергии активации на свободной поверхности близка к нулю, а опытная величина теплоты адсорбции составляла около 30 ккал/моль, поэтому совпадение в данном случае плохое. Это отчасти обусловлено, возможно, ошибочным допущением о доле вклада электростатических сил в связях $\text{Ni}-\text{H}$ и $\text{Ni}-\text{Ni}$.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДЕСОРБЦИИ

Энергия активации десорбции E' связана с теплотой адсорбции q и энергией активации адсорбции E уравнением

$$E' = q + E. \quad (3.21)$$

Поскольку адсорбция всегда является экзотермическим процессом, E' не равна нулю даже в предельном случае (когда $E = 0$). Следовательно, десорбция всегда активирована.

Обычно E' значительно изменяется с θ . Для неактивированной адсорбции это изменение обусловлено исключительно изменением q с θ , так что E' , так же как и q , падает с ростом θ . Поэтому десорбция осуществляется быстрее с концентрированных слоев. Если q с ростом θ падает, например, с 40 000 до 10 000 кал/моль, то суммарное изменение скорости десорбции при 250° составляет

$$e^{(40\,000 - 10\,000)/2 \cdot 523} \simeq 10^{13}.$$

Для активированной хемосорбции этот эффект, вероятно, меньше, поскольку E , по-видимому, увеличивается с ростом θ , что в известной мере компенсирует уменьшение q .

Чтобы измерить истинные скорости и, следовательно, энергии активации десорбции, десорбируемая молекула не должна снова удариться о поверхность до удаления из системы, иначе она может быть вновь адсорбирована. В случае порошков и сублимированных пленок это трудно выполнить, поэтому количественные измерения E' сделаны в основном для металлических нитей. Такие измерения имеют большое значение для случая неактивированной хемосорбции, когда $E' = q$, поэтому по температурному коэффициенту скорости десорбции можно определить теплоту хемосорбции.

Энергии активации десорбции определены для следующих систем, причем во всех этих системах адсорбция была неактивированной.

Кислород на вольфраме

Для этой системы проведены три определения. Метод Лэнгмюра и Вильярса [58] основан на том, что эмиссия электронов с вольфрамовой нити в присутствии паров цезия

при небольшом давлении зависит от количества кислорода на ее поверхности. Это обусловлено тем, что эмиссия с поверхности WOCs, т. е. цезия на кислороде, находящемся на вольфраме, отличается от эмиссии с поверхности WCs.

Для вычисления энергии активации десорбции отсчитывали промежутки времени, которые необходимы для нагревания в вакууме при различных температурах окисленных вольфрамовых нитей, чтобы эмиссия при низких значениях температуры и давления паров цезия достигла заданной величины. Эти данные в виде промежутков времени, необходимых для испарения данного количества при различных температурах, указаны в табл. 10.

Таблица 10
ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА С ВОЛЬФРАМА

Температура, °K	Время испарения данного количества, мин.
1856	27
1978	2
2070	0,3

Из графика зависимости $\lg t$ от $1/T$ получена энергия активации 162 000 кал/моль. Эта энергия могла быть, по-видимому, средней для заполнений между начальным значением $\theta = 1$ и конечным значением θ , соответствующим заданному эмиссионному току. Однако время тратится в основном на десорбцию последнего, наиболее сильно адсорбированного газа, и поэтому энергия относится к величинам заполнений в конце десорбции. Лэнгмюр и Вильярс показали, что эти величины заполнений являются очень низкими.

Джонсон и Вик [59] измеряли в процессе десорбции изменение термоионной эмиссии с окисленной нити. Принималось, что θ меняется линейно с работой выхода χ , а поэтому

$$\theta = \frac{\chi_0 - \chi}{\chi_1 - \chi_0}, \quad (3.22)$$

где соответствующее значение χ относится к заполнениям 0, θ и 1. Применение уравнения Ричардсона для эмиссионного тока i

$$i = AT^2 e^{-\chi/RT} \quad (3.23)$$

(где A — константа для всех поверхностей) дает при постоянной температуре T

$$\theta = \frac{\ln i_\theta - \ln i_0}{\ln i_1 - \ln i_0}. \quad (3.24)$$

Таким образом, можно измерить θ как функцию времени испарения. Из этих измерений при различных температурах найдено, что энергия активации десорбции при небольших значениях θ составляет 147 000 кал/моль.

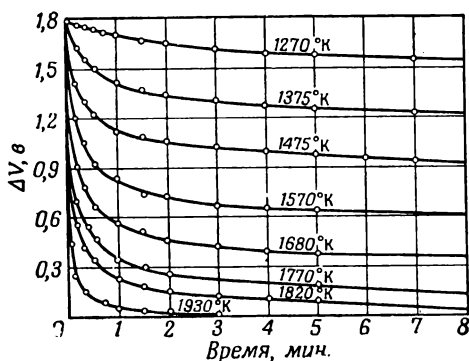


Рис. 37. Испарение кислорода с вольфрама.

Босворс и Ридил [60] измеряли скорость изменения контактного потенциала ΔV окисленной нити относительно чистой поверхности вольфрама. Кривые испарения для различных температур представлены на рис. 37. $\Delta V = 1,74$ в соответствует $\theta = 1$, а $\Delta V = 0$ соответствует $\theta = 0$.

Если принять, что ΔV пропорционально θ , скорость изменения θ пропорциональна скорости изменения ΔV . Тогда значения энергий десорбции можно рассчитать при данных ΔV . Эти значения представлены в табл. 11. С уменьшением ΔV , а следовательно, и θ они заметно растут.

Значения энергии активации десорбции, полученные при малых заполнениях в трех исследованиях, хорошо совпадают друг с другом, а также с измеренной калориметрически теплотой адсорбции при малых заполнениях, составляющей 155 000 кал/моль [13].

Таблица 11

ДЕСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА С ВОЛЬФРАМА

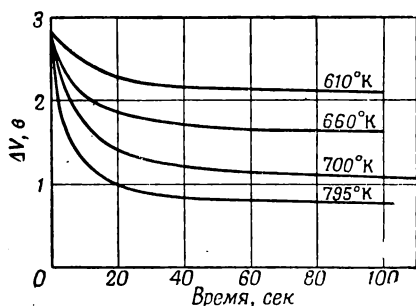
$\Delta V, \text{ в}$	$E', \text{ ккал/моль}$
0,1	150
0,3	136
0,5	120
0,7	94
0,9	86
1,2	76
1,5	70
1,7	67

Торий на вольфраме

При помощи эмиссионного метода [61, 62] произведены два определения энергии активации десорбции с разбавленных слоев тория на поверхности вольфрама.

Полученные значения энергий активации составляли 204 000 кал/г-атом и 177 000 кал/г-атом. Эти значения

являются самыми высокими для хемосорбции и приближаются к скрытой теплоте испарения самого вольфрама, равной 221 000 кал/г-атом.



Р и с. 38. Испарение натрия с вольфрама.

Натрий на вольфраме

Десорбция натрия с вольфрама изучалась Босворсом [43] методом контактного потенциала. Из кривых испарения, изо-

браженных на рис. 38, рассчитаны энергии активации, представленные в табл. 12.

При определении θ подразумевалось, что минимальная работа выхода соответствует $\theta = 0,67$. Значения энергии активации, как и ожидалось, уменьшаются с ростом θ .

Таблица 12
ДЕСОРБЦИЯ НАТРИЯ С ВОЛЬФРАМА

θ	E' , ккал/г-атом
0	32
0,13	28,5
0,27	27
0,40	23
0,54	20
0,67	17

Цезий на вольфраме

Десорбция цезия с вольфрама является более сложной, чем десорбция паров других металлов, так как она происходит как в виде ионов, так и в виде нейтральных атомов. Относительные количества тех и других зависят как от T , так и от θ .

Скорость десорбции ионов цезия измеряли по ионному току, направленному к отрицательному электроду. Скорость десорбции атомов цезия измеряли, пользуясь тем, что часть этих атомов, которую можно рассчитать, ударялась о соседнюю раскаленную нить. Эти атомы ионизировались, и по возрастанию ионного тока можно было определить скорость десорбции атомов с первой нити.

Одновременно с испарением ионов и атомов измеряли эмиссию электронов; отсюда скорости испарения можно было выразить в единицах работ выхода. Наконец, работу выхода можно было связать с θ в независимых опытах. Этим путем Тейлор и Лэнгмюр [17] измеряли эмиссию атомов, ионов и электронов как функцию температуры для различных значений θ . Скорость десорбции атомов цезия u' с единицы поверхности авторы выражали для каждого значения θ следующим уравнением:

$$\ln u' = \alpha' - E'/RT, \quad (3.25)$$

где α' не зависит от T , а E' — энергия активации. В табл. 13 значения α' и E' представлены в функции θ .

Таблица 13
ДЕСОРБЦИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТИ WCs

θ	α'	E' , ккал/г-атом
0,00	—	65
0,01	57,3	64
0,10	60,3	60
0,20	61,6	57
0,30	62,7	53
0,40	63,7	50
0,50	64,7	48
0,60	65,9	45
0,70	67,3	43
0,80	69,6	42
0,90	75,5	41
1,00	—	40

Эти данные свидетельствуют об обычном изменении E' с ростом θ . К тому же они указывают на заметное возрастание α' . Сравнение уравнений (3.2) и (3.25) свидетельствует о том, что $\alpha' = \ln K\theta$, и тогда можно показать, что возрастание α' обусловлено главным образом ростом K . Этот результат обсуждается в следующей главе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dewar J., Proc Roy., Soc., A74, 122, (1904).
2. Keyes F. G., Marshall M. J., J. Amer. Chem. Soc., 49, 156 (1927).
3. Bull H. I., Hall M. H., Garner W. E., J. Chem. Soc., 1931, 837.
4. Langmuir I., J. Amer. Chem. Soc., 40, 1361 (1918).
5. Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., 53, 578 (1931).
6. Lennard-Jones J. E., Trans. Faraday Soc., 23, 333 (1932).
7. Taylor H. S., Williamson A. T., J. Amer. Chem. Soc., 53, 2168 (1931).
8. Schwab G. M., Catalysis, London 1937.
9. Smith E. A., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., 60, 362 (1938).
10. Kummer J. T., Emmett P. H., J. Phys. Chem., 56, 258 (1952).
11. Ward A. F. H., Proc. Roy. Soc., A133, 522 (1931).

12. Allmand A. J., Chaplin R. Trans. Faraday Soc., **28**, 223 (1932).
13. Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A152**, 445 (1935).
14. Frankenburger W., Hodler A., Trans. Faraday Soc., **28**, 229 (1932).
15. Frankenburger W., Messner G., Z. physik. Chem. Bodenstein Festband, 593 (1931).
16. Johnson R. P., Phys. Rev., **54**, 459 (1938).
17. Taylor J. B., Langmuir I., Phys. Rev., **44**, 423 (1933).
18. Roberts J. K., Nature **137**, 659 (1936).
19. Morrison J. L., Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A173**, 1 (1939).
20. Becker J. A., Hartman C. D., J. Phys. Chem., **57**, 153 (1953).
21. Trapnell B. M. W., Trans. Faraday Soc., **48**, 160 (1952).
22. Allen J. A., Mitchell J. W., Disc. Faraday Soc., **8**, 309 (1950).
23. Beeck O., Wheeler A., J. Chem. Phys., **7**, 631 (1939).
24. Beeck O., Smith A. E., Wheeler A., Proc. Roy. Soc., **A177**, 62 (1940).
25. Бик О., Катализ, Вопросы теории и методы исследования, Издательство, 1955, стр. 198.
26. Kemball C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 376 (1953).
27. Wahba M., Kemball C., Trans. Faraday Soc., **49**, 1351 (1953).
28. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A218**, 566 (1953).
29. Beeck O., Ritchie A. W., Wheeler A., J. Coll. Sci., **3**, 505 (1948).
30. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A206**, 39 (1951).
31. Porter A. S., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 529 (1953).
32. Rideal E. K., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A205**, 409 (1951).
33. Lanyon M. A. H., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc. (в печати).
34. Benton A. F., White T. A., J. Amer. Chem. Soc., **52**, 2325 (1930).
35. Brunauer S., Emmett P. H., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1732 (1940).
36. Langmuir I., J. Chem. Soc., 511 (1940).
37. Schuit G. C. A., de Boer N. H., Nature, **163**, 1040 (1951).
38. Burdon R. S., Proc. Phys. Soc., **47**, 460 (1935).
39. Cook S. G., Phys. Rev., **34**, 513 (1929).
40. Kemball C., Trans Faraday Soc., **42**, 526 (1946).
41. Kemball C., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A187**, 53 (1946); Kemball C., Proc. Roy. Soc., **A190**, 117 (1947).
42. Kemball C., Proc. Roy. Soc., **A201**, 377 (1950).
43. Bosworth R. C. L., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A162**, 1 (1937); Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **A162**, 32 (1937).
44. Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **A154**, 112 (1936).
45. Becker J. A., Phys. Rev., **33**, 1082 (1929).
46. Brattain W. H., Becker J. A., Phys. Rev., **43**, 428 (1933).
47. Benjamin M., Jenkins R. O., Proc. Roy. Soc., **A180**, 225 (1942).
48. См. ссылку 8, стр. 269.

49. Barrer R. M., J. Chem. Soc., 1936, 1261.
50. Barrer R. M., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., A149, 231, 253 (1935); Barrer R. M., Proc. Roy. Soc., A149, 253 (1935); Barrer R. M., J. Chem. Soc., 1936, 1256.
51. Rideal E. K., Trapnell B. M. W., J. chim. Phys., 47, 126 (1950).
52. Beebe R. A., Dowden D. A., J. Amer. Chem. Soc., 60, 2912 (1938).
53. Garner W. E., J. Chem. Soc., 1947, 1239.
54. Garner W. E., Veal F. J., J. Chem. Soc., 1935, 1487; Dowden D. A., Garner W. E., J. Chem. Soc., 1939, 893; Garner W. E., Ward T., J. Chem. Soc., 1939, 857; Ward T., J. Chem. Soc. 1947, 1244; Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., Proc. Roy. Soc., A197, 294 (1949); Garner W. E., Stone F. S., Tiley P. F., Proc. Roy. Soc., A211, 472 (1952).
55. Sherman A., Eyring H., J. Amer. Chem. Soc., 54, 2661 (1932).
56. Sherman A., Sun C. E., Eyring H., J. Chem. Phys., 3, 49 (1935).
57. Okamoto G., Horiuti J., Hirota K., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 29, 223 (1936).
58. Langmuir I., Villars D. S., J. Amer. Chem. Soc., 53, 486 (1931).
59. Johnson M., Vick F. A., Proc. Roy. Soc., A151, 308 (1935).
60. Bosworth R. C. L., Rideal E. K., Physica, 4, 925 (1937).
61. Langmuir I., Phys. Rev., 22, 357 (1923).
62. Andrews M. R., Phys. Rev., 33, 454 (1929).

Г л а в а 4

СКОРОСТИ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ. II. КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ И ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ЗАПОЛНЕНИЯ

ВЫЧИСЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ k И σ МЕТОДОМ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ [1]

Равновесие между двумя реагирующими веществами A и B



определяется отношением равновесных концентраций c_A и c_B . Это отношение равно отношению вероятностей существования молекул в виде A и в виде B , т. е. отношению функций распределения f_A и f_B . Таким образом,

$$k_e = \frac{c_B}{c_A} = \frac{f_B}{f_A}. \quad (4.2)$$

Предполагается, что в этих уравнениях энергетические уровни A и B отнесены к одному и тому же нулевому уровню. Удобнее определять величины энергии относительно значения энергии молекул при абсолютном нуле. Если E — разность между энергиями E_A и E_B веществ A и B при абсолютном нуле, константа равновесия принимает вид

$$k_e = \frac{c_B}{c_A} = \frac{f_B}{f_A} e^{-E/RT}. \quad (4.3)$$

Этот результат получается перемножением $e^{-E_B/RT}$ и $e^{-E_A/RT}$, входящих в члены f_A и f_B .

Функции распределения можно написать в виде произведений отдельных функций, соответствующих каждому виду движения. Таким образом, для молекулы, которая обладает поступательным, вращательным и колебательным движениями,

$$f = f_T f_R f_V. \quad (4.4)$$

Для поступательного движения с одной степенью свободы, т. е. вдоль одной координаты,

$$f_T = \frac{\sqrt{2\pi mkT}}{h} \cdot l_1, \quad (4.5)$$

где m — масса частицы, h — постоянная Планка, l_1 — расстояние вдоль координаты, по которой молекула может двигаться. Для молекулы, находящейся в прямоугольном сосуде и обладающей тремя поступательными степенями свободы, функция распределения равна произведению трех таких членов, а именно:

$$f_T = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V, \quad (4.6)$$

где $V = l_1 l_2 l_3$ — объем прямоугольного сосуда.

В случае линейных молекул, обладающих двумя вращательными степенями свободы, функция распределения имеет вид

$$f_R = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}, \quad (4.7)$$

где I — момент инерции.

Для молекулы, обладающей колебательной степенью свободы с частотой ν ,

$$f_V = (1 - e^{-h\nu/kT})^{-1}. \quad (4.8)$$

Важное значение имеют два предельных значения f_V . Если ν так мало, что $h\nu \ll kT$, то f_V приблизительно равна $kT/h\nu$. Если же ν столь велико, что $h\nu \gg kT$, то f_V близка к единице.

До сих пор рассматривалось равновесие, а не кинетика. Для вывода уравнения скорости адсорбции рассмотрим потенциальную энергию реагирующей системы в виде функции координаты реакции (см. на стр. 19 рис. 4). При движении из газовой фазы к адсорбированному слою молекула проходит через потенциальный энергетический барьер, высота которого представляет энергию активации. Предполагают, что на вершине барьера молекулы находятся в активированном или переходном состоянии в статистическом равновесии с молекулами газовой фазы и со свободными центрами поверхности.

Кроме того, полагают, что в переходном состоянии активированный комплекс колеблется с частотой ν вдоль координаты реакции (т. е. перпендикулярно к поверхности). Это колебание имеет необычную особенность: как только молекула начинает двигаться от поверхности или к поверхности, ее энергия падает и она переходит в более

устойчивое состояние. В отличие от обычного колебания в данном случае не имеется возвращающей силы, а поэтому каждое колебание приводит к адсорбции или к десорбции. Следовательно, γ является частотой разложения комплексов. Если c^+ — концентрация комплексов на 1 см^2 поверхности, скорость адсорбции на единицу поверхности

$$u = \gamma c^+. \quad (4.9)$$

Подобно этому скорость десорбции выражается следующим уравнением:

$$u' = \gamma c^+. \quad (4.10)$$

Выведем теперь выражение скорости γc^+ через функции распределения.

Скорость адсорбции.

1. Неподвижный переходный комплекс

Если N_g — число молекул газа в объеме $V \text{ см}^3$, а N_s и N^+ — число свободных центров и переходных комплексов на поверхности с площадью $S \text{ см}^2$, то в системе можно определить следующие концентрации:

$$c_g = N_g/V \text{ (молекул газа в } 1 \text{ см}^3\text{),}$$

$$c_s = N_s/S \text{ (свободных центров на } 1 \text{ см}^2\text{),}$$

$$c^+ = N^+/S \text{ (переходных комплексов на } 1 \text{ см}^2\text{).}$$

Для однородной поверхности константа равновесия между комплексами, молекулами газа и свободными центрами

$$k^+ = \frac{c^+}{c_g c_s} = \frac{N^+}{(N_g/V) N_s} = \frac{f^+}{(f_g/V) f_s}, \quad (4.11)$$

где величины f^+ , f_g и f_s — соответствующие полные функции распределения. Заменяя функцию распределения газа в единице объема (f_g/V) на F_g и выделяя нулевые энергии

из функций распределения, получим уравнение (4.11) в виде

$$\frac{c^+}{c_g c_s} = \frac{f^+}{F_g f_s} e^{-E/RT}, \quad (4.12)$$

где E — энергия активации адсорбции.

Функция распределения f^+ имеет член, обусловленный колебанием, направленным перпендикулярно к поверхности. Поскольку отсутствует возвращающая сила, этому колебанию соответствует низкая частота и для него функция распределения равна $kT/h\nu$. Выделяя этот член из f^+ , получают

$$\frac{c^+}{c_g c_s} = \frac{kT}{h\nu} \cdot \frac{f^+}{F_g f_s} \cdot e^{-E/RT}, \quad (4.13)$$

где в f^+ это колебание больше не входит. Тогда скорость хемосорбции принимает следующий вид:

$$u = \nu c^+ = c_g c_s \frac{kT}{h} \frac{f^+}{F_g f_s} e^{-E/RT}. \quad (4.14)$$

Возможны следующие упрощения уравнения (4.14):

1. Для идеального газа $c_g kT = p$.
2. Поскольку переходный комплекс неподвижен, функция распределения f^+ не содержит членов, связанных с поступательным или вращательным движением. Она составлена только членами уравнения, обусловленными внутренними колебаниями; для обычных молекул частоты таких колебаний высоки, и поэтому $f^+ = 1$.

3. Для твердого тела частота колебательного движения также высока, и поэтому $f_s = 1$.

4. Из F_g можно выделить функцию распределения поступательного движения единицы объема

$$F_g = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot b_g, \quad (4.15)$$

где b_g — функция распределения вращения и колебания.

5. Если n_s — общее число центров на единицу поверхности, а $f(\theta)$ — доля центров, доступных для хемосорбции, то $c_s = n_s f(\theta)$.

Вводя эти упрощения в уравнение (4.14), получаем

$$u = \frac{n_s h^2}{2\pi m k T b_g} \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot f(\theta) e^{-E/RT}. \quad (4.16)$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением скорости для однородной поверхности

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k T}} f(\theta) e^{-E/RT}, \quad (4.17)$$

получаем

$$\sigma = \frac{n_s h^2}{2\pi m k T b_g}. \quad (4.18)$$

Обычно n_s равно приблизительно 10^{15} центров на 1 см^2 . При комнатных температурах для небольших молекул $\frac{h^2}{2\pi m k T}$ примерно составляет около 10^{-16} , а b_g около 10^4 . Следовательно, $\sigma \simeq 10^{-5}$. При хемосорбции одиночных атомов, таких, как атомы паров металлов, адсорбат не имеет ни вращательной, ни колебательной энергии. Поэтому $b_g = 1$, и при комнатных температурах $\sigma \simeq 10^{-1}$.

Скорость адсорбции.

2. Подвижный переходный комплекс

Различают два предельных случая подвижности. В первом случае молекулы вполне свободно мигрируют по всей поверхности. Во втором — молекулы мигрируют свободно только в области данного центра и переходят на соседние центры активированными скачками. К хемосорбции относится второй случай, и для него уравнение (4.14) можно упростить следующим образом:

$$\text{а.} \quad \left. \begin{aligned} c_g k T &= p \\ f_s &= 1 \\ c_s &= n_s f(\theta) \\ F_g &= \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot b_g \end{aligned} \right\} \text{как и прежде.}$$

6. Комплекс обладает двумя степенями поступательной свободы внутри площади A см², приходящейся на один центр, где $A = 1/n_s$, и, кроме того, обладает теми же вращательными и колебательными степенями свободы, которые присущи молекуле в газовой фазе. Поэтому

$$f^+ = \frac{2\pi mkT}{h^3} \cdot \frac{1}{n_s} \cdot b_g. \quad (4.19)$$

Вводя это упрощение в уравнение (4.14), получаем

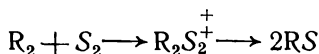
$$u = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot f(0) e^{-E/RT} \quad (4.20)$$

и, сравнивая уравнения (4.20) и (4.17), видим, что $\sigma = 1$.

Адсорбция с диссоциацией

До сих пор предполагалось, что молекулы адсорбируемого вещества не диссоциируют при хемосорбции. Однако это происходит редко и уместно выяснить, изменяет ли диссоциация уравнение скорости (4.14) и полученные значения σ .

Если молекула R_2 адсорбируется на двух центрах S в виде двух радикалов R , адсорбцию можно представить уравнением



с образованием на медленной стадии активированного комплекса $R_2 S_2^+$.

Это приводит к уравнению скорости адсорбции такого вида:

$$u = c_g c_{s_2} \frac{kT}{h} \cdot \frac{f^+}{F_g f_{s_2}} e^{-E/RT}. \quad (4.21)$$

Уравнение (4.21) формально тождественно уравнению (4.14), поэтому σ при диссоциации не изменяется.

Скорость десорбции

При выводе уравнения скорости десорбции допускают, что между адсорбированными молекулами и активными комплексами устанавливается статистическое равновесие.

Активные комплексы колеблются перпендикулярно поверхности с частотой разложения комплексов ν .

В этом равновесии поверхностные центры не принимают участия, и в отсутствие ассоциации константа равновесия выражается простым соотношением

$$k^+ = \frac{c^+}{c_a} = \frac{f^+}{f_a}, \quad (4.22)$$

где f^+ и f_a — полные функции распределения комплексов и адсорбированных молекул соответственно, а c^+ и c_a — их концентрации. Выделяя нулевые энергии из функций распределения, а из f^+ еще и член $kT/h\nu$, характеризующий колебание, перпендикулярное к поверхности, получаем

$$\frac{c^+}{c_a} = \frac{kT}{h\nu} \cdot \frac{f^+}{f_a} e^{-E'/RT}, \quad (4.23)$$

где E' — энергия активации десорбции. Тогда скорость десорбции принимает следующее выражение:

$$u' = \nu c^+ = c_a \frac{kT}{h} \cdot \frac{f^+}{f_a} \cdot e^{-E'/RT}. \quad (4.24)$$

Если $f'(\theta)$ — доля центров, доступных для десорбции, а n_s — общее число центров на 1 см^2 , то $c_a = n_s f'(\theta)$. Подставляя это выражение в уравнение (4.24) и сравнивая полученное уравнение с уравнением десорбции для однородной поверхности

$$u' = K f'(\theta) e^{-E'/RT}, \quad (4.25)$$

получаем

$$K = n_s \frac{kT}{h} \cdot \frac{f^+}{f_a}. \quad (4.26)$$

Следует рассмотреть два случая:

1. Если комплексы и адсорбированные молекулы обладают одинаковыми степенями свободы, то $f^+ = f_a$ и

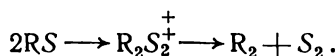
$$K = n_s \frac{kT}{h}. \quad (4.27)$$

Таким образом, K пропорционально T и равно $6,24 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при комнатной температуре и $2,08 \cdot 10^{28}$ при 1000°K (считая, что $n_s = 10^{15}$ центров на 1 см^2).

2. Поскольку активный комплекс менее прочно связан с поверхностью, чем адсорбированные молекулы, он может обладать большей свободой движения, и тогда отношение f^+/f_a значительно превышает единицу. В предельном случае, когда комплекс обладает поступательной и вращательной степенями свободы, а адсорбированная молекула ими не обладает, отношение f^+/f_a может быть равным 10^3 или 10^4 и вычисленные величины K в это же число раз превышают ранее указанные.

Ассоциация при десорбции

Если при десорбции происходит ассоциация, уравнение (4.26) неприменимо. Рассмотрим случай, когда два радикала R , адсорбированные на центрах S , соединяются при десорбции в молекулу R_2



Это приводит к следующему уравнению скорости десорбции

$$u' = \frac{kT}{h} \cdot c_a^2 \cdot \frac{f^+}{f_a^2} \cdot e^{-E'/RT}. \quad (4.28)$$

Помня, что в уравнении (4.28) $c_a^2 = n_s f'(\theta)$, получаем

$$k = n_s \cdot \frac{kT}{h} \cdot \frac{f^+}{f_a^2}. \quad (4.29)$$

Следует рассмотреть три случая:

1. Если и комплексы и адсорбированные радикалы неподвижны, то

$$f^+ = f_a = 1 \quad \text{и} \quad K = n_s kT/h.$$

2. Иногда комплекс может быть подвижен, а адсорбированные радикалы неподвижны. Например, атомы кисло-

рода, хемосорбированные на поверхности металла, по-видимому, неподвижны даже при высоких температурах, нужных для десорбции, а молекулярные комплексы, будучи слабо связанными, подвижны. В этом случае $f_a = 1$, но f^+ может значительно превышать единицу. Тогда десорбция протекает быстрее, чем в первом случае.

3. Могут быть подвижными как радикалы, так и комплексы. В качестве примера может служить десорбция водорода, хемосорбированного поверхностями металла в виде атомов. При образовании комплекса молекула водорода теряет две поступательные степени свободы и отношение f^+/f_a^2 становится меньше единицы. Однако это в некоторой степени компенсируется функцией распределения вращательного движения, значительной по величине для комплекса, но равной единице для адсорбированных атомов. Обычно первый эффект больше второго, а поэтому десорбция протекает медленнее, чем в первом случае.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ТРАКТОВКА КОЭФФИЦИЕНТОВ K и σ

Коэффициенты K и σ определены Леннард-Джонсом и его сотрудниками [2] при помощи квантовой механики.

При рассмотрении скорости адсорбции сначала записывают волновые функции отдельно для твердого тела и для молекулы газа, а затем вычисляют вероятность перехода кванта энергии от молекулы к твердому телу. Вследствие этой передачи кванта энергии система из неадсорбированного состояния со всевозможными значениями энергии переходит в адсорбированное состояние с серией дискретных уровней энергии. Передача кванта от твердого тела к адсорбированной молекуле равноценна десорбции.

Однако можно рассчитать вероятность передачи только одного кванта энергии, хемосорбция же в общем требует передачи нескольких квантов, и поэтому расчет, строго говоря, ограничен физической адсорбцией. Но при адсорбции каждая молекула, обладающая энергией, необходимой для активации, вероятно, переходит из состояния физической адсорбции в состояние химической адсорбции, и коэффи-

циенты K и σ , вычисленные Леннард-Джонсом, можно применить и к хемосорбции.

Численные значения коэффициента σ для адсорбции водорода представлены в табл. 14.

Таблица 14
КОЭФФИЦИЕНТЫ КОНДЕНСАЦИИ ВОДОРОДА

$\Theta, ^\circ\text{K}$	При температуре, $^\circ\text{K}$		
	50	100	300
300	0,279	0,293	0,309
350	0,226	0,236	0,246
400	0,163	0,170	0,189

Они несколько меняются в зависимости от температуры адсорбции, а также от дебаевской характеристической температуры твердого тела (Θ).

В случае веществ, обычно используемых при адсорбции водорода, Θ колеблется между 225 и 420° K, и поэтому при комнатных и более низких температурах значение σ лежит между 0,2 и 0,4. Поскольку переходный комплекс, образующийся при адсорбции водорода, вероятно, подвижен, за исключением очень низких температур, вычисление методом статистической механики приводит к значению $\sigma = 1$.

Этот метод, по-видимому, справедлив только для трактовки физической десорбции и позволяет определить среднее время жизни частицы на поверхности τ . Оно связано с константой K следующим образом. Если молекула или атом адсорбируется и десорбируется без изменения, то частное от деления скорости испарения u' на число адсорбированных радикалов, приходящихся на 1 см², $n_s\theta$, дает среднюю вероятность десорбции в секунду.

Обратная величина этой вероятности есть среднее время жизни τ . Таким образом,

$$\tau = \frac{n_s\theta}{u'}, \quad (4.30)$$

а поскольку, если учесть уравнение (3.2),

$$u' = K(\theta) e^{-E'/RT}, \quad (4.31)$$

то

$$K = \frac{n_s e^{E'/RT}}{\tau}. \quad (4.32)$$

Для физической адсорбции водорода при комнатных температурах этот метод дает $\tau \cong 10^{-11}$ сек.; энергия активации десорбции E' равна в этом случае теплоте адсорбции и обычно составляет приблизительно 1500 кал/моль. Если $n_s = 10^{15}$ центров на 1 см², то по уравнению (4.32) $K = 1,37 \cdot 10^{27}$ см⁻² · сек⁻¹.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ДЕСОРБЦИИ K

1. Уравнение Поляни-Вигнера

Простое уравнение скорости десорбции атомов или молекул без ассоциации можно получить [3], предположив, что любая частица, обладающая достаточной энергией активации, десорбируется в течение одного колебания, направленного перпендикулярно к поверхности. Если частота этого колебания ν , то

$$u' = \nu n_s e^{-E'/RT}. \quad (4.33)$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением (4.31), можно показать, что

$$K = \nu n_s. \quad (4.34)$$

В случае химической связи ν , вероятно, составляет около 10^{13} сек⁻¹, и если n_s равняется 10^{15} центрам на 1 см², $K = 10^{28}$ см⁻² · сек⁻¹.

2. Уравнение Лэнгмюра

Используя эмпирическое уравнение давления пара, Лэнгмюр [4] вывел для τ выражение

$$\tau = 4,7 \cdot 10^{-27} \frac{n_s M^{1/2}}{T} e^{E'/RT}, \quad (4.35)$$

где M — молекулярный вес адсорбированной частицы. Подставляя это значение τ в уравнение (4.32), получаем

$$K = 2,1 \cdot 10^{26} \frac{T}{M^{1/2}}. \quad (4.36)$$

При комнатных температурах и для частиц с молекулярным весом 30—40 $K \simeq 10^{28} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

ОПЫТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ K и σ

1. Коэффициенты конденсации

Статистическая теория коэффициента конденсации показывает, что в случае подвижного активированного комплекса $\sigma \rightarrow 1$. В случае неподвижного комплекса σ падает до величин, значительно меньших единицы, а для молекул небольших размеров значение σ равно примерно 10^{-5} . Для хемосорбции опытные значения σ можно рассчитать по данным о скорости образования слоев цезия [5], кислорода [6] и азота [7] на вольфраме, как указано в гл. 3 (стр. 68). Для слоев цезия $\sigma = 1$, для слоев кислорода эта величина лежит между 0,35 и 1, а для слоев азота при комнатных температурах σ лежит между 0,55 и 1. Величины σ при физической адсорбции не определяли, но имеются некоторые значения σ для аналогичного процесса, а именно для конденсации пара на поверхности его собственной жидкости или твердого тела [8].

Для этого процесса в большинстве случаев $\sigma = 1$. В редких случаях σ меньше единицы, но по крайней мере для одного из этих случаев доказано [9], что это обусловлено переходом молекул из первоначального адсорбированного слоя, для которого σ равен единице, в жидкое или твердое состояние.

Поэтому вполне возможно, что для большинства адсорбционных процессов при обычных температурах σ близко к единице. Отсюда вытекает важное следствие, что, если σ для различных центров неоднородной поверхности заметно не изменяется, оно не зависит от θ .

Тем не менее некоторые комплексы, особенно комплексы азота на вольфраме, не могут обладать полной подвижностью. В этом случае σ падает с ростом температуры и составляет около 0,1 при 1000° (см. на стр. 80 рис. 31). Этот результат можно объяснить только некоторым ограничением свободы движения комплекса, ибо с ростом T уменьшается σ только для неподвижных переходных комплексов. Однако при комнатных температурах σ ненамного меньше единицы, а поэтому такое ограничение не может быть очень заметным.

2. Константы скорости десорбции

Квантово-механическая трактовка десорбции, а также уравнения Поляни-Вигнера и Лэнгмюра указывают на то, что K при комнатных температурах составляет около $10^{28} \text{ см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Статистическая трактовка десорбции

приводит к такому же значению K , если отношение f^+/f_a (или f^+/f_a^2 для десорбции с ассоциацией) равно единице.

Измерены скорости десорбции кислорода [10] и цезия [5] с вольфрама и окиси углерода с платины [11]. Скорость десорбции кислорода с разбавленных слоев на вольфраме при 2000 °K

$$u' = 1,34 \cdot 10^{31} e^{-162000/RT}. \quad (4.37)$$

Считая, что в условиях измерения θ равнялось 0,1 и что уравнение скорости десорбции имеет вид

$$u' = K\theta^2 e^{-E'/RT}, \quad (4.38)$$

получаем

$$K = 1,34 \cdot 10^{33}. \quad (4.39)$$

Для этого же случая уравнение теории переходного состояния (4.24) приводит к следующему выражению:

$$K = 4,2 \cdot 10^{28} f^+/f_a^2. \quad (4.40)$$

Теоретическое и опытное значения K находятся в соответствии только в том случае, если комплекс более подвижен, чем адсорбированные атомы, а поэтому $f^+/f_a^2 = 3 \cdot 10^4$.

Скорости десорбции CO с платины при 600°K

$$u' = 2,79 \cdot 10^{29} e^{-E'/RT}. \quad (4.41)$$

В этом случае величина θ неизвестна. Полагая ее равной 0,5 и применяя уравнение

$$u' = K\theta e^{-E'/RT}, \quad (4.42)$$

находим

$$K = 5,6 \cdot 10^{29}. \quad (4.43)$$

Для 600°К теория переходного состояния дает

$$K = 1,2 \cdot 10^{28} f^+ / f_a. \quad (4.44)$$

Теория совпадает с опытом здесь только в том случае, если комплекс более подвижен, чем адсорбированная молекула, а поэтому $f^+ / f_a \simeq 50$.

Полученные для десорбции цезия с вольфрама результаты даны в табл. 13, в которой $\alpha' = \ln [K\theta]$. Расчеты показывают, что K растет с θ от $8 \cdot 10^{26}$ (при $\theta = 0,01$) до $7 \cdot 10^{32}$ (при $\theta = 0,9$). В этом случае атомы цезия покрывают четыре поверхностных атома вольфрама, а поэтому $n_s = 2,5 \cdot 10^{14}$. Для десорбции при 500°К теория переходного состояния дает

$$K = 2,5 \cdot 10^{27} f^+ / f_a. \quad (4.45)$$

При низких значениях θ опыт и теория находятся в согласии, если комплекс и адсорбированная молекула обладают примерно одинаковыми подвижностями, но при высоких θ комплекс становится более подвижным, чем адсорбированный атом. Этот эффект, вероятно, обусловлен увеличением сил отталкивания, по мере того как слой становится более плотно упакованным.

Константу K нельзя считать универсальной величиной, поскольку она меняется от системы к системе и может заметно меняться с θ внутри одной системы.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОТ ВЕЛИЧИНЫ АДсорбЦИИ

Изменение скорости с θ обусловлено также членами $f(\theta)$ и $f'(\theta)$ уравнений (4.17) и (4.25). Эти члены представляют собой доли числа центров, доступных для адсорбции и десорбции соответственно. Они появляются потому, что адсорбция часто осуществляется только через столкновение молекулы газа с незанятым центром, а десорбция возможна только с занятых центров. В результате $f(\theta)$ становится большей при низких θ , а $f'(\theta)$ становится большей при высоких θ . Однако иногда молекула может сначала физически адсорбироваться на хемосорбированном

радикале и затем перемещаться по поверхности к свободному центру, на котором она сама хемосорбируется.

Если величины E , E' , K и σ не зависят от θ , изменение скорости с θ связано исключительно с членами $f(\theta)$ и $f'(\theta)$. При адсорбции значение σ , вероятно, близко к единице при всех θ , особенно если адсорбция неактивирована. Однако для активированной адсорбции E , по-видимому, растет с θ и изменение скорости с θ может быть в основном обусловлено этим ростом.

Скорость десорбции в большей степени зависит от θ не вследствие того, что изменяется член $f'(\theta)$, а вследствие изменения энергии активации E' и константы скорости K , зависящих от θ .

Рассмотрим сначала члены $f(\theta)$ и $f'(\theta)$ отдельно. Главное достоинство такого подхода состоит в том, что раскрытие члена $f(\theta)$ для скорости неактивированной хемосорбции приводит к выражению

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k T}} f(\theta). \quad (4.46)$$

Затем рассмотрим случай, когда E , E' и K также изменяются с θ .

ЧЛЕНЫ $f(\theta)$ И $f'(\theta)$

Рассматривают три отдельных типа адсорбции. В адсорбции первого типа адсорбированная молекула занимает один центр. В адсорбции остальных двух типов она занимает два центра. Возможны два способа, которыми это можно осуществить. Рассматривают подвижные и неподвижные слои и предполагают, что при адсорбции молекула газа должна сталкиваться непосредственно со свободным центром.

Молекула занимает на поверхности один центр

Если θ — степень заполнения, то $(1 - \theta)$ — доля незанятых одиночных центров. Вероятность того, что сталкивающаяся молекула ударяется в свободный центр, одинакова для подвижных и неподвижных слоев

$$f(\theta) = 1 - \theta. \quad (4.47)$$

Подобным же образом может происходить и десорбция с одиночного занятого центра, и, следовательно,

$$f'(\theta) = \theta. \quad (4.48)$$

Молекула занимает два центра

Молекула может занимать два центра, если она диссоциирует на два радикала, занимающих по одному центру, или если она адсорбируется без диссоциации, но имеет такие размеры, что препятствует адсорбции других молекул на соседних центрах.

Слой обоих типов описываются дальше как слои типов I и II. Примером слоя типа II является адсорбция на грани (100) объемноцентрированной кубической решетки металла, при которой каждая молекула препятствует адсорбции на четырех ближайших соседних центрах (см. на стр. 90 рис. 34). В плотно упакованном слое такого рода число адсорбированных молекул равно половине числа поверхностных центров.

Адсорбции типов I и II отличаются одна от другой тем, что для адсорбции типа I необходимо только два свободных ближайших соседних центра, тогда как для адсорбции типа II необходима группа из пяти центров.

Адсорбция типа I

Неподвижные слои. В этом случае $f(\theta)$ можно, по-видимому, приравнять $(1 - \theta)^2$. Для небольших значений θ это справедливо. Однако на рис. 33 (стр. 89) показано, что в адсорбции этого типа имеются некоторые неиспользованные одиночные центры в целиком заполненных слоях, которые появляются, если два свободных центра из группы в три центра покрываются, а третий остается незанятым.

Этот процесс наблюдается в значительной мере в конце хемосорбции и вызывает большую вероятность адсорбции при более высоких θ , чем это указывается членом уравнения $(1 - \theta)^2$.

Вероятность того, что любой центр является свободным, равна $(1 - \theta)$; вероятность того, что центр, ближайший

к незанятому центру, сам является незанятым, оказывается равной [12]

$$\frac{z}{z-\theta} \cdot (1-\theta),$$

где z — число ближайших центров вокруг данного центра. Следовательно,

$$f(\theta) = \frac{z}{z-\theta} \cdot (1-\theta)^2. \quad (4.49)$$

При низких значениях θ , $f(\theta) \rightarrow (1-\theta)^2$; при высоких значениях θ ,

$$f(\theta) \rightarrow \frac{z}{z-1} (1-\theta)^2.$$

При десорбции $f'(\theta)$ меньше, чем θ^2 . Таким образом, вероятность занятия любого одного центра равна θ , но вероятность того, что центр, близкий к незанятому центру, был бы также занят, оказывается равной

$$\frac{(z-1)^2}{z(z-\theta)} \theta,$$

поэтому

$$f'(\theta) = \frac{(z-1)^2}{z(z-\theta)} \theta^2. \quad (4.50)$$

Таким образом, при

$$\theta \rightarrow 1 \quad f'(\theta) = \frac{z-1}{z} \theta^2, \quad \text{при} \quad \theta \rightarrow 0 \quad f'(\theta) = \frac{(z-1)^2}{z^2} \theta^2.$$

Поскольку при адсорбции некоторые одиночные центры остаются незанятыми, при десорбции некоторые одиночные атомы остаются на поверхности и не десорбируются в отсутствие атомов на ближайших соседних центрах.

Подвижные слои. В подвижных слоях атомы стремятся распространиться вследствие сил отталкивания, действующих между ними. Поэтому свободные центры также перемещаются, и, хотя вероятность любого одного центра стать свободным равна $(1-\theta)$, вероятность того, что центр, ближайший к незанятому центру, сам будет не занят, меньше, чем $(1-\theta)$. Степень проявления этого эффекта определяется относительными величинами энергии отталкивания, вызывающей перемещение по поверхности, и тепловой кинетической энергии, стремящейся создать случайное распределение в адсорбированном слое.

При рассмотрении подвижных слоев обычно предполагают, что силы отталкивания уменьшаются достаточно быстро с расстоянием и что они значительны только для атомов, адсорбированных на ближайших соседних центрах. Это предположение является превосходным приближением для коротко действующих сил, энергия которых пропорциональна r^{-12} (r — расстояние между атомами), и удовлетворительным приближением для отталкивания диполь — диполь, где силы пропорциональны r^{-4} .

Если V — энергия взаимодействия между атомами на ближайших соседних центрах и другими взаимодействиями можно пренебречь, то, как показал Пирлс [13],

$$f(\theta) = \frac{1 - \theta}{1 + \varepsilon}, \quad (4.51)$$

где $\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{\varepsilon(1 + \eta\varepsilon)}{1 + \varepsilon}$ и $\eta = e^{-V/RT}$.

Выражение $\frac{1}{1 + \varepsilon}$ является вероятностью того, что центр, соседний со свободным центром, сам не занят. Только в особых случаях, когда нет никакого взаимодействия

$$(V = 0 \text{ и } \eta = 1) \quad \frac{1}{1 + \varepsilon} = 1 - \theta \text{ и } f(\theta) = (1 - \theta)^2.$$

Зависимость $f(\theta)$ от V очень заметна при высоких значениях θ и при низких температурах. Например, при $\theta = 0,98$ и при -78° $f(\theta)$ уменьшается в 10^5 раз с ростом V от 0 до 4500 кал/моль.

Однако взаимодействия в подвижных слоях вследствие изменения члена $f(\theta)$ почти не влияют на скорость адсорбции [14]. Рассмотрение адсорбции с точки зрения статистической механики показало, что скорость адсорбции пропорциональна c_{s_2}/f_{s_2} , где c_{s_2} — концентрация свободной пары смежных центров, а f_{s_2} — их функция распределения. Используя уравнение (4.51), можно показать, что c_{s_2} , которое равно $n_s f(\theta)$, пропорциональна η , но это же самое относится и к f_{s_2} , поскольку свободная пара центров имеет энергию V , которая выше, чем энергия двух отдельных центров. Таким образом, c_{s_2}/f_{s_2} не зависит от η (т. е. от V)

и на чистую скорость хемосорбции взаимодействия влияния не оказывают. При рассмотрении скорости хемосорбции можно пренебречь взаимодействиями в адсорбированном слое, т. е. положить $V=0$. Тогда для неактивированной хемосорбции в подвижном слое получаем:

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k T}} (1 - \theta)^2. \quad (4.52)$$

В случае десорбции $f'(\theta)$ уменьшается за счет эффекта растекания, особенно при низких значениях θ , когда растекание может происходить наиболее эффективно. Пирлс [13] нашел, что

$$f'(\theta) = \theta \frac{\eta_\epsilon}{1 + \eta_\epsilon}. \quad (4.53)$$

Вероятность, что центр, соседний с незанятым центром, сам является свободным, равна поэтому $\eta_\epsilon/(1 + \eta_\epsilon)$. Значение $f'(\theta)$ зависит от величины V , и при $\theta=0,05$ и комнатной температуре уменьшается в 10^3 раз при увеличении V от 0 до 3500 кал/моль.

Взаимодействия изменяют скорость десорбции за счет изменения функций распределения так же, как за счет изменения $f'(\theta)$. Скорость десорбции пропорциональна c_{a_2}/f_{a_2} где $c_{a_2} = n_s f'(\theta)$, а f_{a_2} — функция распределения пары занятых центров. Подобная аргументация приводит к тому, что c_{a_2}/f_{a_2} не зависит от V , и чистая скорость десорбции равна

$$u' = K \theta^2 e^{-E'/RT}. \quad (4.54)$$

Адсорбция типа II

Неподвижные слои. Так же как для слоев типа I, адсорбция в неподвижных слоях типа II заканчивается, когда упаковка меньше оптимальной. На квадратной решетке при адсорбции типа II должна быть свободной группа из пяти центров и $\theta_{\max} = 0,74\theta_i$, где θ_i — доля, соответствующая плотной упаковке, составляет 0,5. Вследствие этого адсорбция происходит гораздо быстрее, чем указывается вероятностным членом $f(\theta) = (1 - \theta)^5$.

Тонкс показал [15], что $f(\theta)$ в действительности выражается кубической зависимостью от θ ; коэффициенты этой зависимости можно определить подстановкой. Измеряя θ относительно плотной упаковки, он нашел, что

$$f(\theta) = 1 - \frac{5}{2} \theta + \frac{3}{2} \theta^2 + \frac{3}{4} \theta^3. \quad (4.55)$$

Для $\theta > 0,5$ метод оказывается неточным и приближенная трактовка для $1,0 > \theta > 0,5$ дает

$$f(\theta) = \frac{1}{2} [(1 - \theta) - 3(1 - \theta)^3 + 5(1 - \theta)^4]. \quad (4.56)$$

Поскольку адсорбция типа II не включает диссоциацию, десорбция происходит с любого одиночного занятого центра и

$$f'(\theta) = \theta. \quad (4.57)$$

Тонкс вывел также приближенные выражения для определения $f(\theta)$ в случае адсорбции, когда требуется группа из девяти свободных центров [15]. Это не относится к адсорбции типа II, поскольку $\theta_i = 0,25$, а не 0,5, но следует заметить, что для такой адсорбции

$$f(\theta) = 1 - \frac{9}{4} \theta + \theta^2 \quad \text{для } \theta \rightarrow 0, \quad (4.58)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{2} (1 - \theta)^2 \quad \text{для } \theta \rightarrow 1, \quad (4.59)$$

причем θ опять измеряется относительно θ_i . Для десорбции снова справедливо уравнение (4.57).

Подвижные слои. Для подвижных слоев типа II так же, как и для подвижных слоев типа I, растекание уменьшает $f(\theta)$, и здесь также происходит изменение в функции распределения необходимых групп свободных центров, которое возмещает действия растекания.

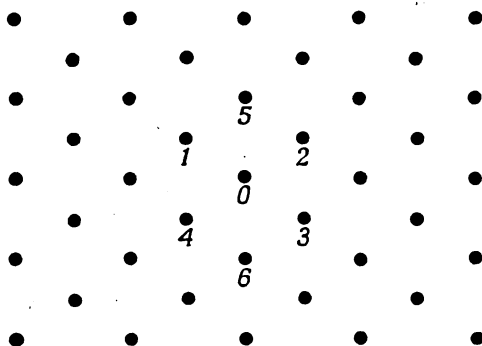
Образование подвижного слоя типа II на грани вольфрама (110) было рассмотрено Робертсом [16] (см. рис. 39). Хемосорбция на центре 0 (рис. 39) препятствует адсорбции на ближайших соседних центрах 1, 2, 3 и 4, но при этом возможна адсорбция на более удаленных центрах 5 и 6. Слой плотно упакован при $\theta_i = 0,5$.

Предполагая, что взаимодействие между ближайшими соседними центрами равно V , где $\eta = e^{-V/RT}$, и что все

другие взаимодействия малы, Робертс получил следующее выражение:

$$f(\theta) = (1 - \theta) \cdot F(\theta, \eta). \quad (4.60)$$

Функция $F(\theta, \eta)$, таким образом, представляет вероятность, что все четыре центра, близкие к занятому центру, одновременно не заняты, для данных значений θ и η ее можно подсчитать.



Р и с. 39. Группа центров на грани вольфрама (110).

Влияние взаимодействия на функцию распределения групп из центров не рассматривалось. Однако, по-видимому, функция распределения группы из пяти центров в $e^{-4V/RT} = \eta^4$ раз больше функции распределения пяти отдельных центров и, следовательно, чистая скорость неактивированной адсорбции составила бы

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k T}} \cdot \frac{(1 - \theta) F(\theta, \eta)}{\eta^4}. \quad (4.61)$$

СЛУЧАИ, КОГДА МОЛЕКУЛЫ, УДАРЯЮЩИЕСЯ О ЗАНЯТЫЕ ЦЕНТРЫ, МОГУТ ХЕМОСОРБИРОВАТЬСЯ

Данные по скоростям хемосорбции цезия, азота и кислорода на вольфраме показывают, что хемосорбция для молекул газа, сталкивающихся с занятыми центрами, возможна,

Наиболее ярким примером такого рода хемосорбции является адсорбция цезия [5]. Здесь все ударяющиеся о поверхность атомы хемосорбируются при всех значениях θ между 0 и 0,98. Это должно означать, что атомы, ударяясь о занятые места, удерживаются вандерваальсовыми силами и затем мигрируют по поверхности, пока не достигнут свободных центров, на которых они хемосорбируются.

При хемосорбции азота [7] вероятность прилипания s , определенная выражением

$$s = \sigma f(\theta) e^{-E/RT}, \quad (4.62)$$

остаётся постоянной при комнатных температурах, между $\theta = 0$ и $\theta = 0,3$ (см. на стр. 80 рис. 31), хотя число свободных центров уменьшается. Это снова показывает, что молекулы могут физически адсорбироваться на занятых центрах и мигрировать к свободным центрам. Однако при более высоких значениях θ s начинает падать; при этих условиях молекулы, ударяющиеся о занятые центры, должны мигрировать до достижения свободных центров, при этом они преимущественно десорбируются в возрастающем количестве.

При более высоких температурах s падает во всем интервале θ ; при более коротком времени жизни физически адсорбированных молекул миграция их на какое-либо расстояние перед десорбцией невозможна.

Кислород, адсорбированный на вольфраме прикомнатных температурах, образует неподвижный слой типа II, и уравнение скорости поэтому получает вид

$$\frac{d\theta}{dt} = B p \frac{z}{z - \theta} (1 - \theta)^2, \quad (4.63)$$

где координационное число z равно 4, а

$$B = \frac{2}{n_s} \cdot \frac{\sigma e^{-E/RT}}{\sqrt{2\pi m k T}}. \quad (4.64)$$

Моррисон и Робертс [6] получили экспериментальные значения зависимости $\frac{1}{p} \cdot \frac{d\theta}{dt}$ от θ . Эти значения представлены в табл. 15 вместе с величинами $B \frac{z}{z - \theta} (1 - \theta)^2$, причем величина B выбрана так, чтобы опытные и вычисленные значения сходились при $\theta = 0$.

Опытное значение скорости, как видно из данных таблицы, превышает рассчитанное, причем это превышение увеличивается с ростом θ . Нет никакой причины для роста B с θ , и поэтому этот эффект должен быть следствием вторичного механизма хемосорбции, а именно переноса молекул с физически адсорбированного второго слоя; перенос с ростом θ становится более заметным. Моррисон и Робертс нашли, что физическая адсорбция в условиях опыта происходит в заметной степени, причем из результатов их работы следует, что расхождение между расчетными и опытными данными в табл. 1 можно объяснить тем, что молекулы, физически адсорбированные на хемосорбированных атомах, претерпевают перед десорбцией в среднем две миграции между центрами.

Таблица 15

ВЫЧИСЛЕННЫЕ И ОПЫТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ СКОРОСТИ
ХЕМОСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ВОЛЬФРАМЕ

θ	$\frac{1}{p} \cdot \frac{d\theta}{dt} \cdot 10^{-2} \text{дин}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	$B \frac{z}{z-\theta} (1-\theta)^2$
0,0	7,0	7,0
0,2	6,0	4,7
0,4	4,9	2,8
0,6	3,9	1,32
0,8	2,8	0,35

Результаты этой работы показывают возможную неточность предположения, что хемосорбция требует столкновения молекул с незанятыми центрами. Статистическая вероятность адсорбции фактически определяется лишь членами $f(\theta)$ предыдущего раздела, если только температура адсорбции достаточно высока, чтобы влиянием второго слоя можно было пренебречь. Чтобы быть в этом уверенным, температуру при опытах следует поддерживать значительно выше нормальной точки кипения адсорбируемого вещества.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ОТ θ ВСЛЕДСТВИЕ ИЗМЕНЕНИЯ E И E' С θ

Для неактивированной адсорбции зависимость скорости от θ учитывается исключительно статистически. Имеется доказательство, что в случаях активированной адсорбции

и для любой десорбции энергии активации E и E' с ростом θ соответственно увеличиваются или уменьшаются, и зависимость скорости от θ может быть обусловлена прежде всего этим явлением. В частности, если E и E' изменяются линейно с θ в соответствии с уравнениями

$$E = E_0 + \alpha\theta, \quad (4.65)$$

$$E' = E'_0 - \beta\theta, \quad (4.66)$$

которые для некоторых систем экспериментально подтверждаются, то можно вывести уравнения скорости, вполне пригодные в широких пределах [17, 18].

Возможны две причины изменения E и E' с θ . В случае однородной поверхности это изменение связано с взаимодействием в поверхностном слое. Для неоднородной поверхности оно является следствием того, что центры обладают различными адсорбционными свойствами.

Для поверхностей обоих типов необходимы отдельные трактовки, причем в обоих случаях для простоты рассмотрим адсорбцию на одиночных центрах.

Однородная поверхность

Поскольку все центры одинаковы, значения E и E' из уравнений (4.65) и (4.66) можно подставить в уравнения скорости

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi mkT}} (1 - \theta) e^{-E/RT} \quad (4.67)$$

и

$$u' = K\theta e^{-E'/RT}. \quad (4.68)$$

Предполагая, что σ и K мало изменяются с θ , получаем

$$u \propto (1 - \theta) e^{-\alpha\theta/RT}, \quad (4.69)$$

$$u' \propto \theta e^{\beta\theta/RT}. \quad (4.70)$$

Предполагая, что при адсорбции θ сильно отличается от единицы, можно пренебречь изменением $(1 - \theta)$ по сравнению с изменением $e^{-\alpha\theta/RT}$. Точно так же для десорбции,

за исключением области $\theta \rightarrow 0$, член $e^{\beta\theta/RT}$ является более важным. При этих условиях

$$u \propto e^{-\alpha\theta/RT}, \quad (4.71)$$

$$u' \propto e^{\beta\theta/RT}. \quad (4.72)$$

Неоднородная поверхность

Изменение активности на неоднородной поверхности рассматривается при помощи деления поверхности на ряд однородных элементов ds . Для единицы поверхности $\int ds = 1$ и уравнения (4.65) и (4.66) переходят в

$$E = E_0 + \alpha s, \quad (4.73)$$

$$E' = E'_0 - \beta s. \quad (4.74)$$

Если степень заполнения для бесконечно малого элемента равна θ_s , выражения для скорости получают интегрированием по всей поверхности:

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k T}} \int_0^1 (1 - \theta_s) e^{-(E_0 + \alpha s)/RT} ds, \quad (4.75)$$

$$u' = K \int_0^1 \theta_s e^{-(E'_0 - \beta s)/RT} ds. \quad (4.76)$$

Эти уравнения решить нелегко, а поэтому делается приближение. Если при адсорбции E изменяется сильно, то центры на поверхности с низкими значениями E заполняются гораздо быстрее, чем те участки поверхности, для которых значения E высоки. Поэтому в данный момент поверхность будет состоять из двух частей — почти заполненной части (низкие E) и почти свободной части (высокие E). В этом случае интеграл уравнения (4.75) можно заменить интегралом, относящимся только к свободной части поверхности, для которой $1 - \theta_s = 1$. Пределами этого интегрирования являются $s = \theta$ (доля поверхности, покрытой в данный момент) и $s = 1$. Тогда

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k T}} \int_{\theta}^1 e^{-(E_0 + \alpha s)/RT} ds. \quad (4.77)$$

Таким же образом при десорбции интеграл уравнения (4.76) можно заменить интегралом, относящимся только к покрытой части поверхности (высокие E'), для которой $\theta_s = 1$ в пределах от $s = 0$ до $s = \theta$. Тогда

$$u' = K \int_0^{\theta} e^{-(E'_0 - \beta s)/RT} ds. \quad (4.78)$$

При интегрировании уравнений (4.77) и (4.78) получаем

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi mkT}} \cdot \frac{RT}{\alpha} e^{-E_0/RT} (e^{-\alpha\theta/RT} - e^{-\alpha/RT}), \quad (4.79)$$

$$u' = K \frac{RT}{\beta} e^{-E'_0/RT} (e^{\beta\theta/RT} - 1). \quad (4.80)$$

Если при адсорбции θ отличается от единицы, то $e^{-\alpha\theta/RT} \gg \gg e^{-\alpha/RT}$, и если при десорбции θ отличается от нуля, то $e^{\beta\theta/RT} \gg 1$. При этих условиях скорости снова выражаются как

$$u \propto e^{-\alpha\theta/RT}, \quad (4.81)$$

$$u' \propto e^{\beta\theta/RT}. \quad (4.82)$$

Поэтому скорости можно выразить уравнениями

$$\frac{d\theta}{dt} = a e^{-\alpha\theta/RT}, \quad (4.83)$$

$$-\frac{d\theta}{dt} = b e^{\beta\theta/RT}, \quad (4.84)$$

а их интегрирование даст соответственно

$$\theta = \frac{RT}{\alpha} \ln \frac{t + t_0}{t_0}, \quad (4.85)$$

где

$$t_0 = \frac{RT}{\alpha a}$$

и

$$\theta \simeq \frac{RT}{\beta} \ln \frac{t'_0}{t}, \quad (4.86)$$

где

$$t'_0 = \frac{RT}{\beta b}.$$

Применение к опытам

Медленная адсорбция во многих случаях подчиняется уравнению (4.81) или уравнению (4.85). В частности, Тейлор и Тон [18] нашли для большого числа систем линейную зависимость величины адсорбции от $\ln(t + t_0)$, где t_0 — константа. Примером может служить адсорбция водорода на смешанном окисле $2\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, представленная на рис. 40.

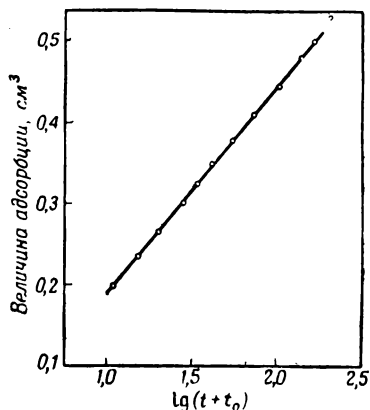


Рис. 40. Адсорбция водорода на $2\text{MnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ при 100° .

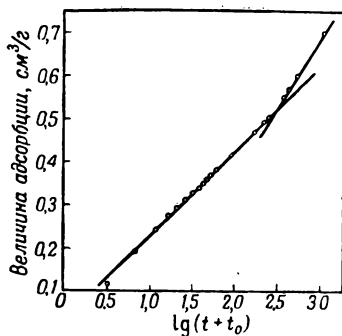


Рис. 41. Адсорбция водорода на ZnO при 184° .

В некоторых случаях начальная скорость при $\theta = 0$, а именно константа a уравнения (4.83), вычисленная из отрезка, отсекаемого на оси ординат и наклона линии зависимости θ от $\ln(t + t_0)$, гораздо меньше опытной. Это показывает, что на некоторой части поверхности происходит быстрая хемосорбция, которая не подчиняется экспоненциальному закону для скорости.

В других случаях, особенно для хемосорбции водорода на ZnO , наклон линии, выражающей зависимость θ от $\ln(t + t_0)$, резко меняется, как показано на рис. 41. Это указывает на наличие двух различных типов поверхностных центров, из которых каждый имеет свои собственные значения констант E_0 и α . Такой же вывод получен ранее из формы изобары адсорбции, изображенной на рис. 27 (стр. 73).

Часто константы a и α уравнения (4.83) проявляют предполагаемую зависимость от температуры и давления. Константа a пропорциональна $\frac{1}{\sqrt{T}} e^{-E_0/RT}$ [уравнения (4.67) и (4.69)] или $\sqrt{T} e^{-E_0/RT}$ [уравнение (4.79)]. Поэтому она должна приближенно давать экспоненциальную зависимость от температуры, что часто и оправдывается. Энергия активации, рассчитанная из этой зависимости, представляет E_0 . В отличие от этого, как и следовало ожидать, α не зависит от температуры. Константа a в теории и часто на практике пропорциональна давлению; α , как предсказывает теория, практически обычно не зависит от давления. Однако обнаружена аномальная зависимость a и α от температуры и давления. Тейлор и Тон приписывают это различным типам центров, действующих в различных температурных интервалах.

Примерами медленной адсорбции, для которой целиком или отчасти справедлива экспоненциальная зависимость скорости от адсорбированного количества, являются адсорбция водорода на платине, никеле и железе, метана на никеле, кислорода на CoO и азота на железе. Медленная адсорбция водорода на железных пленках [19], как известно, имеет энергию активации, растущую линейно с адсорбированным количеством.

Для десорбции Лэнгмюр [20] нашел, что скорость испарения тория с вольфрама с ростом величины адсорбции увеличивается экспоненциально.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ДЕСОРБЦИИ ОТ θ ВСЛЕДСТВИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ K

Хотя σ часто может не зависеть от θ , K может значительно изменяться по мере заполнения слоя. В настоящее время имеется слишком мало данных, чтобы этот эффект можно было установить определенно. Однако численные данные табл. 13 (стр. 110) показывают, что для десорбции цезия с вольфрама $\ln K$ растет с ростом θ примерно линейно. Это приводит к экспоненциальной зависимости скорости от θ

$$u' \propto e^{\gamma\theta},$$

где γ не зависит от температуры. Экспоненциальный закон при десорбции, таким образом, может возникнуть вследствие изменения или E' , или K с θ . Решить, какой эффект здесь произойдет, можно путем измерения скорости при различных температурах.

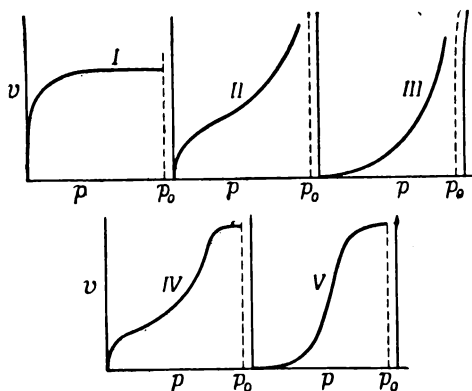
ЛИТЕРАТУРА

1. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H., The Theory of Rate Processes, New York, McGraw-Hill, 1941; Laidler K. J., J. Phys. Chem., **53**, 712 (1949).
2. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F., Proc. Roy. Soc., **A156**, 6 (1936).
3. Garner W. E., J. Chem. Soc. **1947**, 1239.
4. Langmuir I., J. Amer. Chem. Soc., **54**, 2798 (1932).
5. Taylor J. B., Langmuir I., Phys. Rev., **44**, 423 (1933).
6. Morrison J. L., Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A173**, 1 (1939).
7. Becker J. A., Hartman C. D., J. Phys. Chem., **57**, 153 (1953).
8. Alty T., Proc. Roy. Soc., **A161**, 68 (1937).
9. Alty T., Mackay C. A., Proc. Roy. Soc., **A149**, 104 (1935).
10. Langmuir I., Villars D. S., J. Amer. Chem. Soc., **53**, 486 (1931).
11. Langmuir I., Trans. Faraday Soc., **17**, 621 (1922).
12. Miller A. R., Proc. Camb. Phil. Soc., **43**, 232 (1947).
13. Peierls R. E., Proc. Camb. Phil. Soc., **32**, 471 (1936).
14. Laidler K. J., J. Phys. Chem., **57**, 318 (1953).
15. Tonks L., J. Chem. Phys., **8**, 477 (1940).
16. Roberts J. K., Proc. Camb. Phil. Soc., **34**, 577 (1938).
17. Brunauer S., Love K. S., Keenan R. G., J. Amer. Chem. Soc., **64**, 751 (1942).
18. Taylor H. A., Thon N., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 4169 (1952).
19. Porter A. S., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 529 (1953).
20. Langmuir I., Phys. Rev., **22**, 357 (1923).

Глава 5

ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ

Адсорбционное равновесие может быть выражено в виде изотерм, изобар или изостер. Серию кривых одного типа можно преобразовать в серию кривых двух других типов, поэтому достаточно обсудить один из этих трех типов. Целесообразно рассмотреть изотерму адсорбции.



Р и с. 42. Пять типов изотерм адсорбции.

p_0 — давление насыщенных паров.

Различают пять основных форм изотерм (рис. 42). Некоторые из этих форм связаны с образованием полислоев, другие — с капиллярной конденсацией газа, приводящей к образованию псевдожидкости; только первая форма изотермы связана с простым образованием монослоя. Поскольку при хемосорбции часто образуется только монослой, то ее изотермы почти всегда относятся к этой форме. Несколько

типичных экспериментальных изотерм хемосорбции водорода на порошке вольфрама, полученных Франкенбургом [1], представлены на рис. 43.

При выводе теоретических уравнений изотерм возможны три подхода. При первом, кинетическом, подходе условием равновесия является равенство скоростей адсорбции и десорбции, причем уравнение изотермы можно получить, приравняв эти скорости. При втором, статистическом, подходе константа равновесия определяется отношением функций распределений свободных мест, адсорбированных молекул

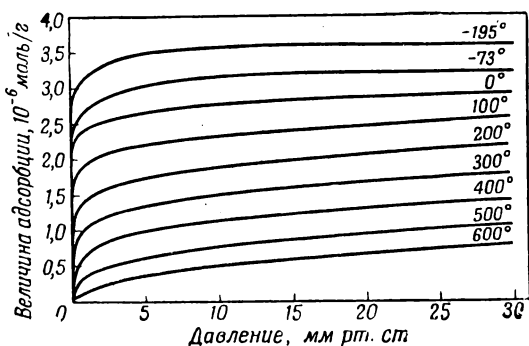


Рис. 43. Изотерма адсорбции водорода на порошке вольфрама.

и молекул в газовой фазе, причем уравнение изотермы адсорбции можно получить, приравняв это отношение к соответствующему отношению концентраций. Этот статистический подход по сравнению с кинетическим является более целесообразным, так как он дает численные значения констант, которые нельзя определить кинетическим методом. При третьем, термодинамическом, подходе уравнение равновесия можно определить, исходя из условия, что работа переноса бесконечно малого количества газа из объемной фазы к поверхности при постоянной температуре равна нулю, или используя уравнение адсорбции Гиббса.

Важное значение имеют три теоретических уравнения изотермы адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Каждое из них связано с определенными допущениями,

в частности с видом зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от адсорбированного количества, и каждое применено к определенным экспериментально изученным системам.

УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ЛЭНГМЮРА [2]

1. Кинетический вывод

Скорости адсорбции и десорбции u и u' на однородной поверхности выражаются следующим образом:

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi mkT}} f(\theta) e^{-E/RT}, \quad (5.1)$$

$$u' = K f'(\theta) e^{-E'/RT}. \quad (5.2)$$

При равновесии $u = u'$. Приравнявая (5.1) и (5.2) и имея в виду, что

$$E' - E = q, \quad (5.3)$$

получаем после перестановки уравнение изотермы адсорбции следующего вида

$$p = \frac{K}{\sigma} \sqrt{2\pi mkT} \frac{f'(\theta)}{f(\theta)} e^{-q/RT}. \quad (5.4)$$

Уравнение изотермы Лэнгмюра получается при допущении, что выражение $\frac{K}{\sigma} \cdot e^{-q/RT}$ не зависит от θ . Если

$$\frac{1}{a} = \frac{K}{\sigma} \sqrt{2\pi mkT} e^{-q/RT}, \quad (5.5)$$

где a зависит только от температуры, уравнение изотермы (5.4) сводится к

$$p = \frac{1}{a} \cdot \frac{f'(\theta)}{f(\theta)}. \quad (5.6)$$

Конкретно выраженные уравнения изотермы для различных видов адсорбции можно получить подстановкой в уравнение (5.6) соответствующих выражений для $f(\theta)$ и $f'(\theta)$, вывод которых дан в гл. 4. Это приводит к следующим уравнениям.

*Молекула при адсорбции занимает
один центр*

В этом случае для подвижных и неподвижных слоев

$$f(\theta) = 1 - \theta, \quad (5.7)$$

$$f'(\theta) = \theta \quad (5.8)$$

и уравнение изотермы принимает вид

$$p = \frac{\theta}{a(1-\theta)} \quad \text{или} \quad \theta = \frac{ap}{1+ap}. \quad (5.9)$$

*Молекула при адсорбции занимает
два центра*

Слой типа I. Если молекула при адсорбции диссоциирует на два атома, занимающих по одному центру, и если слой неподвижен, то

$$f(\theta) = \frac{z}{z-\theta} (1-\theta)^2, \quad (5.10)$$

$$f'(\theta) = \frac{(z-1)^2}{z(z-\theta)} \theta^2, \quad (5.11)$$

где z — число ближайших соседних центров, и уравнение изотермы принимает вид

$$\theta = \frac{\frac{z}{z-1} \sqrt{ap}}{1 + \frac{z}{z-1} \sqrt{ap}} = \frac{\sqrt{a'p}}{1 + \sqrt{a'p}}, \quad (5.12)$$

где

$$a' = \left(\frac{z}{z-1} \right)^2 a. \quad (5.13)$$

Если слой подвижен, то

$$f(\theta) = (1-\theta)^2, \quad (5.14)$$

$$f'(\theta) = \theta^2 \quad (5.15)$$

и это приводит к изотерме

$$\theta = \frac{\sqrt{ap}}{1 + \sqrt{ap}}. \quad (5.16)$$

Слой типа II. Если молекула при адсорбции не диссоциирует, но достаточно велика, чтобы воспрепятствовать адсорбции на ближайших соседних центрах, то, как показано в гл. 4 для неподвижных слоев,

$$f(\theta) = 1 - \frac{5}{2}\theta + \frac{3}{2}\theta^2 + \frac{3}{4}\theta^3 \quad \text{для } 0,5 > \theta > 0, \quad (5.17)$$

$$f(\theta) = \frac{1}{2}[(1 - \theta) - 3(1 - \theta)^3 + 5(1 - \theta)^4] \quad \text{для } 1,0 > \theta > 0,5 \quad (5.18)$$

и

$$f'(\theta) = \theta. \quad (5.19)$$

Эти выражения приводят к следующим уравнениям изотерм:

$$\theta = ap \left[1 - \frac{5}{2}\theta + \frac{3}{2}\theta^2 + \frac{3}{4}\theta^3 \right] \quad \text{для } 0,5 > \theta > 1,0, \quad (5.20)$$

$$\theta = \frac{1}{2} ap [(1 - \theta) - 3(1 - \theta)^3 + 5(1 - \theta)^4] \quad \text{для } 1,0 > \theta > 0,5. \quad (5.21)$$

2. Статистический вывод

Для вывода уравнения изотермы адсорбции статистическим способом необходимо определить величины следующих концентраций:

$$c_g = N_g/V \quad (\text{молекул газа в } 1 \text{ см}^3),$$

$$c_s = N_s/S \quad (\text{свободных центров на } 1 \text{ см}^2),$$

$$c_a = N_a/S \quad (\text{адсорбированных молекул на } 1 \text{ см}^2).$$

При адсорбционном равновесии

$$\frac{c_a}{c_g c_s} = \frac{N_a}{(N_g/V) N_s} = \frac{f_a}{(f_g/V) f_s}, \quad (5.22)$$

где f_i — полные функции распределения для каждого вида. Исключая из этих функций распределения нулевые значения энергий и заменяя f_g/V на F_g , где F_g — функция распределения на единицу объема газовой фазы, получаем

$$\frac{c_a}{c_g c_s} = \frac{f_a}{F_g f_s} e^{q/RT}, \quad (5.23)$$

где q — теплота адсорбций. Поскольку f_s содержит исключительно члены, характеризующие колебание высокой частоты,

ее можно приравнять единице, а так как для идеальных газов $c_g kT = p$, то уравнение изотермы получает вид

$$\frac{c_a}{c_g} = \frac{p}{kT} \cdot \frac{f_a}{F_g} e^{q/RT}. \quad (5.24)$$

Но

$$\frac{c_a}{c_g} = \frac{f'(\theta)}{f(\theta)}, \quad (5.25)$$

поэтому

$$p = kT \frac{F_g}{f_a} e^{-q/RT} \cdot \frac{f'(\theta)}{f(\theta)}. \quad (5.26)$$

Это уравнение идентично уравнению (5.6) при условии, что

$$\frac{1}{a} = kT \frac{F_g}{f_a} e^{-q/RT}. \quad (5.27)$$

Таким образом, если известна теплота адсорбции, то статистический метод в принципе позволяет рассчитать константу a уравнения изотермы Лэнгмюра. Интересно отметить, что, поскольку a пропорциональна f_a , она изменяется в зависимости от того, подвижны или неподвижны адсорбированные молекулы.

Сопоставляя же уравнения (5.27) и (5.5), находим статистическим методом отношение констант скоростей

$$K/\sigma = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \cdot \frac{F_a}{f_a}. \quad (5.28)$$

Подобный вывод уравнения изотермы Лэнгмюра статистическим методом дан Фаулером [4].

3. Термодинамический вывод

Термодинамическим методом уравнение изотермы Лэнгмюра выведено Фольмером, использовавшим, как условие равновесия, равенство нулю изменения свободной энергии переноса бесконечно малого количества газа из газовой фазы на поверхность. Он предполагал, что для адсорбированного слоя справедливо уравнение состояния

$$F(A - A_0) = RT, \quad (5.29)$$

где F — двухмерное поверхностное давление, A — площадь, занимаемая молекулой на поверхности, A_0 — константа. Это

уравнение аналогично уравнению состояния Ван-дер-Ваальса для неидеальных газов в трехмерном пространстве.

Уравнение (5.29) приводит к уравнению изотермы следующего вида:

$$1/A = \frac{1}{k'RT \cdot p} \cdot \frac{2A_0}{1 + \frac{2A_0}{k'RT \cdot p}}, \quad (5.30)$$

где k' — константа. Поскольку значение $1/A$ пропорционально адсорбированному количеству, это уравнение подобно уравнению изотермы Лэнгмюра (5.9). Однако константы этого уравнения нельзя приравнять к константам предыдущих уравнений.

ОСОБЕННОСТИ УРАВНЕНИЯ ЛЭНГМЮРА

Основные допущения

Фаулер [4] отметил, что при выводе уравнения изотермы Лэнгмюра необходимо принять следующие три важные условия:

1) адсорбция локализована и происходит только при столкновении молекул газа со свободными центрами поверхности;

2) каждый центр может адсорбировать только одну частицу;

3) энергия адсорбированной частицы по всей поверхности одинакова и не зависит от наличия поблизости адсорбированных молекул.

В случае принятия первых двух условий предполагается применение вероятностных членов $f(\theta)$ и $f'(\theta)$; третье условие связано с использованием уравнений (5.1) и (5.2), если величина a уравнений (5.5) и (5.27) не зависит от θ . Хотя для хемосорбции первые два условия могут выполняться часто, третье условие, за исключением лишь редких случаев, вряд ли выполнимо. Последнее условие выполняется, если поверхность совершенно однородна и если силами притяжения и отталкивания между адсорбированными молекулами можно пренебречь. Только при этом условии выражение $f_a e^{q/RT}$ не зависит от θ , что и требуется по уравнению (5.27).

Проверка выполнения уравнения изотермы Лэнгмюра

Уравнению изотермы (5.9) для случая, когда каждая молекула занимает один центр, можно придать форму

$$p/\theta = 1/a + p. \quad (5.31)$$

График зависимости p/θ от p должен дать прямую линию, наклон которой равен единице при всех температурах, а отсекаемый на оси ординат отрезок в первом приближении экспоненциально растет с температурой.

Иногда известны не значения θ , а лишь адсорбированные объемы газов. В таких случаях, если v_m — емкость плотного монослоя, уравнение (5.9) принимает вид

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{ap}{1 + ap} \quad (5.32)$$

или

$$p/v = 1/av_m + p/v_m. \quad (5.33)$$

Поэтому график зависимости p/v от p дает прямую линию с наклоном $1/v_m$.

Если при адсорбции молекула распадается на два радикала, занимающих по одному центру, уравнения (5.12) и (5.16) можно преобразовать в

$$\sqrt{p}/v = \frac{1}{\sqrt{a} \cdot v_m} + \frac{\sqrt{p}}{v_m} \quad (5.34)$$

и

$$\sqrt{p}/v = \frac{1}{\sqrt{a} \cdot v_m} + \frac{\sqrt{p}}{v_m}. \quad (5.35)$$

График зависимости \sqrt{p}/v от \sqrt{p} дает, таким образом, прямую линию с наклоном $1/v_m$.

При другом методе [6] проверки простое уравнение изотермы (5.9) выражается в виде

$$\theta = ap(1 - \theta). \quad (5.36)$$

Логарифмируя и преобразуя, получаем

$$\ln \theta/p = \ln a + \ln(1 - \theta). \quad (5.37)$$

Поскольку

$$(1 - \theta) < 1, \\ \ln(1 - \theta) = -[\theta + 1/2\theta^2 + 1/3\theta^3 + \dots]. \quad (5.38)$$

За исключением области $\theta \rightarrow 1$, это уравнение можно упростить до $\ln(1 - \theta) = -\theta$.

В таком случае уравнение (5.36) приближается к виду

$$\ln \theta/p = \ln a - \theta. \quad (5.39)$$

Поэтому для проверки выполнения уравнения Лэнгмюра надо нанести на график зависимость $\ln \theta/p$ от θ и установить, получается ли прямая линия с наклоном -1 . Если θ неизвестно, то уравнение (5.39) можно записать в форме

$$\ln v/p = \ln av_m - v/v_m. \quad (5.40)$$

Если при адсорбции происходит диссоциация, то получается выражение, аналогичное уравнению (5.40):

$$\ln v/\sqrt{p} = \ln (\sqrt{a} \cdot v_m) - v/v_m. \quad (5.41)$$

Зависимость θ от p и порядок каталитических реакций

Простое уравнение Лэнгмюра

$$\theta = \frac{ap}{1 + ap} \quad (5.42)$$

дает два предельных выражения. При низких давлениях, когда $ap \ll 1$, уравнение изотермы сводится к

$$\theta = ap, \quad (5.43)$$

а при очень высоких давлениях, когда $ap \gg 1$,

$$\theta \rightarrow 1, \quad (5.44)$$

т. е. в первом приближении θ не зависит от давления. Для промежуточных значений давления можно написать

$$\theta = ap^m, \quad (5.45)$$

где m с ростом давления уменьшается от единицы до нуля. Интересно далее отметить, что при высоких давлениях, когда $\theta \rightarrow 1$, преобразованная форма уравнения (5.42)

$$ap(1 - \theta) = \theta \quad (5.46)$$

сводится к

$$ap(1 - \theta) = 1 \quad (5.47)$$

или

$$1 - \theta = \frac{1}{ap}. \quad (5.48)$$

Таким образом, количество свободных центров на поверхности обратно пропорционально давлению.

Хотя уравнению изотермы (5.42) вряд ли точно подчиняются многие системы, оно полезно при определении порядка каталитических реакций. Принципом, лежащим в основе метода определения порядка каталитических реакций, является пропорциональность скорости реакции значениям θ адсорбированных частиц, представляющих собой промежуточные продукты реакции. Детально изложили этот вопрос Гиншельвуд [7] и Шваб [8].

Если реагирует одно вещество, которое слабо адсорбируется, а поэтому θ мало, то уравнение (5.43) показывает, что можно ожидать первый порядок реакции. Примером может служить разложение муравьиной кислоты на различных поверхностях [9]. Однако если реагирующее вещество адсорбируется так сильно, что значительная часть поверхности оказывается заполненной, то, согласно уравнению (5.44), можно обнаружить нулевой порядок реакции; примером может служить разложение аммиака на вольфрамовой нити [10]. Для промежуточных величин адсорбции уравнение (5.45) указывает на дробный порядок реакции.

Иногда продукт реакции адсорбируется сильнее, чем само реагирующее вещество; в этом случае он стремится покрыть большую часть поверхности, оставляя для адсорбции реагирующего вещества лишь меньшую ее часть, что вызывает торможение реакции. Уравнение (5.40) в предельном случае показывает, что величина поверхности, доступной для адсорбции реагирующего вещества, обратно пропорциональна давлению продукта реакции. Поскольку на этой свободной поверхности реагирующее вещество адсорбируется относительно слабо, степень заполнения им пропорциональна его давлению, и уравнение скорости выражается следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(b-x)}{x}, \quad (5.49)$$

где x — количество продукта, образованного за время t из реагирующего вещества с начальной концентрацией b . Разложение аммиака на платиновой нити [10] следует такому закону:

$$-\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}}. \quad (5.50)$$

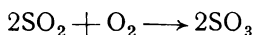
В других случаях торможение не так велико, и уравнение скорости ближе к следующему выражению:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k(b-x)}{x^m}, \quad (5.51)$$

где $1 > m > 0$.

Если реагируют два вещества и оба адсорбируются слабо, то скорость реакции пропорциональна произведению их давлений. Однако если реагирующее вещество А адсорбируется значительно сильнее, чем В, то оно тормозит реакцию, и кинетическое уравнение будет подобно уравнению (5.49) или (5.51). Примером может служить реакция между СО и О₂, скорость которой на некоторых кварцевых поверхностях [11] пропорциональна p_{O_2}/p_{CO} .

Торможение продуктом реакции может происходить также и при реакции между двумя веществами. Классическим примером является реакция



на поверхностях платины. Скорость этой реакции выражается [12] уравнениями:

$$\frac{d[SO_3]}{dt} = k \frac{p_{O_2}}{\sqrt{p_{SO_3}}}, \quad (5.52)$$

если в избытке SO₂, и

$$\frac{d[SO_3]}{dt} = k \frac{p_{SO_2}}{\sqrt{p_{SO_3}}}, \quad (5.53)$$

если в избытке О₂. Член $1/\sqrt{p_{SO_3}}$ является мерой доли поверхности, остающейся свободной для адсорбции реагирующих веществ. Эта поверхность покрывается главным образом тем реагирующим веществом, которое имеется в избытке.

УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ ФРЕЙНДЛИХА

При изучении адсорбции уже давно замечено, что многие опытные данные не подчиняются уравнению Лэнгмюра. Другое уравнение изотермы — уравнение Фрейндлиха [13] — было предложено им как эмпирическое. Это уравнение было предложено в виде

$$v = cp^{1/n}, \quad (5.54)$$

где s и n — величины, зависящие от температуры T , причем s зависит также и от выбора единиц измерения, удельной поверхности адсорбента и т. д. Константа n характеризует изучаемую систему, причем она всегда больше единицы.

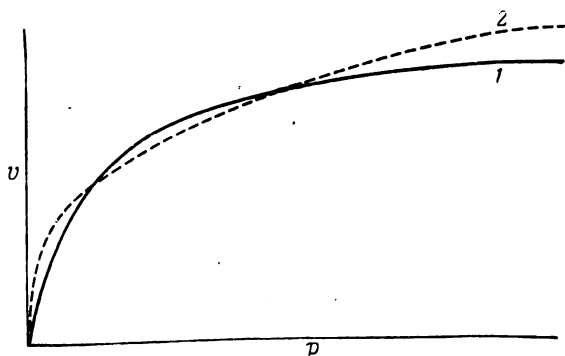


Рис. 44. Изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха.

Изотермы: 1 — Лэнгмюра, 2 — Фрейндлиха.

Обычно обе константы s и n уменьшаются с повышением температуры. Об этом можно судить по табл. 16, в которой приведены данные по физической адсорбции окиси углерода на угле [14].

Таблица 16

АДСОРБЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА УГЛЕ

Т, °С	s	$1/n$
—78	14,29	0,13
0	2,96	0,33
35	1,24	0,46
61	0,72	0,48
100	0,32	0,52

Поскольку адсорбированное количество пропорционально дробной степени давления, уравнение изотермы Фрейндлиха в области средних заполнений похоже на уравнение изотермы Лэнгмюра. Как показано на рис. 44, при подходящем выборе констант обе изотермы можно сделать почти

совпадающими. Однако уравнение изотермы Фрейндлиха выполняется чаще как в более широком интервале величин адсорбции, так и для систем, которые не подчиняются уравнению изотермы Лэнгмюра. По этой причине его не следует рассматривать просто как приближенную форму уравнения изотермы Лэнгмюра.

Впоследствии было показано, что уравнение изотермы Фрейндлиха можно вывести теоретически, если сделать известные допущения относительно природы поверхности и механизма адсорбции. Это уравнение выведено термодинамическим и кинетическим способами.

Термодинамический вывод

Ридил [15] показал, что уравнение изотермы Фрейндлиха можно вывести из уравнения изотермы адсорбции Гиббса при условии, что изменение свободной поверхностной энергии при адсорбции газа dF пропорционально изменению объема dv адсорбированного газа и абсолютной температуре, т. е. если

$$dF = -nRT dv, \quad (5.55)$$

где n — константа. Интегрирование этого уравнения приводит к

$$F/v = nRT. \quad (5.56)$$

Если v — число молекул, адсорбированных на квадратный сантиметр поверхности, то оно равно $1/A$, где A — площадь, приходящаяся на адсорбированную молекулу, и уравнение (5.56) принимает вид

$$FA = nRT. \quad (5.57)$$

Это уравнение аналогично уравнению состояния для идеального газа в трехмерном пространстве.

Подставляя величину dF из уравнения (5.55) в уравнение адсорбции Гиббса

$$v = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{dF}{d \ln p}, \quad (5.58)$$

получаем выражение

$$v = n \frac{dv}{d \ln p}, \quad (5.59)$$

которое при интегрировании дает

$$v = cp^{1/n}, \quad (5.60)$$

где c — константа.

Допущение, содержащееся в уравнении (5.57), является, однако, очень сомнительным. Некоторые адсорбционные системы подчиняются этому уравнению, но константа n обычно превышает единицу только тогда, когда при адсорбции происходит диссоциация; при этом n примерно равно числу радикалов, образующихся из каждой молекулы адсорбируемого вещества. Однако значения n , найденные для систем, которые подчиняются уравнению (5.60), нередко таким образом объяснить нельзя; в частности, это нельзя сделать, когда n достигает 10 или 15 при адсорбции небольших молекул.

Статистический вывод

Уравнение (5.27) показывает, что простое уравнение изотермы Лэнгмюра выполняется только в том случае, когда величина a , пропорциональная $f_a e^{q/RT}$, не зависит от θ . В общем случае этого не наблюдается.

Отмеченное затруднение Лэнгмюр [2] учел, предположив, что при изменении величины a с θ вследствие неоднородности поверхности общее заполнение θ можно получить суммированием. Таким образом, поверхность можно разбить на ряд групп одинаковых центров i , из которых каждый имеет присущую ему величину a_i . Тогда

$$\theta_i = \frac{a_i p}{1 + a_i p} \quad (5.61)$$

и общее заполнение

$$\theta = \sum n_i \theta_i, \quad (5.62)$$

где n_i — доля центров типа i от общего числа. Если значения a достаточно близки друг к другу и образуют непрерывное распределение, то уравнение (5.62) сводится к уравнению

$$\theta = \int n_i \theta_i d_i, \quad (5.63)$$

где $n_i di$ — частота появления θ_i между i и $i + di$. Вообще же это интегрирование не может быть выполнено потому, что функция распределения n_i неизвестна. Однако можно показать, что определенный тип функции распределения приводит к изотерме Фрейндлиха.

В качестве простого случая рассмотрим изменение a_i , обусловленное изменением q . Тогда уравнение (5.63) можно выразить в виде

$$\theta = \int n_q \theta_q dq. \quad (5.64)$$

Если n_q экспоненциально зависит от q по уравнению

$$n_q = n_0 e^{-q/q_m}, \quad (5.65)$$

где n_0 и q_m — константы, то можно показать, что из уравнения (5.64) получается уравнение изотермы Фрейндлиха. Впервые это доказал Зельдович [16]. Более изящный метод доказательства принадлежит Тейлору и Хелси [17,18]. Уравнение изотермы было определено в виде

$$\theta = \int_0^{\infty} n_q \frac{a_q p}{1 + a_q p} \cdot dq. \quad (5.66)$$

Замена $a_q = a_0 e^{q/RT}$, где a_0 — константа, поскольку функцию распределения f_a принимают постоянной, и подстановка значения n_q из уравнения (5.65) приводят уравнение (5.66) после преобразования к виду

$$\theta = \int_0^{\infty} \frac{n_0 e^{-q/q_m} \cdot dq}{1 + e^{-q/RT}/a_0 p}. \quad (5.67)$$

При условии, что $q \gg \pi RT$, т. е. теплота адсорбции значительно превышает (примерно в три раза) тепловую энергию, интегрирование возможно; оно дает

$$\theta = (a_0 p)^{RT/q_m} \cdot n_0 q_m. \quad (5.68)$$

Это выражение и есть уравнение изотермы Фрейндлиха. Из него можно получить теплоту адсорбции, применяя уравнение Клаузиуса — Клапейрона

$$q = R \left(\frac{d \ln p}{d (1/T)} \right)_{\theta}, \quad (5.69)$$

что дает

$$q = -q_m \ln \theta + q_m \ln(n_0 q_m). \quad (5.70)$$

Уравнение изотермы (5.68) можно несколько упростить. Во-первых, уравнение (5.68) показывает, что при $p = 1/a_0$ $\theta = n_0 q_m$ для всех температур. При этих условиях из уравнения (5.70) следует, что $q = 0$. При давлениях, больших $1/a_0$, предполагают, что в уравнении (5.68) θ больше, чем $n_0 q_m$. Однако уравнение (5.70) показывает, что тогда q отрицательно, т. е. адсорбция представляет собой эндотермический процесс, но это не согласуется с термодинамикой. Поэтому $\theta = n_0 q_m$ отвечает максимальной адсорбции, причем масштаб θ может быть преобразован так, что $\theta = n_0 q_m$ соответствует $\theta = 1$. Уравнение (5.68) в этом случае принимает вид

$$\theta = (a_0 p)^{RT/q_m}, \quad (5.71)$$

а уравнение (5.70) переходит в

$$q = -q_m \ln \theta. \quad (5.72)$$

Хелси [18] в позднейших расчетах принимает во внимание возможное изменение как f_a с θ , так и q с θ и приводит уравнение

$$\theta = (a_0 p)^{RT/q_m (1-r)}, \quad (5.73)$$

где r — константа. Это уравнение изотермы все еще является уравнением типа Фрейндлиха, и применение к нему уравнения Клаузиуса — Клапейрона, как и ранее, дает

$$q = -q_m \ln \theta. \quad (5.74)$$

ОСОБЕННОСТИ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ ФРЕЙНДЛИХА

Основные допущения

В уравнении изотермы Лэнгмюра принимается постоянство произведения $f_a e^{q/RT}$ при всех значениях θ , но поскольку в отдельности величины f_a и $e^{q/RT}$ вряд ли изменяются с θ в равной, но противоположной степени, то это означает, что как f_a , так и q должны быть постоянными.

Уравнению изотермы Фрейндлиха соответствует, однако, логарифмическое падение q с ростом θ .

При выводе уравнения изотермы Фрейндлиха было принято, что это падение теплоты обусловлено неоднородностью поверхности. Однако уместно выяснить, всегда ли выполнение изотермы Фрейндлиха указывает на неоднородность и нельзя ли объяснить падение теплоты другой причиной, а именно увеличением поверхностного отталкивания.

Дифференцирование уравнения (5.72) дает

$$dq/d\theta = -q_m/\theta; \quad (5.75)$$

это уравнение показывает наиболее быстрое падение q при низких значениях θ , что нельзя объяснить поверхностным отталкиванием. Падение теплоты, обусловленное отталкиванием, можно вычислить статистическим методом для различных типов адсорбции; соответствующие кривые зависимости q от θ обсуждаются в гл. 6. Важно отметить, что эти кривые выражают теплоту, которая падает медленнее всего при низких значениях θ , потому что в разбавленных слоях адсорбированные частицы стремятся расположиться столь далеко друг от друга, что отталкивание не может быть заметным. Уравнение (5.72) поэтому объясняется только неоднородностью поверхности.

Проверка выполнения уравнения Фрейндлиха

Чтобы проверить, подчиняются ли опытные данные уравнению изотермы Фрейндлиха, обычно строят график зависимости $\lg \theta$ от $\lg p$. Упрощенный вид изотермы (5.71) дает

$$\lg \theta = \frac{RT}{q_m} \lg a_0 + \frac{RT}{q_m} \lg p, \quad (5.76)$$

в то время как, согласно уравнению (5.73), получается

$$\lg \theta = \frac{RT}{q_m(1-rT)} \lg a_0 + \frac{RT}{q_m(1-rT)} \lg p. \quad (5.77)$$

В обоих случаях график зависимости $\lg \theta$ от $\lg p$ должен давать семейство прямых линий. Как их наклон, так и отрезки, отсекаемые на оси ординат, пропорциональны аб-

солютной температуре в уравнении (5.76) и $T/(1 - rT)$ в уравнении (5.77). Линии в обоих случаях сближаются и встречаются в общей точке $p = 1/a_0$, $\theta = 1$.

Если θ неизвестно и приходится пользоваться объемами адсорбированного газа, то, приравняв θ к v/v_m , где v_m — емкость монослоя, по уравнению (5.76) получаем

$$\lg v = \lg v_m + \frac{RT}{q_m} \lg a_0 + \frac{RT}{q_m} \lg p; \quad (5.78)$$

подобное же соотношение получаем по уравнению (5.77). Из уравнения (5.78) принципиально можно получить v_m , измеряя отрезки, отсекаемые на оси ординат при различных температурах. Другой метод заключается в экстраполяции графиков зависимости $\lg v$ от $\lg p$ к общей точке пересечения $p = 1/a_0$ при $v = v_m$.

Теплота адсорбции

Некоторые системы могут подчиняться логарифмической зависимости q от θ в широком интервале θ за исключением области $\theta \rightarrow 0$, так как при малых заполнениях q никогда не приближается к ∞ .

Таким образом, с точки зрения распределения энергии по центрам, согласно уравнению (5.65), центров с бесконечной энергией нет. Практически можно ожидать, что существует верхний предел энергии центров, и, когда теплота достигает значения, соответствующего этой энергии, она остается постоянной с дальнейшим уменьшением θ .

Состояние насыщения

Из эмпирической формы уравнения Фрейндлиха $v = sr^{1/n}$ следует, что с ростом p неограниченно возрастает v . Поскольку опытные изотермы при высоких давлениях всегда кажутся приближающимися к насыщению, то в свое время полагали, что уравнение Фрейндлиха не выполняется. Однако в согласии с опытом из неэмпирических форм этого уравнения изотермы, а именно из уравнений (5.71) и (5.72), следует, что состояние насыщения достигается при $p = 1/a_0$.

Уравнение изотермы адсорбции в случае диссоциации

Если при адсорбции происходит диссоциация и если в уравнении Лэнгмюра вводят экспоненциальное распределение энергии по центрам

$$\theta = \frac{V \overline{ap}}{1 + V \overline{ap}}, \quad (5.79)$$

то получают уравнение, подобное уравнению (5.71):

$$\theta = (V \overline{a_0 p})^{RT/q_m}. \quad (5.80)$$

Для случая сочетания адсорбции с диссоциацией уравнение изотермы, соответствующее уравнению (5.73), имеет вид

$$\theta = (V \overline{a_0 p})^{RT/q_m (1-rT)}. \quad (5.81)$$

УРАВНЕНИЕ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ ТЕМКИНА

Из двух рассмотренных выше уравнений изотерм адсорбции уравнение Фрейндлиха выполняется, по-видимому, лучше, чем уравнение Лэнгмюра, так как теплоты хемосорбции обычно падают с ростом θ , что учитывается только в уравнении Фрейндлиха. Однако логарифмический вид экспериментальных кривых зависимости q от θ сравнительно редко встречается, а поэтому уравнение Фрейндлиха во многих случаях адсорбции является только приближенным уравнением. Очень часто теплота падает скорее линейно, чем по логарифмическому закону, что и учитывается уравнением Темкина [19]. Действительно, это уравнение изотермы выводят [20] подстановкой в уравнении Лэнгмюра условия линейного падения теплоты с ростом θ . Такое падение теплоты может возникнуть либо на однородной поверхности в результате проявления сил отталкивания, либо вследствие неоднородности поверхности.

Вывод изотермы адсорбции для однородной поверхности

Поскольку все центры равноценны, достаточно в изотерму Лэнгмюра включить условие изменения q в соответствии с уравнением

$$q = q_0 (1 - \alpha \theta), \quad (5.82)$$

где α — константа, а q_0 — теплота адсорбции при $\theta = 0$. Поэтому для случая адсорбции на одиночном центре, для которого изотерму Лэнгмюра можно записать как

$$\frac{\theta}{1-\theta} = a_0 p e^{q/R T}, \quad (5.83)$$

получаем

$$\frac{\theta}{1-\theta} = a_0 p e^{q_0 (1-\alpha\theta)/R T}. \quad (5.84)$$

Логарифмируя и преобразуя, получаем далее

$$\ln p = -\ln A_0 + \frac{q_0 \alpha \theta}{R T} + \ln \frac{\theta}{1-\theta}, \quad (5.85)$$

где $A_0 = a_0 e^{q_0/R T}$ и не зависит от θ . Для хемосорбции $q_0 \alpha \gg R T$ и в среднем интервале заполнений, где $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ очень медленно меняется с θ , основное изменение $\ln p$ обусловлено изменением члена $q_0 \alpha \theta / R T$. Это несправедливо при значениях θ , близких к нулю или единице, когда величина $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ изменяется весьма быстро с изменением θ , но в средней области заполнений можно без существенной ошибки пренебречь изменением $\ln \frac{\theta}{1-\theta}$ и приравнять его нулю, т. е. его значению при $\theta = 0,5$. В этом случае уравнение (5.85) сводится к выражению

$$\theta = \frac{R T}{q_0 \alpha} \ln A_0 p. \quad (5.86)$$

Это уравнение, выражающее линейное изменение $\ln p$ с θ , и есть изотерма адсорбции Темкина.

Вывод уравнения изотермы адсорбции на неоднородной поверхности

В этом случае необходимо разделить поверхность на ряд однородных элементов ds , из которых на каждом теплота адсорбции постоянна. Предполагая, что каждый из этих элементов подчиняется уравнению изотермы Лэнгмюра, получаем

$$\theta_s = \frac{a_0 p e^{q/R T}}{1 + a_0 p e^{q/R T}}; \quad (5.87)$$

значение θ для всей поверхности получается интегрированием:

$$\theta = \int \theta_s ds. \quad (5.88)$$

Поскольку q падает линейно с s , то

$$q = q_0(1 - \alpha s). \quad (5.89)$$

Подставляя уравнения (5.87) и (5.89) в (5.88) и считая, что общая поверхность равна единице, получаем

$$\theta = \int_0^1 \frac{A_0 p e^{-\alpha q_0 s / RT}}{1 + A_0 p e^{-\alpha q_0 s / RT}} ds, \quad (5.90)$$

где, как и прежде, $A_0 = a_0 e^{q_0 / RT}$. Таким образом,

$$\theta = \frac{RT}{q_0 \alpha} \ln \frac{1 + A_0 p}{1 + A_0 p e^{-\alpha q_0 / RT}}. \quad (5.91)$$

В среднем интервале заполнения поверхности можно допустить, что давление достаточно велико, чтобы $A_0 p$ значительно превышало единицу, но достаточно мало, чтобы $A_0 p e^{-\alpha q_0 / RT}$ было значительно меньше единицы. Это позволяет упростить уравнение (5.91):

$$\theta = \frac{RT}{q_0 \alpha} \ln A_0 p. \quad (5.92)$$

Это уравнение изотермы адсорбции идентично уравнению (5.86).

ОСОБЕННОСТИ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ ТЕМКИНА

Проверка выполнения уравнения

Справедливость уравнения изотермы адсорбции Темкина проверяется всегда тем, что график зависимости $\ln p$ от θ или $\ln p$ от v в средней области заполнения дает прямую линию с наклоном, пропорциональным абсолютной температуре. Однако как при больших, так и при малых загрузках, когда уравнение (5.92) неприменимо, можно ожидать отклонения от линейности даже и в том случае, если при адсорбции наблюдается необходимое линейное падение q с ростом θ .

Состояние насыщения

Уравнение изотермы (5.92), по-видимому, показывает, что θ с ростом p может возрастать беспрестанно, т. е. что насыщения не происходит. Это, конечно, объясняется тем, что уравнение (5.92) неприменимо при высоких давлениях и больших заполнениях. Если используются точные уравнения изотермы адсорбции (5.85) и (5.91), то, как и следовало ожидать, θ с возрастанием p приближается к единице.

Уравнение изотермы для случая адсорбции с диссоциацией

Если адсорбция сопровождается диссоциацией и уравнение изотермы выводится подстановкой условия линейного падения теплоты адсорбции в уравнении Лэнгмюра

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \sqrt{a_0 p e^{q/RT}}, \quad (5.93)$$

то получаются снова уравнения (5.86) и (5.92). Таким образом, одно и то же уравнение изотермы Темкина применимо для адсорбции как с диссоциацией, так и без диссоциации.

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ИЗОТЕРМ АДОРБЦИИ К ОПЫТНЫМ ДАННЫМ

Несомненно, многие серии опытных данных кажутся подчиняющимися одному или даже нескольким уравнениям изотермы адсорбции. Однако более детальное изучение показывает, что подчинение опытных данных этим уравнениям невозможно. Кажущееся подчинение опытных данных уравнению изотермы Лэнгмюра наблюдается очень часто. В качестве примера рассмотрим хемосорбцию водорода порошком смеси закиси марганца и окиси хрома [21]. Соответствующие данные представлены в табл. 17.

Точки для 444°, нанесенные на график зависимости p/v от p или на график зависимости $\sqrt{p/v}$ от \sqrt{p} , хорошо ложатся на прямую линию, что указывает на применимость уравнения Лэнгмюра, хотя остается неясным, диссоциирует ли молекула водорода при хемосорбции. Наклон любой линии, который должен быть равен $1/v_m$, соответствует

объему монослоя, близкому к 100 см^3 . Однако данные для 305° показывают, что хемосорбированный объем может быть вдвое больше, причем объем монослоя на графике Лэнгмюра при этой температуре достигает примерно 175 см^3 .

Таблица 17

ХЕМОСОРБЦИЯ H_2 НА $\text{MnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ПРИ 305 И 444°

$T=305^\circ$		$T=444^\circ$	
давление, мм рт. ст.	величина адсорбции, см^3	давление, мм рт. ст.	величина адсорбции, см^3
44	156,9	3	57,1
51	160,8	22	83,3
63	163,6	48	95,0
121	167,0	77	98,1
151	169,6	165	100,9
230	171,1		
269	171,6		

Такое кажущееся подчинение уравнению Лэнгмюра встречается часто, однако v_m значительно изменяется с температурой. Это показывает, что подчинение уравнению Лэнгмюра не имеет существенного значения и, вероятно, является результатом сравнительно ограниченного интервала θ , к которому относятся эти данные и внутри которого отклонения от уравнения изотермы слишком малы, чтобы их можно было заметить.

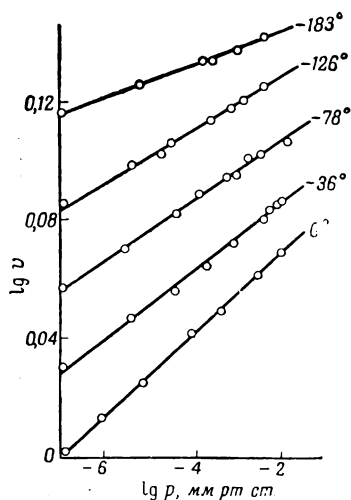
Выполнимость уравнения изотермы Фрейндлиха в ограниченной области заполнений для случая хемосорбции водорода на вольфрамовых пленках, полученных испарением, найдена Трепнелом [22]. Им получены изотермы в области заполнений θ от 75 до 100%, причем они не подчиняются уравнению Лэнгмюра, но, как показано на рис. 45, хорошо подчиняются уравнению Фрейндлиха. Более того, в табл. 18 показано, что, за исключением температур жидкого воздуха, произведения обратной величины наклона (в логарифмических координатах) на температуру есть величина постоянная, как и требует уравнение (5.80). Теплота адсорбции также падает примерно по логарифмическому закону, как требует уравнение (5.72). Однако изотерма не может выполняться при низких значениях θ , потому что здесь падение теплоты

Таблица 18

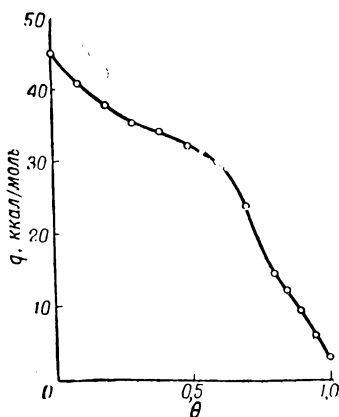
НАКЛОН ИЗОТЕРМ ХЕМОСОРБЦИИ ВОДОРОДА ВОЛЬФРАМОВЫМИ
ПЛЕНКАМИ (В ЛОГАРИФИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ)

$T, ^\circ\text{K}$	Величина, обратная наклону	Произведение
273	72	$1,96 \cdot 10^4$
237	83	$1,97 \cdot 10^4$
195	102	$1,99 \cdot 10^4$
147	125	$1,84 \cdot 10^4$
90	167	$1,50 \cdot 10^4$

не подчиняется уравнению $q = -q_m \ln \theta$. Как видно на рис. 46, в широкой области θ зависимость q от θ имеет скорее линейную, чем логарифмическую форму.



Р и с. 45. Изотермы адсорбции водорода на вольфрамовых пленках (в логарифмических координатах).



Р и с. 46. Теплота хемосорбции водорода на вольфраме.

Чтобы быть уверенным, что то или иное уравнение изотермы действительно выполняется, должны удовлетворяться два условия. Во-первых, зависимость q от θ должна

быть такой, какая соответствует данному уравнению изотермы. Формы кривых для трех изотерм представлены на рис. 47. Во-вторых, опытные данные должны покрывать достаточно большой интервал θ . При проверке выполнимости уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха данные нужно применять к возможно более широкой области заполнения; при проверке выполнимости уравнения Темкина степень заполнения должна лежать между 20 и 80%.

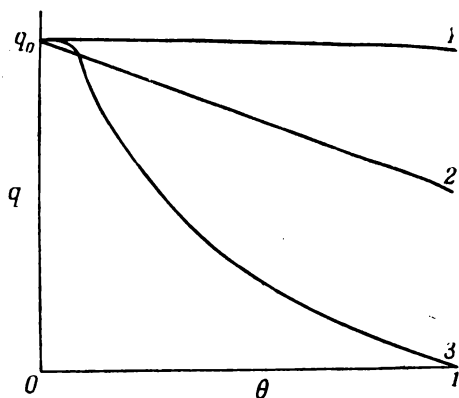


Рис. 47. Кривые зависимости q от θ для различных изотерм.

Изотермы: 1—Лэнгмюра; 2—Темкина; 3—Фрейндлиха.

Теперь можно рассмотреть примеры выполнимости каждого из трех уравнений изотерм, которые удовлетворяют этим условиям.

Уравнение Лэнгмюра, по-видимому, применимо к полученной Уордом [23] изотерме хемосорбции водорода на медном порошке. Данные этих опытов приведены в табл. 19. Изотермы в логарифмических координатах заметно отклоняются от прямой линии при низких и высоких значениях адсорбированного объема, а поэтому уравнение Фрейндлиха здесь не выполняется. Теплота адсорбции не изменяется со степенью заполнения поверхности; следовательно, уравнение Лэнгмюра допустимо. Действительно, если нанести на график зависимость p/v от v , то опытные данные обеих серий ложатся практически на прямые линии (рис. 48). Интересно,

что зависимость $\sqrt{p/v}$ от \sqrt{p} , характерная для случая адсорбции с диссоциацией, здесь нелинейна.

Таблица 19

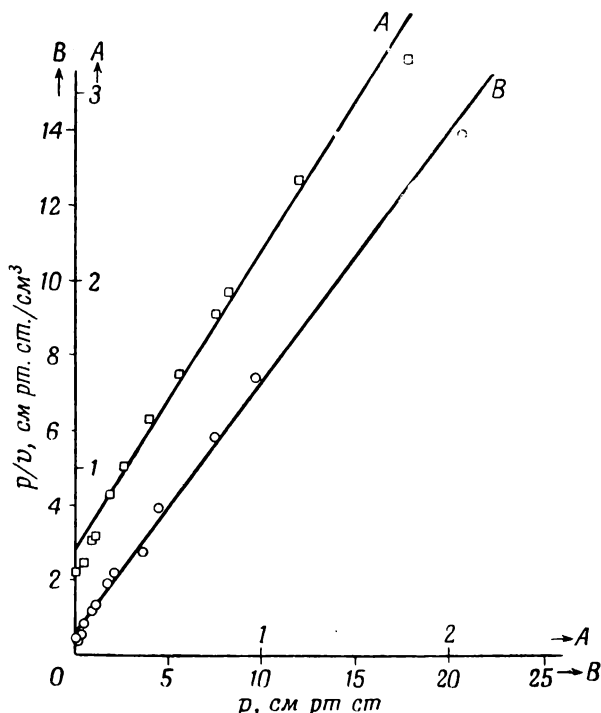
ХЕМОСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА МЕДНОМ ПОРОШКЕ ПРИ 25°

Порошок А		Порошок В	
давление, см рт. ст.	величина адсорбции, см ³	давление, см рт. ст.	величина адсорбции, см ³
0,019	0,042	0,105	0,239
0,066	0,138	0,170	0,464
0,097	0,163	0,295	0,564
0,101	0,161	0,325	0,559
0,110	0,171	0,540	0,659
0,190	0,221	0,890	0,761
0,265	0,256	1,065	0,800
0,405	0,321	1,765	0,941
0,555	0,371	2,15	0,995
0,750	0,411	3,62	1,121
0,815	0,421	4,51	1,160
1,195	0,471	7,45	1,281
1,755	0,550	9,58	1,300
		20,48	1,471

Уравнению Фрейндлиха в широкой области θ подчиняется хемосорбция водорода и азота на вольфрамовых порошках, изученная соответственно Франкенбургом [1] и Дэвисом [24]. Адсорбция на этих порошках, так же как и рассмотренная выше адсорбция водорода на медном порошке, весьма отличается от адсорбции на пленках, полученных испарением, вероятно, потому, что поверхность порошков была не совсем чистой. Измерения Франкенбурга, как самые обширные из выполненных до настоящего времени, охватывают широкий интервал температур (от -194 до 600°) и давлений (от 10^{-5} до 30 мм рт. ст.). Опытные изотермы представлены на рис. 43; изотермы в логарифмических координатах, как показано на рис. 49, превосходно выражаются прямыми линиями. При экстраполяции эти линии сходятся и встречаются в точке S . Измерение величины поверхности порошка по низкотемпературной адсорбции

азота показывает, что объем адсорбированного водорода в точке S соответствует отношению 1 атом водорода на 1 поверхностный атом вольфрама.

Тангенсы угла наклона изотерм в логарифмических координатах закономерно растут с температурой; значения



Р и с. 48. Изотермы адсорбции водорода на порошке меди в координатах уравнения Лэнгмюра.

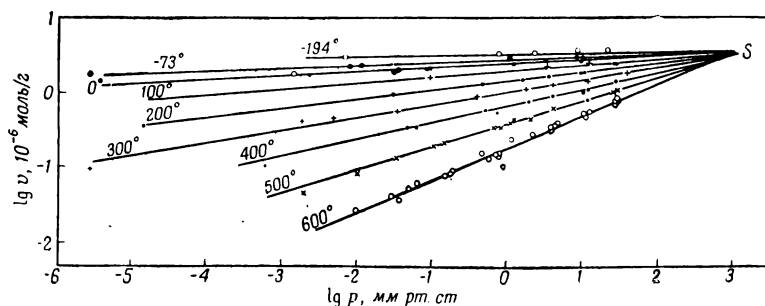
величин наклона изотерм даны в табл. 20. Произведения этих величин на соответствующие температуры непостоянны и непрерывно уменьшаются с ростом температуры. Поэтому наклоны не пропорциональны температуре. Если произведение величин наклонов и температуры нанести на график в виде функции температуры, получается прямая линия [18].

Таблица 20

ИЗОТЕРМЫ ХЕМОСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА ВОЛЬФРАМОВОМ
ПОРОШКЕ В ЛОГАРИФИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ

Температура, °K	Величина, обратная наклону	Произведение
79	67,4	5,325
200	24,1	4,820
273	16,63	4,540
373	10,82	4,036
473	7,58	3,586
573	5,60	3,209
673	4,17	2,806
773	3,06	2,366
873	2,31	2,017

Этим доказывается пропорциональность тангенса угла наклона изотермы величине $T/(1-rT)$, где r — константа, причем, поскольку изотермы встречаются в общей точке,



Р и с. 49. Изотермы адсорбции водорода на порошке вольфрама
(в логарифмических координатах).

адсорбция подчиняется либо уравнению (5.73), либо уравнению (5.81). Решить, какому именно из них она подчиняется, не представляется возможным, но, поскольку хемосорбция водорода обычно сопровождается диссоциацией, вероятнее всего, адсорбция следует второму из этих уравнений. Для этого случая адсорбции найдены следующие константы;

$1/a_0 = 3150$ мм рт. ст., $q_m = 5700$ кал/моль и $r = 0,75 \cdot 10^{-3}$ на градус.

Результаты этой работы неприменимы, однако к заполнениям, меньшим $0,8\%$, где тангенс угла наклона изотерм в логарифмических координатах при всех температурах равен 2. Это показывает, что величина θ пропорциональна

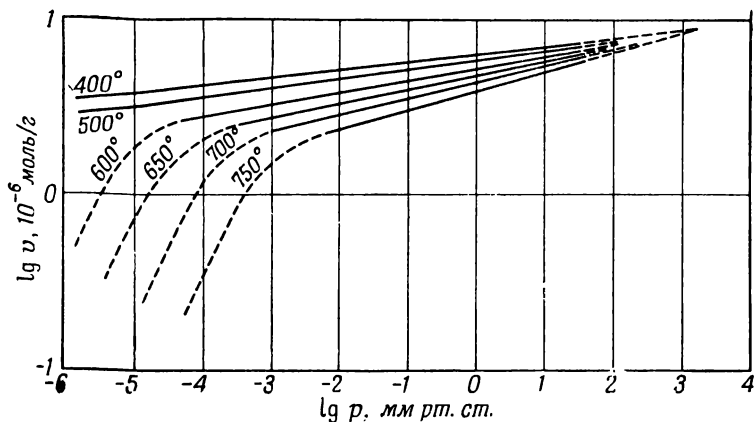


Рис. 50. Изотермы адсорбции азота на порошке вольфрама (в логарифмических координатах).

\sqrt{p} , т. е. закономерности для случая адсорбции с диссоциацией при низких заполнениях выражаются уравнением Лэнгмюра. Кроме того, ниже заполнения $0,8\%$ теплота адсорбции не зависит от θ , как и требуется по уравнению Лэнгмюра. Все это означает, что учитываемое по уравнению Фрейндлиха экспоненциальное распределение энергии по центрам, которое приводило бы к бесконечной теплоте адсорбции при $\theta \rightarrow 0$, нарушается и заменяется постоянством энергии центров, что дает постоянную теплоту адсорбции.

Сходные результаты получены для хемосорбции азота, хотя вследствие более медленного достижения равновесия в этом случае нельзя было получить изотермы ниже 400° . Поэтому здесь нельзя наблюдать адсорбцию при заполнении поверхности между 70 и 100% . Как показано на рис. 50, в широкой области θ изотермы в логарифмических координатах линейны и сходятся в общей точке, которая соот-

ветствует отношению: 1 атом азота на 2 поверхностных атома вольфрама. Наклоны изотерм в логарифмических координатах непрерывно растут с температурой, а произведение обратных величин наклонов на температуру, как показано в табл. 21, непрерывно уменьшается с температурой.

Таблица 21

ИЗОТЕРМЫ ХЕМОСОРБЦИИ АЗОТА НА ВОЛЬФРАМОВОМ ПОРОШКЕ В ЛОГАРИФМИЧЕСКИХ КООРДИНАТАХ

Температура, °К	Величина, обратная наклону изотермы	Произведение
673	22,55	15 180
773	18,25	14 110
873	14,37	12 540
923	12,48	11 520
973	10,79	10 530
1023	9,28	9 490

Однако представленные в таблице произведения с ростом температуры падают нелинейно и остается неясным, происходит ли это фактически [в таком случае уравнение (5.81) неприменимо] или же это вызвано большими экспериментальными неточностями.

Как и в случае с водородом, наклон изотерм в логарифмических координатах ниже определенного покрытия равен 2 при всех температурах, что указывает на выполнимость уравнения Лэнгмюра. Для адсорбции азота это покрытие составляет, вероятно, около 30%.

Хемосорбция азота и водорода на железе подчиняется, по-видимому, уравнению Темкина. Изотермы хемосорбции азота при 396 и 449° на дважды промотированном порошке катализатора получены Эмметом и Брунауэром [25]. Эти изотермы представлены на рис. 51 и обсуждались Брунауэром, Лоу и Кинаном [20]. Значения объемов хемосорбированного азота лежат в пределах 2—5 см³, в то время как емкость монослоя физически адсорбированного азота при —189° составляет около 18 см³. Любой промотированный атом поверхности активен для физической адсорбции, но не для хемосорбции, и поэтому емкость монослоя при

физической адсорбции только на атомах железа значительно меньше 18 см^3 . Допустив плотную упаковку молекул азота при физической адсорбции и образование связи $\text{Fe}\equiv\text{N}$ при хемосорбции, можно рассчитать значения θ , которые, по-

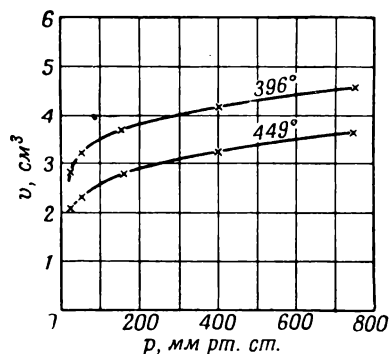


Рис. 51. Изотермы адсорбции азота на порошках железа.

видимому, при хемосорбции лежат в пределах $0,25-0,6$, т. е. в пределах, подходящих для проверки выполнимости уравнения Темкина.

Данные по адсорбции азота при 396° приведены в табл. 22. Если на график нанести цифры первых двух граф в виде зависимости $\lg p$ от $\lg v$, \sqrt{p}/v от \sqrt{p} , $\lg p$ от v , получаются прямые линии. Следовательно, построением графиков невозможно решить, какое из трех уравнений (Лэнгмюра,

Фрейндлиха или Темкина) здесь выполняется. Данные эти недостаточно подробны и для того, чтобы вывести различие на основе кривых зависимости q от θ .

Таблица 22

ИЗОТЕРМА АДСОРБЦИИ АЗОТА
НА КАТАЛИЗАТОРЕ 931 ПРИ 396°

p , мм рт. ст.	v (набл.), см^3 при нормальных условиях	v (вычисл.), см^3 при нормальных условиях
25	2,83	2,88
53	3,22	3,22
150	3,69	3,70
397	4,14	4,15
768	4,55	4,45

Брунауэр, Лоу и Кинан использовали другой метод решения и показали, что константы уравнения Темкина (5.92) можно получить путем измерения скорости хемосорбции. Получив эти величины, можно затем рассчитать адсорби-

рованные объемы азота, которые следовало бы ожидать для различных давлений, при условии выполнения уравнения Темкина. Эти величины даны в графе 3 табл. 22. Этот

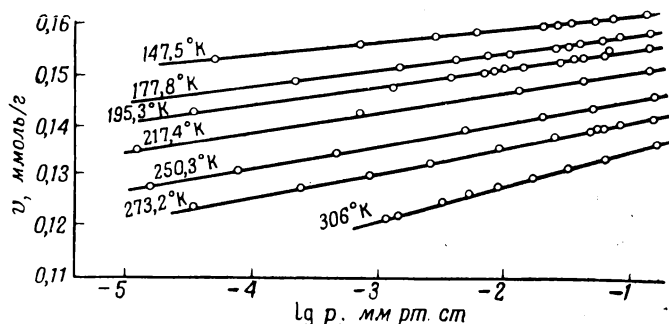


Рис. 52. Изотермы адсорбции водорода на железных пленках.

способ является более чувствительным, чем метод построения графиков изотерм, и совпадение между рассчитанными и опытными величинами служит убедительным доводом в пользу применимости уравнения Темкина. Изотермы хемосорбции водорода на пленках, полученных испарением железа в работе Портера и Томкинса [26], представлены на рис. 52 в виде зависимости v от $\lg p$. Пределы заполнения в этом случае не определены и, возможно, являются слишком большими для проверки выполнимости уравнения Темкина. Однако на рис. 53 показано, что зависимость q от θ является точно линейной и, кроме того, наклоны изотерм v от $\lg p$ примерно пропорциональны абсолютной температуре, что и требуется по уравнению Темкина (5.92). Следовательно, можно считать, что это уравнение изотермы к этой системе применимо.

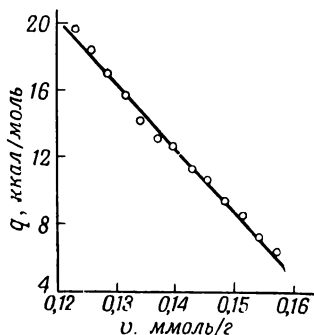


Рис. 53. Кривая зависимости q от v при адсорбции водорода на железных пленках.

ДРУГИЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

Общий случай

Уравнения изотерм адсорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина относятся соответственно к случаям, когда теплота адсорбции или не зависит от заполнения или падает с ростом заполнения логарифмически или линейно. Хотя многие адсорбционные системы приближаются к одному из этих случаев, в общем виде можно написать

$$q = q_0 F(\theta). \quad (5.94)$$

При этом для адсорбции на одиночном центре справедливы следующие уравнения.

Однородная поверхность

Подставляя уравнения (5.94) в уравнение Лэнгмюра (5.83), логарифмируя и преобразуя, получаем

$$\ln \frac{p(1-\theta)}{\theta} = -\ln a_0 - \frac{q_0}{RT} F(\theta). \quad (5.95)$$

Неоднородная поверхность

Уравнение изотермы адсорбции получается интегрированием по поверхности

$$\theta = \int_0^1 \frac{a_0 p e^{q_0 F(s)/RT}}{1 + a_0 p e^{q_0 F(s)/RT}} ds. \quad (5.96)$$

Однако ни в одном из этих уравнений не учитывается возможное изменение a_0 с θ , обусловленное изменением функции распределения адсорбированных частиц.

Адсорбция цезия на вольфраме

В случае хемосорбции паров цезия на вольфраме найдена сложная изотерма адсорбции [27] и усложнение возникло главным образом вследствие заметного изменения a_0 с θ . На рис. 54 представлены соответствующие изобары. В предыдущих главах показано, что скорости адсорбции

и десорбции цезия на вольфраме выражаются соответственно уравнениями:

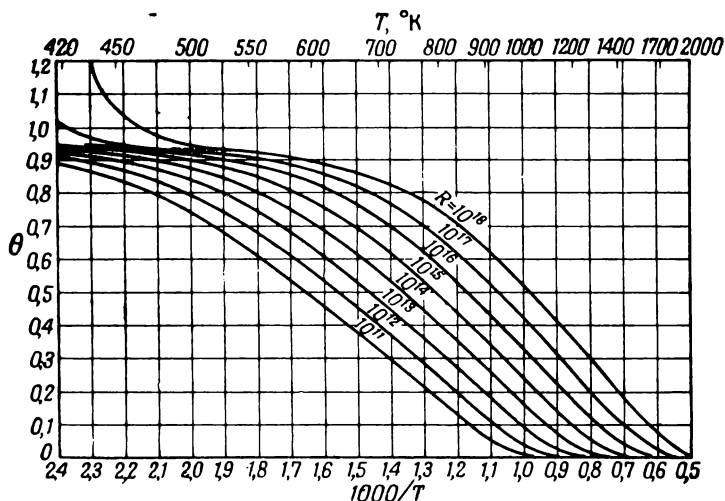
$$u = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (5.97)$$

$$\ln u' = \alpha - \beta/RT. \quad (5.98)$$

Значения α и β равны соответственно

$$\alpha = 61,0 + 4,8\theta - 2,4\theta^2 + \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{1}{1-\theta}, \quad (5.99)$$

$$\beta = \frac{64\,000}{1 + 0,714\theta}. \quad (5.100)$$



Р и с. 54. Изобары адсорбции цезия на вольфрамовых нитях.

R — скорость столкновения атомов цезия с поверхностью, пропорциональная давлению паров цезия.

Уравнение изотермы адсорбции получается после приравнивания $\ln u$ и $\ln u'$ и перестановки в виде

$$\ln \frac{p(1-\theta)}{\theta} = \ln \sqrt{2\pi mkT} + 61,0 + 4,8\theta - 2,4\theta^2 + \frac{1}{1-\theta} - \frac{64\,000}{RT(1 + 0,714\theta)}. \quad (5.101)$$

Это уравнение аналогично общему уравнению изотермы (5.95) при

$$q_0 = 64\,000 \text{ кал/г-атом}, \quad (5.102)$$

$$F(\theta) = \frac{1}{1 + 0,714\theta} \quad (5.103)$$

и при изменении a_0 в виде

$$-\ln a_0 = \ln \sqrt{2\pi m k T} + 61,0 + 4,8\theta - 2,4\theta^2 + \frac{1}{1-\theta}. \quad (5.104)$$

СЛУЧАИ СОВМЕСТНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

Изучение изотерм хемосорбции усложняется, если одновременно с хемосорбцией происходит физическая адсорбция.

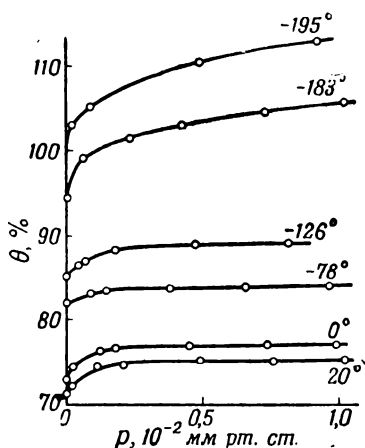


Рис. 55. Изотермы адсорбции окиси углерода на вольфрамовых пленках.

Обычно этого не наблюдается, так как хемосорбция обратима только при температурах намного выше тех температур, при которых может происходить значительная физическая адсорбция. Однако иногда теплота хемосорбции при больших θ падает до столь низких значений, что может одновременно протекать и хемосорбция и физическая адсорбция. В некоторых из этих случаев остается неясным, происходит ли физическая адсорбция главным образом в первом слое или поверх его.

Адсорбция окиси углерода [28] и паров цезия [27] на вольфраме служит примерами такой адсорбции. Полученные

Ридилом и Трепнелом изотермы адсорбции окиси углерода на сублимированных пленках представлены на рис. 55. Выше -183° эти изотермы дают слишком большие для физической адсорбции теплоты и заполнения поверхности составляют менее 100% , следовательно, происходит только

хемосорбция. Однако в случае изотерм при -183° и -195° теплоты достаточно низки для физической адсорбции, причем наблюдается также рост крутизны изотерм. Оба эти обстоятельства указывают на начало физической адсорбции. Однако часть адсорбции при -183° , по-видимому, происходит при $\theta < 100\%$, а поэтому нет, конечно, и разрыва между концом хемосорбции и началом образования второго слоя. Весьма вероятно, что физическая адсорбция и хемосорбция протекают одновременно.

Подобным же образом изобары адсорбции цезия, представленные на рис. 54, для которых при низких температурах θ превышает единицу, показывают, что окончание образования первого слоя продолжается одновременно с началом образования второго слоя.

Третьим возможным примером такого наложения хемосорбции и физической адсорбции является адсорбция водорода на окиси хрома [29].

ЛИТЕРАТУРА

1. Frankenburg W. G., J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1827 (1944).
2. Langmuir I., J. Amer. Chem. Soc., **40**, 1361 (1918).
3. Laidler K. J., J. Phys. Chem., **53**, 712 (1949).
4. Fowler R. H., Proc. Camb. Phil. Soc., **31**, 260 (1935).
5. Volmer M., Z. physik. Chem., **115**, 253 (1925).
6. Williams A. M., Proc. Roy. Soc., **A96**, 287 (1920); Henry D. C., Phil. Mag., **44**, 689 (1920).
7. Hinshelwood C. N., Kinetics of Chemical Change, London, Oxford University Press, 1940.
8. Schwab G. M., Catalysis, London, Macmillan, 1937.
9. Hinshelwood C. N., Topley B., J. Chem. Soc., **123**, 1014 (1923).
10. Hinshelwood C. N., Burk R. E., J. Chem. Soc., **127**, 1105 (1925).
11. Bodenstein M., Ohlmer F., Z. physik. Chem., **53**, 166 (1905).
12. Bodenstein M., Fink C. G., Z. physik. Chem., **60**, 1 (1907).
13. Freundlich H., Colloid and Capillary Chemistry, London, Methuen, 1926.
14. Travers M. W., Proc. Roy. Soc., **A78**, 9 (1907).
15. Райдил Э. К., Химия поверхностных явлений, ОНТИ, Химтеорет, 1936.
16. Зельдович И., Acta Physicochim. U. R. S. S., **1**, 961 (1934).
17. Halsey G., Taylor H. S., J. Chem. Phys., **15**, 624 (1947).
18. Хелси Д., Катализ. Вопросы теории и методы исследования Издательство, 1955, стр. 244.

19. Фрумкин А., Шлыгин А., Acta Physicochim. U. R. S. S., **3**, 791 (1935).
20. Brunauer S., Love K. S., Keenan R. G., J. Amer. Chem. Soc., **64**, 751 (1942).
21. Taylor H. S., Williamson A. T., J. Amer. Chem. Soc., **53**, 2168 (1931).
22. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A206**, 39 (1951).
23. Ward A. F. H., Proc. Roy. Soc., **A133**, 506 (1931).
24. Davis R. T., J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1395 (1946).
25. Emmett P. H., Brunauer S., J. Amer. Chem. Soc., **56**, 35 (1934).
26. Porter A. S., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 544 (1953).
27. Taylor J. B., Langmuir I., Phys. Rev., **44**, 423 (1933).
28. Rideal E. K., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A205**, 409 (1951).
29. Beebe R. A., Dowden D. A., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2912 (1938).

Глава 6

ТЕПЛОТА АДсорбЦИИ

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ ОПЫТНЫХ ВЕЛИЧИН ТЕПЛОТ ХЕМОСОРБЦИИ

Проделанные различными исследователями измерения теплоты физической адсорбции данного газа на данной поверхности в пределах ошибки опыта в основном воспроизводятся. Однако в случае хемосорбции измерения теплот далеко не всегда воспроизводимы и можно различить следующие четыре типа невоспроизводимости.

1. В случае металлов величины теплот адсорбции на порошках часто значительно изменяются. Они всегда ниже величин теплот адсорбции на сублимированных пленках. Кроме того, в случае адсорбции на пленках всегда получаются воспроизводимые значения теплот. Так, дифференциальная теплота хемосорбции водорода на порошках никеля при небольших заполнениях поверхности менялась от 20 600 *кал/моль* [1] до 15 000 *кал/моль* [2], в то время как при использовании сублимированных пленок никеля наблюдались совпадающие величины 31 000 *кал/моль* [3, 4]. Это объясняется в той или иной степени загрязнением порошков, а поэтому измерения проведены были в значительной мере на частично уже заполненной поверхности.

Подобная невоспроизводимость возникает при измерении теплот хемосорбции на угольных порошках, для которых значения начальной теплоты хемосорбции кислорода при комнатных температурах колебались между 97 000 и 72 000 *кал/моль* [5, 6].

2. Иногда порошки металлов оказываются более активными, чем сублимированные пленки. Например, начальные теплоты адсорбции водорода на порошках меди составляют 20 000 и 9000 *кал/моль* [7, 8], на сублимированных же пленках в аналогичных условиях водород вообще не хемосорбируется [9, 10]. Подобно этому, при хемосорбции окиси углерода на порошках меди наблюдаются высокие начальные теплоты 20 000 *кал/моль* [11], а начальная теплота ад-

сорбции на сублимированных пленках составляет лишь 9300 кал/моль [12].

Это, вероятно, объясняется тем, что медные порошки содержат следы примеси, обладающей большей адсорбционной способностью, чем чистая медь сублимированных пленок. Такой примесью, возможно, является никель. Ипатьев, Корсон и Курбатов [13] нашли, что, в то время как чистейшие образцы меди неактивны для гидрирования бензола, образцы, содержащие незначительные следы никеля, проявляют заметную активность. Эти результаты представлены в табл. 23.

Таблица 23

АКТИВНОСТЬ МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА
 $T=225^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ атм}$, отношение $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6=7$,
время контакта 12 сек.

Содержание никеля, %	Превращение, %
< 0,001	0
0,002	0
0,005	0,5
0,01	1,5
0,02	2,5
0,05	5,5
0,1	10
0,2	19
0,5	42
1,0	79

3. Очень часто начальная теплота хемосорбции значительно меняется с температурой, при которой ведутся измерения, что может быть вызвано двумя причинами:

а) При различных температурах могут преобладать различные механизмы хемосорбции. Для некоторых систем при низких температурах происходит слабая неактивированная хемосорбция, в то время как при более высоких температурах слабая адсорбция ничтожна; в этом случае наблюдается более сильная активированная адсорбция, которая при более низкой температуре не может протекать с измеримой скоростью. В этом случае теплота хемосорбции увеличивается с ростом температуры.

Так, при температурах жидкого воздуха азот быстро хемосорбируется на железных пленках с начальной теплотой 10 000 кал/моль, при комнатных же температурах хемосорбция протекает медленно с начальной теплотой 40 000 кал/моль [14]. Поверхностные комплексы при низких температурах имеют, вероятно, вид



а при комнатных температурах $\text{Fe}\equiv\text{N}$.

Подобным же образом протекает хемосорбция водорода и кислорода на восстановленной окиси хрома. При -183° оба газа адсорбируются очень быстро с начальными теплотами 5100 и 25 000 кал/моль соответственно. При более высоких температурах адсорбция замедляется и начальные теплоты имеют более высокие значения. Величины теплот хемосорбции кислорода при -78° [15] и при комнатной температуре [16] составляют 50 000 и 98 000 кал/моль соответственно; величина теплоты адсорбции водорода при комнатной температуре составляет 36 000 кал/моль [16]. В случае с кислородом участки поверхности с более высокими энергиями активации и теплотами адсорбции заполняются, вероятно, при повышенных температурах; адсорбция водорода при температурах жидкого воздуха происходит, по-видимому, на ионах металла, а при комнатных температурах — на ионах кислорода.

б) Начальная теплота быстрой хемосорбции может изменяться с температурой в том случае, если слой неподвижен при одной температуре и подвижен при другой. Причина этого рассматривается в гл. 8.

4. В случае с окислами как кристаллическая структура, так и стехиометрическая формула могут зависеть от обработки. Например, Гарнер и Уорд [17] нашли, что окись марганца, нагретая в кислороде и затем эвакуированная, имеет стехиометрическую формулу $\text{MnO}_{1,48}$, нагревание в окиси углерода с последующей откачкой дает окись состава $\text{MnO}_{1,46}$, в то время как нагревание в токе водорода с последующей откачкой приводит к окиси состава $\text{MnO}_{1,40}$. Изменение в стехиометрическом составе, как было показано на основании рентгеноструктурного анализа, связано с изме-

нениями в соотношениях, в которых присутствуют решетки трех окислов MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 . Химическая природа окисного адсорбента поэтому меняется в зависимости от его предварительной обработки, а следовательно, изменяются также и теплоты хемосорбции. Гарнером и сотрудниками получены для ряда окислов данные, приведенные в таблице 24 [16—20]. В этой таблице поверхность окисленного типа соответствует предварительной обработке кислородом с последующей откачкой, а поверхность восстановленного типа — предварительной обработке обычно водородом (или иногда окисью углерода) с последующей откачкой.

Таблица 24

НАЧАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ ХЕМОСОРБЦИИ НА ОКИСЛАХ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ, кал/моль

Окислы	H ₂		O ₂		CO		CO ₂	
	Поверхность							
	восстано- вленная	окислен- ная	восстано- вленная	окислен- ная	восстано- вленная	окислен- ная	восстано- вленная	окислен- ная
ZnO	Адсорбции нет		—	—	20000	18000	—	13000
Cr ₂ O ₃	36000	72000	98000	37000	29000	28000	31000	18000
Mn ₂ O ₃	44000	30000	22000	24000	67000	62000	17000	23000
ZnO·Cr ₂ O ₃	13000	48000	43000	Адсорб- ции нет	15000	44000	18000	15000
Mn ₂ O ₃ ·Cr ₂ O ₃	Адсорбции нет		52000	22000	33000	47000	14000	20000
Si ₂ O	27000	42000	55000	—	28000	27000	—	—

Повышенная чувствительность теплоты хемосорбции к методу предварительной обработки затрудняет выбор какого-либо одного значения теплоты адсорбции для данной системы.

ТЕПЛОТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ И ХЕМОСОРБЦИИ

Теплота физической адсорбции всегда близка к теплоте конденсации адсорбируемого вещества. Поэтому она определяется преимущественно природой адсорбируемого вещества, природа же адсорбента при этом играет второстепенную

роль. Порядок величин теплот физической адсорбции газа можно предсказать из уравнения изотермы Брунауэра, Эммета и Теллера [21] для полимолекулярной физической адсорбции. Это уравнение связывает величину адсорбции v с давлением p , если давление насыщенного пара равно p_0 , в виде уравнения

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (6.1)$$

где v_m — величина адсорбции, соответствующая плотному заполнению монослоя (емкость монослоя), а c в первом приближении определяется выражением

$$c = e^{(q_1 - q_L)/RT}, \quad (6.2)$$

где q_1 — теплота адсорбции первого слоя, а q_L — скрытая теплота конденсации адсорбата. Если значения $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ отложить относительно p/p_0 , то получается прямая линия. Отношение тангенса угла наклона этой прямой к отсекаемому на оси ординат отрезку равно $(c - 1)$, а поэтому c нетрудно вычислить.

Это уравнение изотермы является, вероятно, только приближенным, но его применяли ко многим опытным данным, причем была показана его выполнимость. Для большого числа систем величины c известны. Почти все значения c лежат между 0,1 и 250, и, следовательно, рассчитанные по уравнению (6.2) значения $q_1 - q_L$ лежат в пределах

$$5,5 RT \geq q_1 - q_L \geq -2,3 RT.$$

Эти пределы указывают на узкий интервал теплот физической адсорбции и их близость к скрытой теплоте конденсации. Кроме того, используя неравенство $q_1 - q_L \leq 5,5 RT$ и подставляя для T наивысшую температуру, при которой обычно происходит физическая адсорбция, получаем верхний предел для q_1 . Значения теплот адсорбции обычных газов даны в табл. 25. Если теплота адсорбции превышает предсказанный верхний предел, то это указывает на хемосорбцию.

Интервал теплот хемосорбции гораздо шире, чем интервал теплот физической адсорбции главным образом потому, что хемосорбция является специфическим процессом взаимодей-

ствия между твердым телом и газом, причем теплота этого взаимодействия зависит от природы того и другого. Так, дифференциальная теплота хемосорбции разбавленных слоев кислорода составляет на вольфраме около 155 000 кал/моль [22], на угле, вероятно, 97 000 кал/моль [6], на восстановленной окиси марганца только 22 000 кал/моль [17].

Таблица 25
МАКСИМАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ

Газ	q_L , кал/моль	q_1 макс, кал/моль
H ₂	220	2 000
O ₂	1 600	5 000
N ₂	1 340	5 000
CO	1 440	6 000
CO ₂	6 000	9 000
CH ₄	2 180	5 000
C ₂ H ₄	3 500	8 000
C ₂ H ₂	5 740	9 000
NH ₃	5 560	9 000
H ₂ O	10 570	14 000
Cl ₂	4 400	8 500

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ И ИЗОСТЕРИЧЕСКИЕ ТЕПЛОТЫ АДсорбЦИИ

Применяя уравнения Клаузиуса — Клапейрона к ряду изотерм при данной величине адсорбции, получают изостерические теплоты адсорбции:

$$RT^2 \left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_v = q_{\text{изостер}} \quad (6.3)$$

Если теплоты адсорбции при данных значениях θ изменяют изотермически так, что при этом не совершается внешняя работа, получают истинную дифференциальную теплоту адсорбции $q_{\text{дифф}}$. При помощи термодинамики можно показать, что

$$q_{\text{дифф}} = RT^2 \left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_v - RT, \quad (6.4)$$

а. поэтому

$$q_{\text{изостер}} = q_{\text{дифф}} + RT. \quad (6.5)$$

Возникает, следовательно, вопрос, какую теплоту измеряют в калориметре при сообщении с адсорбентом малых количеств газа. В таких опытах совершается внешняя работа, но неясно, какая часть этой работы передается калориметру в виде тепла. Если эта часть равна нулю, получаем $q_{\text{дифф}}$, а если внешняя работа полностью передается калориметру, получаем $q_{\text{изостер}}$, потому что по уравнению (6.5) $q_{\text{изостер}}$ превышает $q_{\text{дифф}}$ на величину RT , равную для идеального газа максимальной работе, совершаемой при адсорбции. Весьма вероятно, что получаемая калориметрическая дифференциальная теплота является промежуточной между истинной дифференциальной теплотой $q_{\text{дифф}}$ и изостерической.

Отсюда, строго говоря, для сравнения теплот адсорбции следует применять изостерические теплоты, потому что они не зависят от различий в методике проведения измерений, от которых могут зависеть калориметрические теплоты. Однако для хемосорбции максимально возможная ошибка при сравнении изостерических и калориметрических теплот, т. е. (RT) , меньше обычной ошибки измерений, а поэтому в большинстве случаев различием между двумя этими теплотами можно пренебречь.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТ ХЕМОСОРБЦИИ

Вычисление теплот хемосорбции было предпринято для графитовых и металлических адсорбентов. Что касается окислов, то до сих пор большая сложность механизма адсорбции создавала препятствия для расчета теплот.

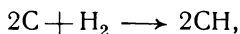
Важнейшими типами химической связи с поверхностью являются ионная и ковалентная. В случае с чисто ионными слоями предполагают, что ион удерживается на поверхности просто электростатическими силами зеркального отображения. В случае более обычных ковалентных слоев теплоты адсорбции выражаются разностью энергий связей, из которых они и определяются.

Вычисленные теплоты следует всегда сравнивать с дифференциальными теплотами для очень низких заполнений,

потому что никакого уменьшения теплоты вследствие отсутствия сил отталкивания между соседними адсорбированными частицами, как это может быть при высоких заполнениях, не происходит.

Теплоты хемосорбции на графитовых адсорбентах

При хемосорбции таких простых газов, как водород, на графитовых телах образуются ковалентные поверхностные связи, причем энергии этих связей предполагаются такими же, как и у простых органических соединений. Поэтому если допустить, что связи между углеродными атомами в момент хемосорбции водорода, согласно уравнению



не рвутся, то при низких заполнениях теплота адсорбции составляет

$$q_0 = 2E(\text{C—H}) - E(\text{H—H}), \quad (6.6)$$

где E — соответствующие энергии связи. Подобно этому, для хемосорбции кислорода, хлора и аммиака (последнего в виде частиц $\text{NH}_2 + \text{H}$) теплоты адсорбции соответственно равны:

$$q_0 = 2E(\text{C=O}) - E(\text{O=O}), \quad (6.7)$$

$$q_0 = 2E(\text{C—C}) - E(\text{Cl—Cl}), \quad (6.8)$$

$$q_0 = E(\text{C—N}) + E(\text{C—H}) - E(\text{N—H}). \quad (6.9)$$

Для $E(\text{N—H})$ употребляется значение 104 ккал/моль [23], значения других энергий связи даны Паулингом [24]. Вычисленные теплоты представлены в табл. 26 и сопоставлены с найденными значениями теплот на графите.

Таблица 26

ВЫЧИСЛЕННЫЕ И НАЙДЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕПЛОТ ХЕМОСОРБЦИИ
ГРАФИТОМ, ккал/моль

Адсорбируемое вещество	q_0 (вычисл.)	q (найден.)	Литература
H_2	71	50	Баррер [25]
O_2	173	97	Балл, Холл, Гарнер [6]
Cl_2	75	31	Кейс, Маршалл [5]
NH_3	32	17	» » [5]

Вычисленные теплоты, как правило, выше найденных, что связано с двумя причинами. Во-первых, опытные величины теплот могут быть занижены, так как поверхности графита не были полностью чистыми (вряд ли когда-либо была приготовлена чистая поверхность графита). Во-вторых, вычисленные значения теплот, возможно, завышены потому, что при адсорбции расходуется энергия на разрыв поверхностных связей углерод—углерод, что расчетом не учитывается.

Теплоты хемосорбции на металлах

Ионные слои

О природе поверхностной связи можно судить по значению дипольного момента при низких заполнениях. Большие значения моментов указывают на ионный характер связи. Величины дипольных моментов для слоев цезия, калия и натрия на вольфраме чрезвычайно высоки и, как показано в гл. 7, находятся в полном соответствии с величинами, ожидаемыми при образовании одновалентных положительных ионов на поверхности. Теплоты адсорбции этих слоев можно вычислить следующими способами.

1. На малом расстоянии от поверхности электрон с атома адсорбируемого вещества переходит на вольфрам. Выделившаяся теплота равна $\chi - I$, где χ — работа выхода для вольфрама, а I — ионизационный потенциал адсорбата.

2. При нулевом потенциале ион адсорбата приближается на равновесное расстояние r_0 к поверхности вольфрама; r_0 оценивается по радиусу иона в кристалле адсорбата, а именно $1,83 \text{ \AA}$ для Na, $2,27 \text{ \AA}$ для K и $2,62 \text{ \AA}$ для Cs. Поверхность вольфрама рассматривается как бесконечная проводящая плоскость, а поэтому силы притяжения, действующие на ион на расстоянии r от поверхности (т. е. электростатические силы зеркального отображения), равны $e^2/4r^2$, а выделившаяся при этом процессе теплота $e^2/4r_0$.

Поэтому теплота адсорбции

$$q_0 = \chi - I + Ne^2/4r_0, \quad (6.10)$$

где N — число Авогадро, а χ и I отнесены к грамм-атому. Значения теплот, полученные по уравнению (6.10), представ-

лены в табл. 27 и в случае слоев натрия и цезия сопоставлены с опытными величинами [26,27].

Таблица 27

ВЫЧИСЛЕННЫЕ И ОПЫТНЫЕ НАЧАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ ХЕМОСОРБЦИИ,
кал/г-атом

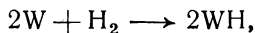
Система	χ	I	$Ne^2/4r_0$	q (вычисл.)	q_0 (опытн.)
Na на W	104 000	118 000	44 500	30 500	32 000
K на W	104 000	99 600	35 900	40 300	—
Cs на W	104 000	89 400	31 100	45 700	64 000

Поскольку q_0 заметно зависит от r_0 , а действующие на близком расстоянии силы притяжения и отталкивания, которые не учитываются по уравнению (6.10), могут несколько изменить значение q_0 , совпадение между расчетом и опытом является удовлетворительным.

Ковалентные слои [28]

Доказательства, обсуждаемые в гл. 7, указывают на то, что поверхностная связь в газовых слоях, адсорбированных на металлах, является ковалентной.

Поэтому теплоты хемосорбции можно вычислить тем же самым методом, который употребляется для угля. Взяв в качестве примера хемосорбцию водорода на вольфраме, механизм которой описывается уравнением



определяют дифференциальную теплоту при нулевом заполнении θ в виде

$$q_0 = 2E(W-H) - E(H-H). \quad (6.11)$$

В уравнении (6.11) сделано допущение, что поверхностные связи $W-W$ при хемосорбции не разрываются. Это подтверждается скоростью хемосорбции, которая показывает, что поверхностные атомы вольфрама ведут себя так, как если бы они обладали свободными валентностями, и подкрепляется доказательством, представленным в гл. 7.

Энергия связи $E(W-H)$ неизвестна, но ее можно вычислить по уравнению Паулинга для энергий одинарных связей [24], а именно

$$E(W-H) = \frac{1}{2} \{E(W-W) + E(H-H)\} + 23,06 (\chi_W - \chi_H)^2. \quad (6.12)$$

Здесь χ_W и χ_H — соответствующие электроотрицательности двух атомов, и член $23,06 (\chi_W - \chi_H)^2$ допускает наличие незначительной доли энергии связи ионного характера.

В первом приближении

$$\chi_W - \chi_H = \mu, \quad (6.13)$$

где μ — момент связи $W-H$, т. е. значение его при $\theta = 0$.

Подставляя уравнения (6.12) и (6.13) в уравнение (6.11), вычисляют теплоту адсорбции в виде

$$q_0 = E(W-W) + 46,12 \mu^2. \quad (6.14)$$

Энергию связи $E(W-W)$ можно получить из значения теплоты испарения металла λ . В гранецентрированной кубической решетке металлов каждый атом окружен 12 ближайшими соседями, в то время как в объемноцентрированной кубической решетке металлов он окружен 8 ближайшими и 6 следующими близкими соседями. В гранецентрированной кубической решетке металлов два атома участвуют в образовании каждой связи, и тогда энергия одинарной связи $E(M-M)$ равна

$$E(M-M) = \frac{2}{12} \lambda. \quad (6.15)$$

В достаточно хорошем приближении можно предположить то же самое и для объемноцентрированной кубической решетки металлов.

Чтобы получить величину μ , вероятно, лучше всего использовать опытное значение поверхностного момента, полученного при $\theta \rightarrow 1$, хотя он может быть несколько мал вследствие взаимной деполяризации, которая может происходить в более плотных слоях. Разность $(\chi_W - \chi_H)$ приближенно можно получить из таблицы электроотрицательности Паулинга. В случае хемосорбции водорода на вольфрам оба метода дают близкие результаты: $\mu \approx -0,6 D$.

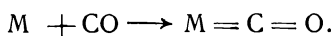
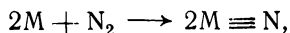
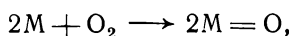
Таблица 28

ВЫЧИСЛЕННЫЕ И ОПЫТНЫЕ НАЧАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ ХЕМОСОРБЦИИ
ВОДОРОДА, *ккал/моль*

Металл (М)	$E(M-H)$	μ (D)	q_0 (вычисл.)	q_0 (опытн.)
Ta	(30,7)	(-0,6)	47,3	45
W	33,8	-0,6	50,4	45
Cr	14,9	(-0,6)	31,5	45
Ni	16,4	-0,2	18,2	31
Fe	16,1	(-0,2)	17,9	32
Rh	(21,7)	(-0,2)	23,5	28
Pt	20,3	+0,6	36,9	(30)

В табл. 28 приведены вычисленные и опытные значения теплоты хемосорбции водорода на пленках вольфрама и некоторых других переходных металлов [3]. Во второй и третьей графах цифры в скобках оценены интерполяцией, поскольку отсутствуют опытные величины. Значение поверхностных дипольных моментов $W-H$, $Ni-H$, $Pt-H$ получены путем измерений контактного потенциала [29—31] при значении θ , равном, вероятно, приблизительно 0,75. Значения дипольных моментов для $Fe-H$, $Rh-H$ принимают такими же, как и для $Ni-H$, а для $Ta-H$ и $Cr-H$ такими же, как и для $W-H$.

Этот метод расчета можно распространить на слои других газов. Хемосорбцию кислорода, азота и окиси углерода можно представить в виде следующих уравнений:



Если допустить, что уравнения, подобные уравнению (6.12), применяются к двойной и тройной связи между газом и твердым веществом, начальные теплоты хемосорбции выражаются следующими уравнениями:

$$q_0(O_2) = E(M=O) + 46,12 \mu^2, \quad (6.16)$$

$$q_0(N_2) = E(M \equiv N) + 46,12 \mu^2, \quad (6.17)$$

$$q_0(\text{CO}) = \frac{1}{2} \{E(\text{M}=\text{M}) + E(\text{C}=\text{C})\} - \\ - E(\text{CO}) + E(\text{C}=\text{O}) + 46,12 \text{ ккал/моль}. \quad (6.18)$$

Энергию связи $E(\text{M}=\text{M})$ и $E(\text{M}\equiv\text{M})$ можно приравнять удвоенной и утроенной $E(\text{M}-\text{M})$ соответственно; теплоты, вычисленные для некоторых металлов по этим уравнениям, представлены в табл. 29 и сопоставлены с опытными величинами, полученными для пленок. Оцененные значения дипольных моментов заключены в скобки; для $\text{Fe}=\text{O}$ и $\text{Ni}=\text{O}$ их считают такими же, как и для $\text{W}=\text{O}$, а для $\text{Ta}\equiv\text{N}$ и $\text{Fe}\equiv\text{N}$ — такими же, как для $\text{W}\equiv\text{N}$. Оцененные дипольные моменты связей $\text{Ni}=\text{C}$ и $\text{Fe}=\text{C}$ взяты из неопубликованной работы.

Таблица 29

ВЫЧИСЛЕННЫЕ И ОПЫТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОТ ХЕМОСОРБЦИИ
КИСЛОРОДА, АЗОТА И ОКСИ УГЛЕРОДА, ккал/моль

Система	$E(\text{M}=\text{M})$ или $E(\text{M}\equiv\text{M})$	μ (D)	q_0 (вычисл.)	q_0 (опытн.)	Литература
O_2 на W	67,6	—0,78	95,6	155	Робертс [22]
O_2 на Ni	32,8	(—0,78)	60,8	130	Бик [14]
O_2 на Fe	32,2	(—0,78)	60,2	75	Томпкинс [32]
N_2 на W	100,4	—0,61	117,4	95	Бик [14]
N_2 на Ta	92,1	(—0,61)	109,1	140	» и сотруду. [33]
N_2 на Fe	48,3	(—0,61)	63,3	40	» [14]
CO на Ni	32,8	(—0,60)	28,7	35	» [14]
CO на Fe	32,2	(—0,60)	28,1	32	Томпкинс [32]

Вычисленные значения теплот для кислородных слоев во всех случаях ниже опытных, что, вероятно, обусловлено значениями μ , полученными при $\theta = 1$ и меньшими истинных значений при $\theta = 0$ вследствие деполяризации. В случае вольфрама вычисленное и опытное значения теплот хемосорбции кислорода совпали бы, если бы значение поверхностных дипольных моментов равнялось —1,23 D, а не —0,78 D.

Если уравнения (6.11), (6.16), (6.17) и (6.18) правильны, то можно сделать обратный расчет и, подставив опытные значения теплот в эти уравнения, вычислить значения моментов μ , а затем рассчитать долю ионного характера

поверхностной связи, которая, согласно Паулингу [24], определяется как $1 - e^{-0,25 \mu^2}$. Эти значения для случая адсорбции различных газов на вольфраме, никеле и железе представлены в табл. 30.

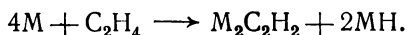
Таблица 30

ИОННЫЙ ХАРАКТЕР ПОВЕРХНОСТНЫХ СВЯЗЕЙ

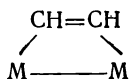
Система	Ионный характер связи, %
H ₂ на W	6
H ₂ на Ni	7
H ₂ на Fe	8
O ₂ на W	32
O ₂ на Ni	41
O ₂ на Fe	32
N ₂ на W	0
N ₂ на Fe	0
CO на Ni	11
CO на Fe	11

Для всех трех металлов ионный характер связи с кислородом много больше, чем у водорода, азота или окиси углерода; это положение будет развито ниже при рассмотрении механизма хемосорбции.

Наконец, можно рассмотреть хемосорбцию этилена, для которой приводятся опытные значения теплот на ряде переходных металлов [3]. В этом случае доказано [34, 35], что молекула этилена диссоциирует при хемосорбции на два атома водорода и ацетиленовый комплекс по уравнению



Неясно, каким именно образом радикал C₂H₂ связывается с поверхностью, но наиболее вероятным представляется следующий комплекс:



В этом случае теплота хемосорбции

$$q_0 = 2E(M-M) + E(H-H) + E(C-C) - \\ - 2E(C-H) + 46,12(\mu_{M-C}^2 + \mu_{M-H}^2). \quad (6.19)$$

Величину μ_{M-C} можно приблизительно получить по разности контактных потенциалов чистой и покрытой этиленом поверхностей; такие данные получены в случае вольфрама [36] и никеля [30]. Вычисленные и опытные величины теплот сопоставлены в табл. 31; согласие между ними хуже, чем для других газов, вероятно вследствие неопределенной природы поверхностных связей.

Таблица 31

ВЫЧИСЛЕННЫЕ И ОПЫТНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ТЕПЛОТ ХЕМОСОРБЦИИ
ЭТИЛЕНА, ккал/моль

Металл	$E (M-M)$	$\mu_{M-C}^2 + \mu_{M-H}^2$	q_0 (вычисл.)	q_0 (опытн.)
Ta	(30,7)	(0,50)	72	138
W	33,8	0,50	73	102
Cr	14,9	(0,50)	40	102
Fe	16,1	(0,15)	26	68
Ni	16,4	0,15	27	58
Rh	(21,7)	(0,15)	38	50

Некоторые значения начальных теплот хемосорбции на сублимированных пленках металлов даны в табл. 32. Вычисления теплот для этих случаев нельзя произвести с какой-

Таблица 32

НАЧАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ ХЕМОСОРБЦИИ ПЛЕНКАМИ МЕТАЛЛОВ, ккал/моль

Газ	Металл	Начальная теплота	Литература
NH ₃	W	66	Ваба и Кембол [4]
	Fe	45	" " " [4]
	Ni	37	" " " [4]
C ₂ H ₂	Ni	67	Вильсон [37]
	Cu	19	Трепнел [12]
	Au	21	" [12]
C ₂ H ₄	Cu	18	" [12]
	Au	21	" [12]
CO	Cu	9	" [12]
	Au	9	" [12]

либо определенностью либо потому, что механизм адсорбции неизвестен, либо потому, что отсутствуют сведения о значениях поверхностного дипольного момента.

РАЗЛИЧИЕ ВЕЛИЧИН НАЧАЛЬНЫХ ТЕПЛОТ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Опытные величины теплот хемосорбции газов, представленные в табл. 28—32, следуют общей закономерности для всех шести газов — H_2 , N_2 , NH_3 , CO , C_2H_4 , C_2H_2 (исключение возможно только для O_2). Начальные теплоты хемосорбции на различных металлах составляют следующий ряд:

$$Ta > W, Cr > Fe > Ni > Rh > Cu, Au.$$

Этот результат показывает, что какое-то одно свойство металлов определяет их относительную активность при хемосорбции этих газов.

О природе этого свойства можно судить по данным предыдущего раздела. Вычисленные теплоты содержат два члена, зависящие от ряда металлов; один из них связан с теплотой сублимации металла, другой — со значением поверхностного дипольного момента. Поскольку первый член обычно важнее второго, различия в теплотах хемосорбции данного газа на различных металлах следует приписать различиям в величинах теплот сублимации. Следовательно, порядок величин теплот хемосорбции на различных металлах соответствует порядку значений теплот сублимации. К сожалению, этим порядком является следующий:

$$W > Ta > Rh > Ni > Fe > Cr > Au > Cu.$$

Он слишком сильно отличается от порядка опытных теплот, что делает такое объяснение несостоятельным.

Другое лучшее объяснение получено из рассмотрения механизма хемосорбции. При хемосорбции переходные металлы обладают более высокой активностью, чем непереходные [12]. Для изолированных атомов переходных металлов характерно наличие незаполненных d -оболочек; это же характерно и для кристаллов переходных металлов. Согласно старой теории металлов Мотта и Джонса [38], кристаллы переходных металлов обладают, как говорят, незаполненными d -слоями; согласно более новой теории Паулинга [39], они обладают свободными атомными d -орбитами. Высокую

активность переходных металлов в хемосорбции можно поэтому объяснить образованием ковалентной поверхностной связи с d -слоем или с атомной d -орбитой. Отсутствие же активности у непереходных металлов связано с тем, что они обладают заполненными d -слоями или заполненными атомными d -орбитами и не способны вступать в такую ковалентную связь. Важное доказательство правильности этого механизма получено Дайлком, Мекстедом и Или [40].

Согласно обеим теориям металлов, когезионная связь металл—металл отличается по своей природе от поверхностной связи, образующейся в процессе хемосорбции. По старой теории считалось, что когезия атомов обусловлена взаимодействием внешних s -электронов атомов металлов; согласно более новой теории, когезия обусловлена образованием гибридных (dsp) орбит, подобных тем, которые найдены в некоторых комплексных ионах. Но при вычислении теплот хемосорбции, в частности, например, по уравнению (6.12), предполагается, что поверхностная связь аналогична связи металл—металл. Именно вследствие этого допущения получают неправильное суждение о причине изменения теплот хемосорбции среди металлов на основе рассмотрения вычисленных теплот.

Если же при хемосорбции образуется ковалентная связь с атомными d -орбитами (или d -слоем), разумно предположить, что теплота хемосорбции повышается с ростом числа доступных орбит. Тогда возникает вопрос, существует ли какая-либо величина, являющаяся мерой этой доступности. Вероятно, наилучшей такой величиной является доля d -характеристики Паулинга в металлической связи [39]. Эта величина получается из некоторых известных констант металлического кристалла, а высокая доля d -характеристики указывает на большое участие d -электронов в когезии металлов и, следовательно, на незначительную возможность образования ковалентных связей с поверхностью. Порядок теплот хемосорбции на различных металлах должен быть поэтому обратным порядку d -характеристик. В этом случае можно ожидать следующего порядка теплот:

$$\text{Ta, Cr} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{W} > \text{Rh} > \text{Cu, Au}.$$

Это совпадает с опытным порядком (единственным исключением является вольфрам), причем рис. 56 и 57, взятые из

работы Бика [3], показывают, что, если исходные теплоты хемосорбции водорода и этилена на различных металлах нанести на график в зависимости от d -характеристик металла, все точки, кроме точки для вольфрама, ложатся на плавную кривую. Бик утверждал, что вольфрам не является исключением, потому что пленки вольфрама, которые он использовал при измерении теплот адсорбции, кристаллизовались в не-

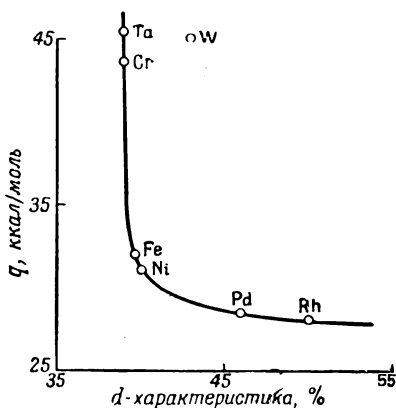


Рис. 56. Начальные теплоты хемосорбции водорода на металлических пленках.

правильной гранецентрированной кубической решетке, для которых d -характеристика может составлять около 39,5%. В этом случае точки для вольфрама ложатся на кривую. Однако Ваба и Кембол [4] недавно определили теплоту хемосорбции

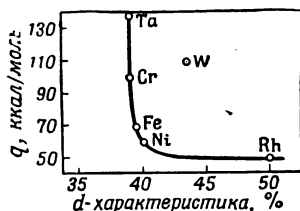


Рис. 57. Начальные теплоты хемосорбции этилена на металлических пленках.

водорода на правильной объемноцентрированной кубической пленке вольфрама и получили тот же результат, что и Бик, а именно около 45 ккал/моль.

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОТЫ АДсорбции ОТ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Дифференциальные теплоты хемосорбции обычно непрерывно падают с ростом величины адсорбции; кажущееся постоянство теплоты в большинстве случаев обусловлено тем, что измерялись интегральные, а не дифференциальные теплоты (см. гл. 8).

Некоторые исследователи наблюдали максимумы на кривых зависимости q от θ при низких значениях θ , но теперь

известно, что они обусловлены методическими ошибками калориметрических измерений.

Форма кривой теплоты хемосорбции с ростом заполнения зависит от свойств адсорбата и адсорбента. Кривая зависимости q от θ (рис. 58) для хемосорбции азота на тантале [33] имеет выпуклую форму, а для хемосорбции этилена на тантале [3] — прямолинейную. Теплота хемосорбции водорода на обезгаженном вольфрамовом порошке [41] падает с ростом θ по логарифмическому закону. Если на вольфраме хемосорбируется этилен [3],

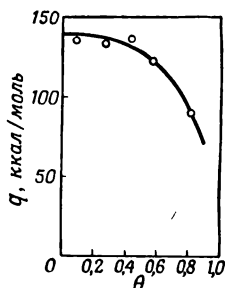


Рис. 58. Кривая зависимости q от θ для адсорбции азота на танталовых пленках.

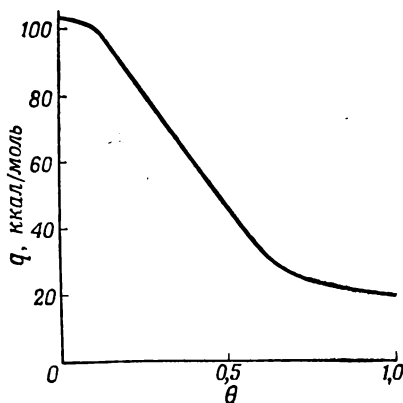


Рис. 59. Кривая зависимости q от θ для адсорбции этилена на вольфрамовых пленках.

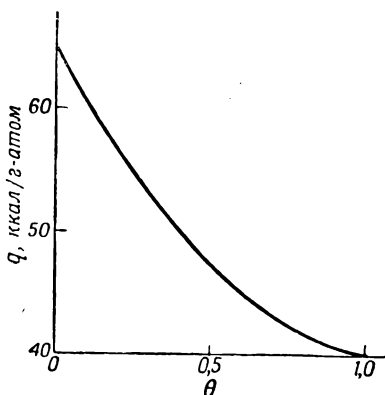
эта зависимость выражается S-образной кривой (рис. 59), а если цезий — вогнутой [27] (рис. 60). В случае хемосорбции кислорода на угле [6] (рис. 61) кривая имеет сложную форму. Кривые зависимости q от θ для одного и того же газа на различных поверхностях [3] различны, что можно видеть на рис. 62.

Предложено два объяснения причин падения теплоты адсорбции с ростом заполнения поверхности. Согласно первому из них, предложенному первоначально Констеблем [42], а затем Тейлором [43], падение теплоты приписывают неоднородности поверхности. На неоднородной поверхности вначале заполняются наиболее активные центры, так как,

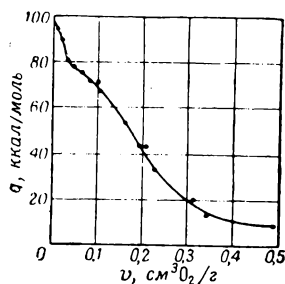
с одной стороны, адсорбция на них протекает, вероятно, быстрее, а с другой стороны, если вначале возникает даже случайное заполнение в подвижном слое, впоследствии происходит распространение слоя к наиболее активным центрам. Таким образом, с ростом заполнения заполняются все менее активные центры и теплота адсорбции непрерывно падает.

Физическое обоснование неоднородности было дано Тейлором [43]; согласно взглядам Тейлора, вершины, ребра

и края кристаллов, дефекты решетки и поры могут обладать гораздо более высокой адсорб-



Р и с. 60. Кривая зависимости q от θ для адсорбции цезия на вольфрамовой нити.



Р и с. 61. Кривая зависимости q от θ для адсорбции кислорода на угле.

ционной способностью, чем гладкая поверхность. Эта гипотеза оправдывалась для некоторых систем. Например, небольшое падение теплоты, наблюдаемое для физической адсорбции, можно, вероятно, объяснить с этой точки зрения.

Однако представляется неправдоподобным, чтобы этим можно было объяснить весьма значительное падение теплот хемосорбции. Общее падение теплоты хемосорбции для водорода на вольфраме составляет по крайней мере 42 000 ккал/моль [41,44], для этилена на тантале—93 000 ккал/моль [3], а для кислорода на угле—около 87 000 ккал/моль [6].

В значительной степени в связи с этим затруднением Робертс [22] предположил, что падение теплот адсорбции может быть обусловлено в основном силами отталкивания, действующими между молекулами в адсорбированном слое. Теп-

лота адсорбции q , приходящаяся на молекулу при заполнении θ , равна убыли энергии системы при адсорбции одной молекулы и выражается уравнением

$$q = u - \frac{\partial U}{\partial (n_s \theta)}, \quad (6.20)$$

где u — энергия молекулы в газовой фазе, n_s — общее число центров на поверхности, а U — общая энергия молекул, уже находящихся в адсорбированном слое. При этом

$$U = U_0 + \bar{U}, \quad (6.21)$$

где U_0 — энергия адсорбированной молекулы в отсутствие взаимодействия, а \bar{U} — энергия взаимодействия адсорбированных молекул. Величина \bar{U} влияет, таким образом, на

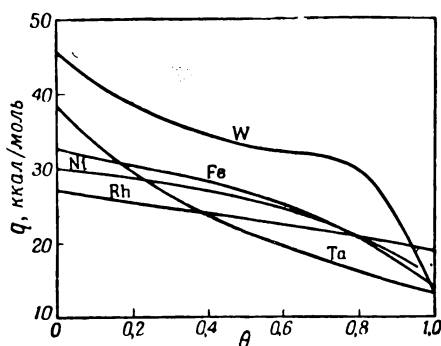


Рис. 62. Кривые зависимости q от θ для адсорбции водорода на различных металлических пленках.

значение q , причем увеличение поверхностного взаимодействия вызывает падение q .

При первом объяснении причины падения теплоты поверхность считали неоднородной, при втором — однородной. Анализ кривых зависимости q от θ при помощи теории взаимодействия позволяет сделать выбор между этими возможностями.

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

В упрощенной теории поверхностных взаимодействий [45] делают два допущения: первое — энергия взаимодействия между двумя адсорбированными частицами на данном расстоянии друг от друга не зависит от заполнения соседних центров, второе — силы отталкивания убывают с расстоянием столь быстро, что энергия взаимодействия значительна только между частицами, находящимися на ближайших соседних центрах. Эти допущения означают, что можно приписать энергии взаимодействия ближайших соседних частиц значение V кал/моль, которое не зависит от θ , а всеми остальными взаимодействиями пренебречь.

Эту энергию взаимодействия можно выразить уравнением

$$\bar{U} = \bar{X}V, \quad (6.22)$$

где \bar{X} — среднее число взаимодействующих пар при данном значении θ . Чтобы получить вид зависимости q от θ , \bar{X} выводят статистически в виде функции от θ , что дает \bar{U} как функцию θ , и подставляют значение \bar{U} в уравнения (6.21) и (6.20).

Взаимодействия в неподвижных слоях

Адсорбированная молекула занимает один центр

Если вероятность, что молекула при столкновении со свободным центром адсорбируется, не зависит от заполнения соседних центров, распределение частиц на поверхности носит случайный характер. Следовательно, среднее число занятых ближайших соседних центров вокруг центра S , на котором происходит адсорбция, прямо пропорционально θ . Если число соседних центров, ближайших к данному центру, равно z , среднее число атомов, адсорбированных на центрах, которые являются ближайшими соседями с S , составит $z\theta$. Тогда теплоты адсорбции прямо пропорционально θ и выражается уравнением

$$q = q_0 - z\theta V, \quad (6.23)$$

где q_0 — теплота адсорбции при $\theta = 0$. Для большинства решеток $z = 4$ и q , таким образом, падает линейно от q_0 (при $\theta = 0$) до $q_0 - 4V$ (при $\theta = 1$).

Адсорбция с диссоциацией молекулы на две частицы, каждая из которых занимает один центр [46]

Вероятность, что два смежных центра окажутся занятыми, дана в гл. 4 в виде выражения

$$\frac{(z-1)^2}{z(z-\theta)} \cdot \theta^2.$$

Поскольку каждый центр окружен ближайшими соседями в количестве z , общее число занятых смежных пар центров на единицу поверхности равно величине $\frac{1}{2} n_s z$, умноженной на приведенное выше выражение. Поэтому

$$\bar{X} = \frac{1}{2} n_s \frac{(z-1)^2}{z-\theta} \cdot \theta^2, \quad (6.24)$$

где n_s — как и раньше, общее число поверхностных центров, а фактор $1/2$ вводят для того, чтобы не считать дважды энергию взаимодействия между двумя частицами.

Тогда энергия взаимодействия \bar{U} составляет

$$\bar{U} = \frac{1}{2} n_s V \frac{(z-1)^2}{z-\theta} \cdot \theta^2. \quad (6.25)$$

Подставляя это значение \bar{U} в уравнение

$$q = q_0 - \frac{\partial \bar{U}}{\partial \left(\frac{1}{2} n_s \theta \right)}, \quad (6.26)$$

которое выводится из уравнений (6.20) и (6.21), и преобразуя, получаем

$$q_0 - q = (z-1)^2 \frac{(2z-\theta)}{(z-\theta)^2} \cdot \theta V. \quad (6.27)$$

Падение теплоты $\frac{q_0 - q}{V}$, выраженное уравнением (6.27), представлено на рис. 63 в зависимости от θ для случая $z = 4$.

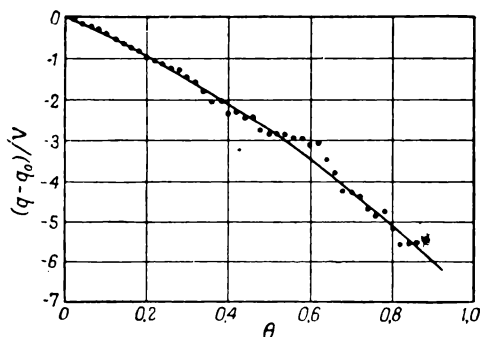


Рис. 63. Кривая зависимости q от θ для неподвижного слоя, образованного при диссоциации двухатомных молекул на атомы.

На рисунке можно видеть, что кривая немного выпукла относительно начала координат.

Взаимодействия в подвижных слоях

Адсорбированная молекула занимает один центр [47]

Вероятность, что два смежных центра оказываются занятыми, равняется (гл. 4)

$$\theta \cdot \frac{\eta \epsilon}{1 + \eta \epsilon},$$

где

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{\epsilon(1 + \eta \epsilon)}{1 + \epsilon} \quad \text{и} \quad \eta = e^{-V/RT}.$$

Вероятность, что центр, ближайший к занятому центру, сам оказывается занятым вследствие подвижности, меньше θ и равняется

$$\frac{\eta \epsilon}{1 + \eta \epsilon}.$$

Таким образом,

$$\bar{X} = \frac{1}{2} z n_s \theta \cdot \frac{\eta \epsilon}{1 + \eta \epsilon}, \quad (6.28)$$

где, как и для неподвижных слоев, z — число ближайших соседей, а фактор $1/2$ вводят для того, чтобы не учитывать взаимодействий дважды.

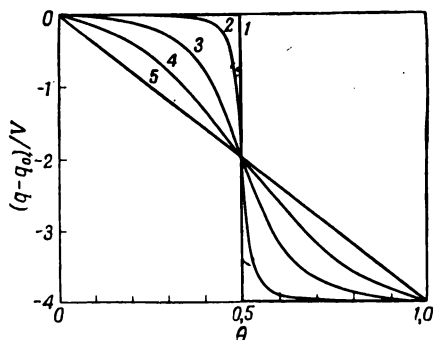


Рис. 64. Кривые зависимости q от θ для подвижных слоев, образующихся при диссоциации двухатомных молекул на атомы.

1 — $\eta=0$; 2 — $\eta=3,6 \cdot 10^{-3}$; 3 — $\eta=8,2 \cdot 10^{-2}$;
4 — $\eta=0,37$; 5 — $\eta=1$.

Замещая ϵ , уравнение (6.28) можно преобразовать следующим образом:

$$\bar{X} = \frac{1}{2} z n_s \left[\theta - \frac{1 - \{1 - 4(1 - \eta)\theta(1 - \theta)\}^{1/2}}{2(1 - \eta)} \right]. \quad (6.29)$$

Используя уравнения (6.22) и (6.26), можно получить падение теплоты адсорбции в виде

$$q_0 - q = \frac{1}{2} z V \left[1 - \frac{1 - 2\theta}{\{1 - 4(1 - \eta)\theta(1 - \theta)\}^{1/2}} \right]. \quad (6.30)$$

Вид падения теплоты с ростом θ хорошо выявляется при нанесении на график зависимости $\frac{q_0 - q}{V}$ от θ . Однако уравнение (6.30) показывает, что отношение $\frac{q_0 - q}{V}$ зависит как от θ , так и от η , и, следовательно, оно зависит от V ,

поскольку $\eta = e^{-V/RT}$. Поэтому на график необходимо нанести кривые зависимости $\frac{q_0 - q}{V}$ от θ для различных значений η , как показано на рис. 64. Положение кривых на этом рисунке можно объяснить тем, что число взаимодействий при данном θ зависит от степени распространения, а это зависит от величины V . Полученные кривые характеризуются S-образной формой, отличающейся от формы кривой, полученной в случае неподвижного слоя. Важной особенностью полученных кривых является их тенденция к относительно медленному падению теплоты при низких значениях θ , когда распространение может происходить весьма эффективно и уменьшать взаимодействия.

Адсорбция с диссоциацией молекулы на две частицы, каждая из которых занимает один центр

Если q_1 — теплота адсорбции одного из атомов или радикалов, адсорбированных из газовой фазы, q_2 — теплота адсорбции молекулы, а q_d — теплота диссоциации, то

$$q_2 = 2q_1 - q_d. \quad (6.31)$$

Разность $q_1 - (q_1)_0$ определяется уравнением (6.30). Подставляя ее в уравнение (6.31) и имея в виду, что

$$2(q_1)_0 - q_d = (q_2)_0, \quad (6.32)$$

можно написать

$$(q_2)_0 - q = zV \left[1 - \frac{1 - 2\theta}{\{1 - 4(1 - \eta)\theta(1 - \theta)\}^{1/2}} \right]. \quad (6.33)$$

Это выражение идентично уравнению (6.30), за исключением отсутствия множителя $1/2$, а поэтому форма кривой зависимости q от θ в случае диссоциации не меняется.

Зависимость V от θ

В вышеприведенной трактовке взаимодействий принимают, что V не зависит от θ . Поскольку силы отталкивания зависят от расстояния между рассматриваемыми частицами, это предположение означает, что расстояния между соседними частицами строго определены. В действительности это вряд ли

бывает. При больших значениях θ частица стремится к симметричному окружению другими частицами и в результате остается в самой низкой точке потенциальной ямы, в которой она расположена. Однако при низких значениях θ она стремится быть окруженной несимметрично, и, следовательно,

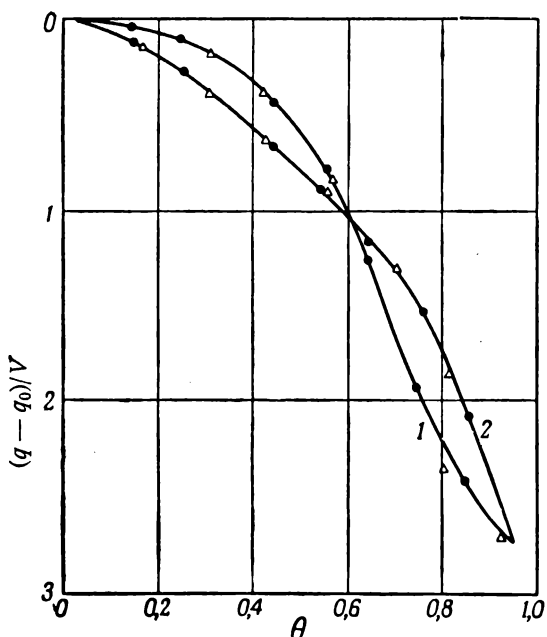


Рис. 65. Кривые зависимости q от θ при изменении V с ростом θ .

1—подвижный слой; 2—неподвижный слой.

она стремится выйти из ямы, чтобы увеличилось ее расстояние от отталкивающих частиц. Таким образом, расстояние, разделяющее две соседние частицы, оказывается меньшим при более высоких значениях θ , а V возрастает с ростом θ . Миллер и Робертс [48] разработали приближенный метод, в котором при выводе зависимости q от θ учитывается изменение V с ростом θ . Полученные ими результаты для неподвижных и подвижных слоев, образованных без диссоциации, представлены на рис. 65.

Дальнодействующие силы

До сих пор при получении кривых зависимости q от θ принималось, что силы отталкивания действуют на столь коротких расстояниях, что ими можно пренебречь, если эти расстояния больше расстояний между соседними центрами. Однако во многих случаях большое значение могут иметь силы, действующие на больших расстояниях. Эти силы обусловлены взаимодействием между упорядоченными диполями, образующими поверхностный слой. Если два таких диполя с моментами μ находятся на расстоянии r друг от друга, энергия их взаимодействия

$$\bar{U} = \mu^2/2r^3. \quad (6.34)$$

В этом случае нельзя пренебрегать всеми взаимодействиями, за исключением взаимодействий между ближайшими соседями. Вместо этого нужно суммировать все силы отталкивания, действующие между частицами на расстояниях вплоть до 100 \AA . Полученные таким путем результаты с допущением постоянства μ аналогичны результатам, полученным для короткодействующих сил. Однако обычное падение μ с ростом θ вызывает уменьшение энергии взаимодействия между двумя частицами при данном расстоянии между ними. Это уменьшение энергии может быть значительным, поскольку между $\theta = 0$ и $\theta = 1$ μ может убывать в 5 раз, что и показано в табл. 1 (стр. 26).

В случае неподвижных слоев этот эффект приводит к образованию вогнутых кривых зависимости q от θ . Для подвижных слоев S -образный характер этих кривых становится менее отчетливым, но они все же имеют вогнутую форму.

ОДНОРОДНЫЕ И НЕОДНОРОДНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ

Большинство опытных кривых зависимости q от θ можно отнести в пределах ошибок опыта к одному из четырех типов кривых, которые могут получаться в результате проявления взаимодействий, а именно к типам: выпуклому, вогнутому, линейному или S -образному. Это показывает, что падение теплоты с ростом θ может быть часто обусловлено взаимодействиями в поверхностном слое. Однако, чтобы

ясно различить эту возможность и возможность падения теплоты вследствие неоднородности поверхности, необходимо попытаться вычислить величину энергии взаимодействия количественно и таким путем показать, обусловлено ли падение теплоты главным образом взаимодействиями или другими причинами.

В адсорбированных слоях, вероятно, проявляется отталкивание двух типов; к первому типу относится электростатическое отталкивание диполей с энергией отталкивания, выражаемой уравнением (6.34). Отталкивание второго типа возникает на коротких расстояниях вследствие перекрывания электронных облаков взаимодействующих частиц, причем его энергия

$$\bar{U} = be^{-r/\rho}, \quad (6.35)$$

где b и ρ — константы.

Рассмотрим теперь величины энергии взаимодействий в слоях водорода на металлах, которые служат примером системы с ковалентной поверхностной связью и в слоях паров металлов на вольфраме, где поверхностная связь является ионной.

Слои водорода на металлах

Диаметр адсорбированного атома водорода не может превышать величины приблизительно $2,0 \text{ \AA}$, причем эта величина значительно меньше, чем кратчайшее расстояние между центрами на поверхностях металлов. На поверхности никеля это расстояние равно $2,48 \text{ \AA}$, а на поверхности вольфрама — $2,73 \text{ \AA}$. Поскольку в слоях водорода $\theta = 1$ соответствует отношению 1 атом водорода на 1 поверхностный атом, никакого перекрывания электронных облаков атомов водорода даже в насыщенных слоях не происходит. Если лежащие под атомами водорода атомы металла не участвуют в передаче сил, что маловероятно, то взаимодействиями, действующими на коротком расстоянии, можно пренебречь. Максимальное падение теплоты, обусловленное этими взаимодействиями, получают поэтому суммированием электростатических сил.

На поверхности вольфрама значение μ не может превышать $—0,6 D$ [29]. Суммируя диполь-дипольные отталки-

вания и используя уравнение (6.34), получают между $\theta = 0$ и $\theta = 1$ падение теплоты $q_0 - q_1$, равное 2500 кал/моль.

Теплота же хемосорбции водорода на вольфраме между $\theta = 0$ и $\theta = 1$ падает более чем на 42 000 кал/моль [44], и это указывает на то, что основное падение теплоты обусловлено неоднородностью.

В случае хемосорбции водорода на никеле μ в плотно упакованных слоях не превышает $-0,3D$ [30] и максимальное падение теплоты, обусловленное диполь-дипольными взаимодействиями, составляет около 2000 кал/моль. Это также меньше опытного падения теплоты, которое составляет по крайней мере 20 000 кал/моль [3], что указывает на неоднородность поверхности никеля.

Слои цезия и натрия на вольфраме

Адсорбированные на вольфраме атомы цезия занимают чередующиеся поверхностные центры, причем расстояние между этими центрами на плоскости (110) составляет 5,46 Å, а на плоскости (100) 6,30 Å. Эти расстояния больше чем диаметр адсорбированного иона цезия, который можно принять равным расстоянию между ближайшими ионами цезия в кристалле металла, т. е. 5,24 Å. Поэтому перекрывание электронных облаков соседних адсорбированных ионов или незначительно, или совсем отсутствует, а поэтому отталкивание, проявляющееся на коротких расстояниях, вероятно, незаметно.

При $\theta = 1$ $\mu = 3,6D$ [27], и вычисленное максимальное падение теплоты между $\theta = 0$ и $\theta = 1$, а именно энергия диполь-дипольного отталкивания, составляет около 12 000 кал/г-атом. Опытное падение теплоты равно 24 500 кал/г-атом [27], поэтому хотя этим взаимодействием и можно объяснить большую долю падения теплоты, чем в случае слоев газа, тем не менее поверхность, по-видимому, заметно неоднородна.

В случае слоев натрия на вольфраме теплота с ростом θ падает примерно линейно [26]. Ионы натрия занимают чередующиеся поверхностные центры, и здесь также отсутствует перекрывание электронных оболочек. При $\theta \simeq 0,75$ $\mu = 5,4D$ [26], и падение теплоты в 10 000 кал/г-атом между $\theta = 0$ и $\theta = 0,75$ по сравнению с опытным значе-

нием 15 000 кал/г-атом объясняется электростатическими силами. Хотя основная часть падения теплоты может быть в этом случае обусловлена взаимодействиями, поверхность тем не менее, по-видимому, также заметно неоднородна.

Другие доказательства неоднородности поверхности

Некоторые другие данные также указывают на неоднородность поверхности. Среди них наиболее важными являются следующие:

1. Ряд свойств кристаллической поверхности, особенно работа выхода [49] и энергия сублимации, имеет разные значения для различных граней. Вычисление теплот адсорбции указывало на то, что эти величины могут влиять на теплоты хемосорбции и, следовательно, теплоты на различных гранях могут иметь разные значения. Это указывает на неоднородность поверхности; Бик и его сотрудники [9,51] обнаружили такого рода неоднородность при катализе. В ряде реакций ориентированные пленки металлов проявляют каталитическую активность на единицу поверхности, которая отличается от активности на неориентированных пленках. При гидрировании этилена, например, ориентированные пленки никеля, преимущественно представленные гранями (110), при 0° в 5 раз активнее, чем неориентированные пленки [9].

2. Иногда можно значительно замедлить каталитическую реакцию на поверхности путем добавления яда в количествах, гораздо меньших, чем это требуется для покрытия всей поверхности. Это указывает на то, что каталитическая активность на этих поверхностях определяется в основном лишь некоторыми поверхностными атомами. Так, Пиз и Стюарт [52] нашли, что покрытие окисью углерода 1% поверхности медного порошкообразного катализатора уменьшает активность гидрирования этилена при 0° в 9 раз.

3. Быстропротекающая хемосорбция часто сопровождается медленной хемосорбцией, энергия активации которой растет с ростом заполнения. Портер и Томпкинс [53] путем изучения кинетики медленного поглощения водорода железными пленками доказали, что это обусловлено неоднородностью (см. гл. 4), а Тейлор и Лианг [54], а позднее Тейлор и Седек [55] обнаружили, что для систем, обладающих этим эффектом, при

повышении температуры в процессе медленной адсорбции происходит достаточно быстрая десорбция, сопровождаемая медленной повторной адсорбцией. Типичные результаты показаны на рис. 66; если поверхность неоднородна, эти результаты лучше всего можно объяснить тем, что при повышении температуры газ десорбируется с той части поверхности, энергия активации и теплота адсорбции которой относительно малы, и вновь адсорбируется на той части

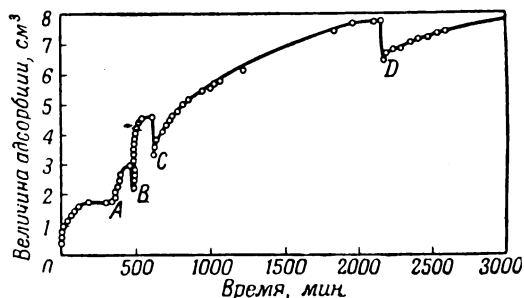


Рис. 66. Влияние температуры на скорость адсорбции водорода на ZnO при давлении 1 атм.

Температура изменяется в точке A от 0 до 111°, в точке B — от 111 до 154°, в точке C — от 154 до 184°, в точке D — от 184 до 218°.

поверхности, где они высоки. Такие наблюдения были проведены для ряда случаев адсорбции на окислах и порошках металлов, а также при хемосорбции водорода на пленках вольфрама [56].

4. Если изотерма адсорбции подчиняется уравнению Фрейндлиха, дифференциальная теплота определяется выражением $q = -q_m \ln \theta$, причем Хелси и Тейлор [57] показали, что это уравнение объясняется только неоднородностью поверхности.

Физическое обоснование неоднородности

Недавно было предложено новое физическое обоснование неоднородности [58]. Энергия, связанная с данными спектроскопическими состояниями в кристаллах, неоднозначна и не

выявляется столь резко, как в изолированных атомах. Кристаллам присуща целая полоса допустимых энергий; полоса характеризуется всегда распределением электронов по возможным энергетическим уровням, а, следовательно, в незаполненной полосе существует также и распределение вакантных энергетических уровней. Если на поверхности образуются химические связи, электроны либо попадают на одну из этих полос, либо ее покидают. Если они попадают на полосу, то, поскольку при адсорбции образуются ковалентные связи или положительные ионы, электроны стремятся занять сначала наиболее низкие уровни; если они покидают полосу, то, поскольку образуются отрицательные ионы, они покидают сначала более высокие уровни. В любом случае по мере увеличения адсорбции дифференциальная теплота убывает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beebe R. A., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **46**, 43 (1924).
2. Dew W. A., Taylor H. S., J. Phys. Chem., **31**, 277 (1927).
3. Beeck O., Disc. Faraday Soc., **8**, 118 (1950).
4. Wahba M., Kemball C., Trans. Faraday Soc., **49**, 1351 (1953).
5. Keyes F. G., Marshall M. J., J. Amer. Chem. Soc., **49**, 156 (1927).
6. Bull H. I., Hall M. H., Garner W. E., J. Chem. Soc., **1931**, 837.
7. Taylor H. S., Kistiakowsky G. B., Z. physik. Chem., **125**, 341 (1927).
8. Beebe R. A., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **46**, 43 (1924).
9. Beeck O., Smith A. E., Wheeler A., Proc. Roy. Soc., **A177**, 62 (1940).
10. Kington G. L., Holmes J. M., Trans. Faraday Soc., **49**, 417 (1953).
11. Beebe R. A., Wildner E. L., J. Amer. Chem. Soc., **56**, 642 (1934).
12. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A218**, 566 (1953).
13. Ipatieff V. N., Corson B. B., Kurbatov I. D., J. Phys. Chem., **43**, 589 (1939).
14. Бик О., Катализ. Вопросы теории и методы исследования. Издательство, 1955, стр. 198.
15. Beebe R. A., Dowden D. A., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2912 (1938).
16. Dowden D. A., Garner W. E., J. Chem. Soc., **1939**, 893.
17. Garner W. E., Ward T., J. Chem. Soc., **1939**, 857.
18. Garner W. E., Veal F. J., J. Chem. Soc., **1935**, 1487.
19. Ward T., J. Chem. Soc., **1947**, 1244.
20. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., Proc. Roy. Soc., **A197**, 294 (1949); Garner W. E., Stone F. S., Tiley P. F., Proc. Roy. Soc., **A211**, 472 (1952).

21. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
22. Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A152**, 445 (1935).
23. Szwarc M., J. Chem. Phys., **17**, 505 (1949).
24. Паулинг Л., Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
25. Barrer R. M., J. Chem. Soc., **1936**, 1256.
26. Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **A162**, 32 (1937).
27. Taylor J. B., Langmuir I., Phys. Rev., **44**, 423 (1933).
28. Eley D. D., Disc. Faraday Soc., **8**, 34 (1950).
29. Bosworth R. C. L., Proc. Camb. Phil. Soc., **33**, 394 (1937).
30. Mignolet J. P., Disc. Faraday Soc., **8**, 105 (1950).
31. Oatley C. W., Proc. Physic. Soc., **51**, 318 (1939).
32. Tompkins F. C., частное сообщение.
33. Beeck O., Cole W. A., Wheeler A., Disc. Faraday Soc., **8**, 314 (1950).
34. Beeck O., Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945).
35. Trapnell B. M. W., Trans. Faraday Soc., **48**, 160 (1952).
36. Trapnell B. M. W., неопубликованные данные.
37. Wilson J. N., неопубликованные данные.
38. Mott N. F., Jones H., The Theory of Metals and Alloys, London, Oxford University Press, 1940.
39. Pauling L., Proc. Roy. Soc., **A196**, 343 (1949).
40. Dilke M. H., Maxted E. B., Eley D. D., Nature, **161**, 804 (1948).
41. Frankenburg W. G., J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1827 (1944).
42. Constable F. H., Proc. Roy. Soc., **A103**, 355 (1925).
43. Taylor H. S., Proc. Roy. Soc., **A103**, 105 (1925).
44. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A206**, 39 (1951).
45. Miller A. R., The Adsorption of Gases on Solids, Cambridge, Cambridge University Press, 1949.
46. Miller A. R., Proc. Camb. Phil. Soc., **43**, 232 (1947).
47. Wang J. S., Proc. Roy. Soc., **A161**, 127 (1937).
48. Miller A. R., Roberts J. K., Proc. Camb. Phil. Soc., **37**, 82 (1941).
49. Nichols M. H., Phys. Rev., **57**, 297 (1940).
50. Rideal E. K., Wiggins P. M., Proc. Roy. Soc., **A210**, 291 (1952).
51. Beeck O., Ritchie A. W., Disc. Faraday Soc., **8**, 159 (1950).
52. Pease R. N., Stewart L., J. Amer. Chem. Soc., **47**, 1235 (1925).
53. Porter A. S., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 529 (1953).
54. Taylor H. S., Liang S. C., J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1306, 2989 (1947).
55. Taylor H. S., Sadek H., J. Amer. Chem. Soc., **72**, 1168 (1950).
56. Rideal E. K., Trapnell B. M. W., J. Chim. Phys., **47**, 126 (1950).
57. Halsey G. D., Taylor H. S., J. Chem. Phys., **15**, 624 (1947).
58. Eley D. D., J. Phys. Chem., **55**, 1017 (1951).

Г л а в а 7

МЕХАНИЗМЫ ХЕМОСОРБЦИИ

ХЕМОСОРБЦИЯ МЕТАЛЛАМИ. ЧАСТЬ 1. ПОВЕРХНОСТНАЯ СВЯЗЬ

Ионные связи

В некоторых случаях значение поверхностного дипольного момента μ , возникающего при адсорбции, находится в соответствии с величиной, характерной для ионной связи, и больше величины, которую можно было бы приписать ковалентной или координационной связям.

Когда решается вопрос о типе связи на основании величин дипольных моментов, важно использовать дипольные моменты, измеренные при $\theta \rightarrow 0$, так как при высоких заполнениях может происходить взаимная деполяризация, что заметно уменьшает моменты (табл. 1, стр. 26). Истинные дипольные моменты измерялись при хемосорбции натрия [1], калия [2], цезия [3] и тория [4] на вольфраме, и их значения даны в табл. 33.

Таблица 33
ВЫЧИСЛЕННЫЕ И ОПЫТНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ
ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ

Система	μ (опытн.)	$d, \text{\AA}$	μ (вычисл.)
Na на W	22,6	3,67	17,5
K на W	23,0	4,54	21,7
Cs на W	16,2	5,24	25,0
Th на W	3,9	3,56	17,3

В эту таблицу включены также дипольные моменты, вычисленные, исходя из предположения, что при адсорбции образуются одновалентные положительные ионы Na^+ и т. д. Эти моменты равны произведению заряда электрона на расстояние d между положительным зарядом и зеркальным

отражением отрицательного заряда, индуцированного в металлической поверхности. Диаметр положительного иона d может быть приравнен расстоянию между плотно упакованными ионами в кристалле данного элемента.

В случае слоев натрия, калия и цезия совпадение между расчетными и опытными данными достаточно хорошее, из чего можно заключить, что образуются почти чисто ионные связи. Найденный дипольный момент слоев тория значительно меньше вычисленного момента, а поэтому поверхностная связь должна быть более ковалентной.

Ковалентные связи

Теория металлов

В старой теории Мотта и Джонса [5] сделано два допущения. Во-первых, силы притяжения в кристалле металла обуславливаются взаимодействием только внешних s -электронов. Во-вторых, электроны рассматриваются как одно целое независимо от самих атомов. Таким образом, эта теория является теорией коллективного электрона, причем волновая функция электрона связывается просто с кристаллом металла, а не с областями вблизи отдельных атомов.

В теории показывается, что электроны в атомах металлов сохраняют много общего с электронами изолированного атома; можно, например, говорить о s -, p - и d -электронах как в кристалле, так и в изолированном атоме. Разница состоит в том, что в изолированном атоме энергия каждого спектроскопического состояния дискретна и однозначна, а энергия каждого состояния в кристалле имеет полосу допустимых значений, ширина которой наиболее велика для внешних электронов.

Число электронов в оболочках изолированных атомов может отличаться от их числа в полосах кристаллов. В случае железа и никеля, например, конфигурации внешних электронов атомов соответственно следующие: $3d^6, 4s^2$ и $3d^8, 4s^2$, а в кристалле структуры полосы в среднем такие: $3d^{7,8}, 4s^{0,2}$ и $3d^{9,4}, 4s^{0,6}$. Тем не менее важной отличительной чертой переходных металлов является то, что их кристаллы обладают незаполненными d -слоями точно так же, как изолированные атомы обладают незаполненными d -оболочками.

В более новой теории металлов Паулинга [6,7] волновая функция электронов локализована вокруг отдельного атома или пары атомов. Следовательно, когезия обусловлена резонансом между всеми возможными структурами, образующими определенную одно- или двухэлектронную связь между атомами в кристалле. В переходных металлах связывающими орбитами являются гибридные d -, s -, p -орбиты, подобные тем, которые найдены в комплексных ионах.

Если бы в металлах переходного периода увеличение числа d -электронов приводило только к росту числа связывающих орбит, то притяжение непрерывно возрастало бы. Однако этого не происходит, потому что, приняв точку плавления в качестве удобного показателя прочности связи, можно видеть, что ее максимальное значение всегда достигается раньше, чем завершается переходный период. Это и другие доказательства привели Паулинга к выводу, что имеется три типа d -орбит, а именно:

- а) связывающие d -орбиты, которые образуют $(d\ s\ p)$ -гибридные связи;
- б) атомные d -орбиты, связанные с индивидуальными атомами, но не используемые в связи;
- в) металлические d -орбиты, участвующие в электрической проводимости.

В переходном периоде электроны атомов первых групп сначала участвуют главным образом в связывающих d -орбитах, но когда примерно после группы VI эти орбиты оказываются заполненными, электроны входят главным образом в d -атомные орбиты. В конце периода последние также оказываются заполненными. Для переходных металлов, согласно более новой теории, характерно обладание вакантными атомными d -орбитами, и для данных целей они в значительной степени соответствуют незаполненным d -слоям в старой теории.

Поверхностная связь при хемосорбции газов

О природе поверхностной связи, возникающей между металлами и адсорбированными газами, можно судить на основании двух опытных фактов. Во-первых, величина поверхностного дипольного момента, измеренного при $\theta \rightarrow 1$, всегда мала и составляет обычно меньше $0,5 D$, что заставляет

предполагать существование ковалентной связи; однако, поскольку дипольные моменты не являются истинными, это не является доказательством ковалентности связи. Во-вторых, переходные металлы и близкие к ним металлы группы 1В периодической системы являются наилучшими катализаторами для ряда простейших газовых реакций.

Дауден [8] и независимо от него Дайлк, Мэкстед и Или [9] предположили, что эти факты можно объяснить обычной ковалентной связью, образуемой хемосорбированными газами с *d*-слоями металлов. Поскольку *d*-слои непериодических металлов не обладают вакантными местами, то хемосорбция, а следовательно, и катализ на них невозможны.

Первое экспериментальное подтверждение этой гипотезы дано Дайлком, Мэкстедом и Или, измерившими изменение магнитной восприимчивости палладия при адсорбции диметилсульфида.

На один атом палладия в атомных *d*-орбитах приходится в среднем 0,55 неспаренного электрона, из-за чего он сильно парамагнитен [5]. Если при хемосорбции электроны входят в эти атомные *d*-орбиты, парамагнитная восприимчивость поверхностных атомов уменьшается за счет спаривания электронов. Если бы поверхностная ковалентная связь образовалась каким-либо иным способом, например вследствие разрыва (*dsp*)-связей электронной пары, участвующих в когезии, то восприимчивость почти не менялась бы, так как электроны до адсорбции и после нее оставались бы спаренными. Наблюдающиеся изменения восприимчивости даны в табл. 34.

Таблица 34

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ПОРОШКОВ ПАЛЛАДИЯ

$(\text{CH}_3)_2\text{S},$ моль/г-атом Pd	$100 \frac{\Delta\chi}{\chi}$	$100 \left(\frac{\Delta\chi}{\chi} \right)_{\text{Pd}}$	$100 \left(\frac{\Delta\chi}{\chi} \right)_{\text{вычисл.}}$
0,27	10,1	8,0	13,5
0,23	7,9	6,0	11,5

Во второй графе показано процентное изменение восприимчивости χ твердого вещества при хемосорбции, а в третьей графе — изменение восприимчивости только пал-

ладия после вычитания из общего изменения диамагнитной восприимчивости адсорбированного диметилсульфида. В последней графе дано понижение восприимчивости палладия, рассчитанное в предположении, что восприимчивость поверхностных атомов при хемосорбции уменьшается до нуля.

Рассчитанное понижение превышало опытное, вероятно, потому, что порошок неполностью был освобожден от первоначальных загрязнений, а поэтому не все поверхностные атомы могли участвовать в хемосорбции. Однако опытное изменение восприимчивости имеет тот же порядок, какой можно ожидать для связи с атомными *d*-орбитами; он на несколько порядков больше, чем величины, получающиеся при связывании иным путем.

Последующее доказательство природы поверхностной связи, образующейся при хемосорбции газов, дано Трепнелом [10], считавшим, что, поскольку при обычной быстрой хемосорбции простых газов образуется ковалентная связь с *d*-слоями, эта хемосорбция ограничивается главным образом переходными металлами.

Таблица 35

АКТИВНОСТИ ПЛЕНОК МЕТАЛЛОВ ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ

Группа	Металлы	Газы					
		N ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	O ₂
A	W, Ta, Mo, Ti, Zr, Fe, Ca, Ba	+	+	+	+	+	+
B	Ni, Pt, Ph, Pd	—	+	+	+	+	+
C	Cu, Al	—	—	+	+	+	+
D	K	—	—	—	—	+	+
E	Zn, Cd, In, Sn, Pb, Ag	—	—	—	—	—	+
F	Au	—	—	+	+	+	—

В табл. 35 представлены данные об активности 20 металлов между 0 и -183° по отношению к таким газам, как азот, водород, окись углерода, этилен, ацетилен и кислород. Эти данные выражены знаками + (газ хемосорбируется) или — (газ не хемосорбируется). Последнее свидетельствует об отсутствии адсорбции при 0° и более низких

температурах, при которых начинается физическая адсорбция. Первое обычно свидетельствует о наличии хемосорбции, протекающей на большей части поверхности с большой скоростью.

Металлы разделены на шесть групп, расположенных в порядке уменьшения активности от *A* до *F*, причем, за небольшим исключением, высокая активность связана с переходными металлами. Активность в начале большого периода с ростом атомного номера растет, а в конце периода исчезает. Этот ритм проявляется совершенно четко в такой последовательности (в скобках указаны атомные номера): К (19), Са (20), Ti (22), Fe (26), Ni (28), Cu (29) и Zn (30). Падение активности происходит в следующей последовательности: Мо (42), Rh (45), Pd (46), Ag (47), Cd (48), In (49) и W (74), Pt (78), Au (79), Pb (82).

В менее активных группах *C* — *F* переходных металлов нет, в то время как наиболее активные группы *A* и *B*, за исключением Са и Ва, содержат только переходные металлы. Са и Ва обычно не классифицируются как переходные металлы, поскольку их изолированные атомы не содержат внешних электронов в *3d*- и *5d*-состояниях соответственно, но полностью доказано [11], что в кристаллах этих металлов некоторые электроны находятся в *3d*- и *5d*-слоях. В этом случае Са и Ва обладают вместе с переходными металлами свойствами частично заполненных *d*-слоев; калий, который предшествует кальцию в периодической системе, не обладает этими свойствами, и на этом основании его незначительная активность представляет интерес.

Хемосорбция N_2 , H_2 , CO , C_2H_4 и C_2H_2 в основном происходит на металлах с частично заполненными *d*-слоями, причем, как полагают, с этими слоями образуется ковалентная связь. Однако некоторые непериодические металлы являются активными по отношению к некоторым из этих газов; CO , C_2H_4 и C_2H_2 хемосорбируются медью, золотом и алюминием, а C_2H_2 хемосорбируется также и калием.

Медь и золото скорее являются кажущимся исключением, поскольку они непосредственно следуют за переходными периодами, и хотя и обладают заполненными *d*-слоями, энергии, необходимые для возбуждения (*d* — *s*)-уровней, чрезвычайно малы. Для золота эта энергия составляет 3,25 эв [12], для меди — около 3,0 эв [13], причем возможно, что

такие возбуждения могут происходить при хемосорбции, создавая вакантные места в d -слое и, следовательно, способствуя образованию с ним ковалентной связи. Отсутствие хемосорбции CO , C_2H_4 и C_2H_2 на серебре можно в этом случае объяснить более высокой энергией ($d-s$)-возбуждения, которое для серебра составляет приблизительно 4,0 эв [14]. Показано, что эта величина в достаточной степени превышает значения для меди и золота, и поэтому хемосорбция этих трех газов должна была бы быть эндотермической; но такая адсорбция не может проходить по термодинамическим основаниям.

Алюминий и калий являются, по-видимому, действительным исключением при этом механизме. Взаимодействие калия с C_2H_2 , сопровождающееся выделением водорода, вероятно, подобно образованию ионных солей — ацетиленидов.

Хемосорбция азота в виде атомов происходит лишь на некоторых переходных металлах. Так, металлы группы B не вызывают диссоциации азота. Эти металлы содержат либо одно, либо два вакантных места в d -оболочке изолированного атома, тогда как металлы группы A имеют три или большее количество вакантных мест. Требование трех вакантных мест, возможно, обусловлено высокой валентностью атома азота.

Хемосорбция кислорода, будучи общей для всех металлов (за исключением золота), не может сопровождаться на этом основании образованием ковалентной связи с d -слоем. По крайней мере для непереходных металлов поверхностная связь имеет в значительной степени ионный характер с отдачей s - и p -электронов. Отсутствие хемосорбции кислорода на золоте можно объяснить тем, что золото обладает чрезвычайно прочно связанными s -электронами.

Образование ковалентной связи с атомными d -орбитами при хемосорбции этилена и водорода обнаружено Биком [15] (см. гл. 6).

Координационные связи

Координационные связи могут возникать иногда при хемосорбции молекул, содержащих атомы групп V и VI периодической системы, при этом электроны адсорбата передаются адсорбенту.

Таблица 36

**СВЯЗЬ МЕЖДУ ОТРАВЛЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ И ЭЛЕКТРОННЫМИ
СТРУКТУРАМИ АДсорБИРУЮЩИХСЯ ВЕЩЕСТВ**

Элемент	Токсичные соединения	Нетоксичные соединения
N	$ \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \text{..} \end{array} $ NH_3	$ \left[\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+ $ NH_4^+
P	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{P}-\text{H} \\ \text{..} \end{array} $	$ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]^{3-} $
As	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{As}-\text{H} \\ \text{..} \end{array} $	$ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{As}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]^{3-} $
S	$ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \text{..} \end{array} \right]^{2-} $ $\text{RCH}_2-\ddot{\text{S}}-\text{CH}_2\text{R}$	$ \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]^{2-} $ $ \begin{array}{c} \text{O} \\ \uparrow \\ \text{RCH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{R} \\ \downarrow \\ \text{O} \end{array} $

Продолжение табл. 36

Элемент	Токсичные соединения	Нетоксичные соединения
S	$ \begin{array}{c} \ddot{\text{S}} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH} - \text{CH} \end{array} $ $:\ddot{\text{S}} = \text{C} = \ddot{\text{S}}:$	$ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} $ $ \begin{array}{ccccc} & \text{O} & & \text{H} & \text{O} \\ & \uparrow & & & \uparrow \\ \text{HO} - & \text{S} & - & \text{C} & - \text{S} - \text{OH} \\ & \downarrow & & & \downarrow \\ & \text{O} & & \text{H} & \text{O} \end{array} $

Существование таких связей доказано Мэкстедом и его сотрудниками [16], изучавшими отравление катализаторов — переходных металлов. Ими установлено, что отравление катализаторов неметаллами по отношению к различным каталитическим реакциям в растворе в основном ограничивается такими соединениями элементов групп V и VI периодической системы, которые обладают свободными электронными парами. Некоторые результаты, полученные ими, показаны в табл. 36.

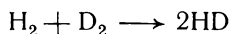
Каталитические яды обычно чрезвычайно сильно адсорбируются и покрывают активную часть поверхности. Поскольку отравление ограничивается соединениями, способными к координации, яды адсорбируются, возможно, с передачей электронов *d*-слою металла.

Адсорбция таких ядов, как NH_3 , PH_3 и AsH_3 , может быть, однако, исключением. Хемосорбция аммиака, как показано ниже, сопровождается выделением водорода и образованием поверхностной ковалентной связи; аналогично ведет себя PH_3 и AsH_3 .

ХЕМОСОРБЦИЯ МЕТАЛЛАМИ. ЧАСТЬ 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ РАДИКАЛЫ

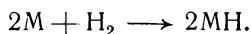
Слой водорода

Катализаторами реакции обмена водорода и дейтерия



являются только те металлы, которые хемосорбируют водород. Поскольку реакция сопровождается разрывом и перегруппировкой Н—Н- и D—D-связей, при хемосорбции на поверхности преимущественно образуются атомы водорода.

Атом водорода меньше, чем расстояние между соседними атомами на поверхностях металлов, вследствие чего в насыщенном слое водорода на 1 атом металла должен приходиться 1 атом водорода. Поэтому уравнение хемосорбции выглядит так:



Однако первые исследователи, использовавшие дифракцию электронов, считали, что отношение атомов водорода к атомам металла может быть значительно меньше, чем 1:1.

Как и для рентгеновских лучей, максимум рассеяния электронов наблюдается при углах φ , связанных с постоянной решетки d и длиной волны λ уравнением

$$n\lambda = 2d \sin \varphi, \quad (7.1)$$

где n — положительное целое число. Длина электронной волны связана с ускоряющим потенциалом V , измеренным в вольтах, следующим уравнением:

$$\lambda = \frac{1,2 \cdot 10^{-7}}{\sqrt{V}}, \quad (7.2)$$

следовательно, максимум интенсивности при данном угле рассеяния наблюдается при

$$\frac{n}{\sqrt{V}} = 1,7 \cdot 10^7 d \sin \varphi, \quad (7.3)$$

а максимум интенсивности последующих порядков получается при потенциалах 0, 4, 9 в и т. д.

На рис. 67 и 68 представлены результаты работы Раппа [17] по адсорбции водорода на кристаллах никеля и железа. В обоих случаях для покрытой водородом поверхности наблюдаются максимумы при половинных интервалах \sqrt{V} , соответствующих чистой поверхности. В соответствии

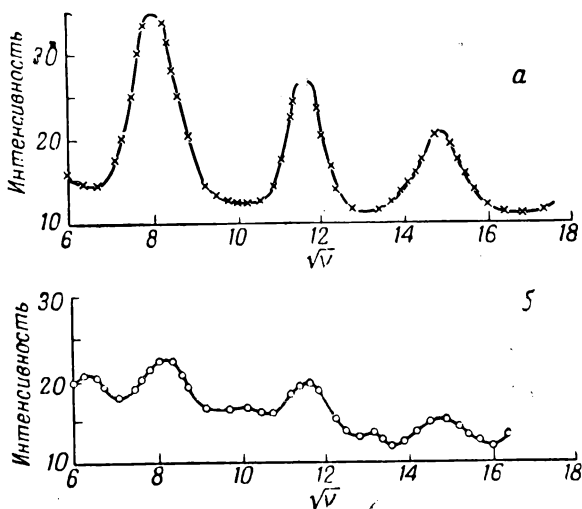


Рис. 67. Адсорбция водорода на никеле.

a — на чистой поверхности; *b* — на поверхности, покрытой водородом при 0° и низком давлении.

с уравнением (7.3), это показывает, что расстояние между хемосорбированными атомами равно удвоенному расстоянию между лежащими под ними атомами металла. Следовательно, в этом случае на 4 поверхностных атома металла приходится 1 атом водорода.

Сходные данные для никеля были также получены Дэвиссоном и Джермером [18].

Однако в последующей работе при помощи объемного метода показано, что насыщенные слои водорода содержат 1 атом водорода на 1 атом поверхности. Так, Робертс [19] показал, что если факт шероховатости нити принять равным 1,4, т. е. значению, которое получено Тейлором и

Лэнгмюром [3], то объем хемосорбированного водорода при комнатных температурах на прокаленной вольфрамовой нити соответствует с точностью 15—20% отношению 1 атом водорода на 1 атом поверхности.

Бик и Ричи [20] сопоставили величины хемосорбции водорода на сублимированной пленке никеля с величинами

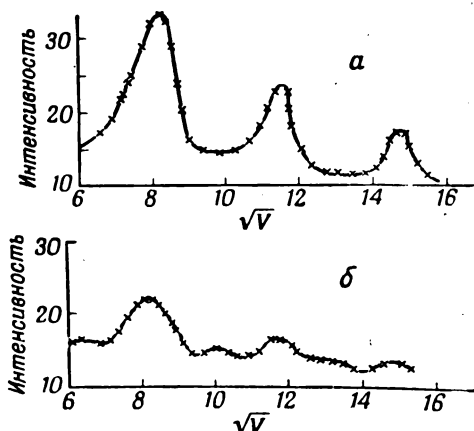


Рис. 68. Адсорбция водорода на железе.

a — на чистой поверхности; *b* — на поверхности, покрытой водородом при 0° и низком давлении.

v_m физической адсорбции для различных газов, соответствующими емкости плотного монослоя. Величины v_m получены из изотерм адсорбции при помощи уравнения полимолекулярной адсорбции Брунауэра — Эммета — Теллера [21]. Это уравнение можно представить в виде

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} p/p_0, \quad (7.4)$$

где v — величина адсорбции при давлении p , p_0 — давление насыщенных паров, а c — константа при данной температуре.

Если $\frac{p}{v(p_0 - p)}$ нанести в виде функции p/p_0 , то значение v_m можно получить из наклона и отрезка, отсекаемого на оси ординат получившейся прямой линией.

Поскольку каждая физически адсорбированная молекула занимает на поверхности площадь a_1 , а водород хемосорбируется в количестве v_2 , то площадь, занимаемая каждой хемосорбированной молекулой,

$$a_2 = \frac{a_1 v_m}{v_2}, \quad (7.5)$$

где a выражена в квадратных ангстремах, а v — в кубических сантиметрах.

Следовательно, a_2 можно оценить, если известно значение a_1 . Можно считать, что физически адсорбированные молекулы таких простых газов, как криптон, метан и азот, плотно упакованы в монослоях с a_1 , равной площади молекулы в жидкой фазе. Для более сложных молекул необходимо учитывать некоторое определенное расположение молекулы на поверхности. В случае *n*-бутана правильнее принимать, что молекула лежит плоско в форме цилиндра диаметром $4,75 \text{ \AA}$ и длиной $5,16 \text{ \AA}$.

Значения a_2 , полученные Биком и Ричи, представлены в табл. 37 и, как видно из нее, не зависят от газа, используемого при физической адсорбции; v_2 — объем водорода, хемосорбированного при -196° и давлении $0,1 \text{ мм рт. ст.}$

Таблица 37

ХЕМОСОРБЦИЯ ВОДОРОДА НА ПЛЕНКАХ НИКЕЛЯ

Физически адсорбирующийся газ	v_m (на 100 мг Ni), $\text{мл} \cdot 10^{-18}$	$a_1, \text{ \AA}^2$	v_2 (на 100 мг Ni), $\text{мл} \cdot 10^{-18}$	$a_2, \text{ \AA}^2$
Kr	6,15	14,6	7,28	12,36
Kr	5,85	14,6	6,9	12,36
CH ₄	5,40	15,68	6,9	12,28
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	3,48	24,5	6,9	12,36

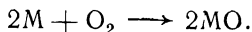
Пленки никеля в кристаллографическом отношении ориентированы беспорядочно, и их поверхность, по-видимому, представлена гранями низших индексов (100), (110) и (111), примерно в равной пропорции. Площади, приходящиеся на один центр, в случае этих трех граней составляли соответственно $6,15$, $8,70$ и $5,32 \text{ \AA}^2$; среднее значение $6,72 \text{ \AA}^2$.

Если в насыщенном слое на 1 атом никеля приходится 1 атом водорода, то площадь, занимаемая одной молекулой водорода, равняется $2 \cdot 6,72 = 13,44 \text{ \AA}^2$. Эта величина находится в хорошем соответствии с опытным значением и подтверждает, что атомы водорода связываются с поверхностными атомами металла в отношении 1:1.

Расхождение результатов, полученных объемным методом и методом дифракции электронов, объясняется, вероятно, тем, что опыты проводились в разных условиях. В опытах с применением объемного метода хемосорбцию водорода измеряли при -196° и давлении 0,1 мм. рт. ст. и слои были, несомненно, насыщенными. Опыты же по дифракции электронов проводили при комнатной температуре и очень низких давлениях. В этих условиях [22] слой водорода на вольфраме составлял только приблизительно $\frac{3}{4}$ полного слоя, а на железе и никеле, которые адсорбируют водород в значительно меньшем количестве, покрытие вряд ли превышало 50%. Поэтому расстояние между многими парами ближайших соседних атомов оказывается равным удвоенному расстоянию между лежащими под ними атомами металла, и можно ожидать появления удвоенных расстояний в диффракционных картинах.

Слой кислорода

Предполагаемый механизм хемосорбции кислорода отвечает уравнению



Поскольку атом кислорода меньше атомов металлов, можно заранее предвидеть, что отношение атомов кислорода к атомам металлов равно 1:1.

Впервые доказательство такого механизма было дано Робертсом [19], который показал, что прокаленная вольфрамовая нить, поверхность которой содержала $9,3 \cdot 10^{14}$ атомов вольфрама, адсорбировала приблизительно $4,6 \cdot 10^{14}$ молекул.

Треппел [22] нашел, что на равных поверхностях сублимированной пленки вольфрама хемосорбируются равные объемы водорода и кислорода, а Леньон и Треппел [23]

недавно получили тот же результат, применив пленки родия и молибдена.

Более подробные данные для вольфрама получены, однако, Робертсом [19] и Моррисоном и Робертсом [24]. Робертс установил, что если слой образуется при диссоциации молекул на два атома, то центры закрываются полностью только в случае подвижного слоя. Слои же кислорода неподвижны, и в этом случае при завершении хемосорбции в виде атомов около 80% всех центров остаются незанятыми. Робертс считал, что на этих центрах может происходить сильная молекулярная хемосорбция. Тогда конечный слой обычно содержит

$$0,92 + 2 \cdot 0,08 = 1,08$$

атома кислорода на 1 поверхностный атом металла. Последующая работа Моррисона и Робертса, применивших методику определения коэффициентов аккомодации, указывает на то, что слой кислорода может быть в действительности более сложным, так как найдено, что этот слой испаряется в виде двух фракций при двух разных температурах. Полагают, что менее устойчивая фракция, испаряющаяся при 800°, является молекулярной пленкой, а более устойчивая, испаряющаяся при 1400°, атомной пленкой.

Позднее Робертс [25] на основании соображений, которые нет необходимости здесь обсуждать, считал, что хемосорбированные слои являются полностью молекулярными. Однако это вряд ли справедливо потому, что отрицательный полюс поверхностных диполей, образующихся при адсорбции, направлен от поверхности в сторону газовой фазы. В случае хемосорбции кислорода на вольфраме [26] дипольный момент при $\theta = 1$ составляет $-0,76 D$, а на платине [27] — около $-0,5 D$. Если бы кислород хемосорбировался в виде молекулы, электрон был бы передан металлу, причем хемосорбированный кислород образовал бы положительный конец поверхностного диполя. Но если кислород хемосорбируется в виде атомов с частично ионным характером поверхностной связи, то становится понятным образование большого отрицательного диполя.

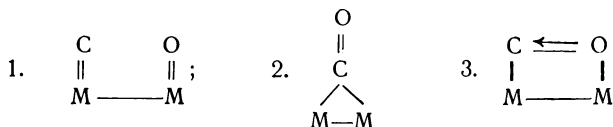
На некоторых металлах, особенно на никеле [28] и железе [29], за хемосорбцией следует быстрое окисление, и поэтому хемосорбцию изучить трудно.

Слой окиси углерода

По аналогии со строением карбонилос металлов можно ожидать, что хемосорбция окиси углерода протекает по механизму одиночных центров с образованием поверхностного слоя типа $M=C=O$. В случае поверхностей пленок никеля [28] и вольфрама [22,30] доводы в пользу возможности проявления этого механизма выдвигались давно, но позднейшее исследование Леньона и Трепнела [23] указывает на иные возможности.

На пленках молибдена и родия обнаружена хемосорбция окиси углерода, почти равная хемосорбции водорода, а на тантале она приблизительно соответствует хемосорбции кислорода, что указывает на покрытие молекулой окиси углерода двух центров на поверхности этих металлов. Хемосорбция окиси углерода на железе и вольфраме соответственно в 1,23 и 1,40 раза больше хемосорбции водорода, что указывает на смешанную адсорбцию окиси углерода на одном и на двух центрах. Только на платине и палладии хемосорбция окиси углерода соответствовала механизму одиночных центров, но поскольку пленки этих металлов были отчасти загрязнены, полученные для них результаты должны быть приняты с оговоркой.

Молекула окиси углерода может покрыть два поверхностных центра одним из трех способов; при этом поверхностные комплексы схематически можно представить следующим образом:



Механизм 1 маловероятен, механизмы же 2 и 3 трудно отличить один от другого. Оба они обычно требуют, чтобы расстояния в решетке металла находились в весьма узких пределах, иначе должно произойти напряжение валентных углов; однако во всех вышеперечисленных металлах расстояния соответствуют обоим механизмам, а поэтому различить их по геометрическому признаку, к сожалению, невозможно.

Брунауэр и Эммет [29] сопоставили объем хемосорбированной (на непрототированных железных катализаторах синтеза аммиака) окиси углерода с объемом физически адсорбированного азота в плотном монослое, полученном по уравнению изотермы Брунауэра — Эммета — Теллера. Результаты показаны в табл. 38.

Таблица 38

ХЕМОСОРБЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ЖЕЛЕЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ 973

Емкость плотного монослоя азота при нормальных условиях, см^3	Величина хемосорбции CO при нормальных условиях, см^3	Температура хемосорбции CO, $^{\circ}\text{C}$	Отношение CO : N ₂
15,5	19,4	—78	1,25
15,5	17,1	—183	1,10
13,2	17,2	—78	1,30
13,2	14,9	—183	1,13
10,8	12,8	—183	1,18
10,4	13,0	—78	1,25

Среднее отношение величин хемосорбции окиси углерода к емкости монослоя азота составляет 1,20, и, поскольку площадь молекулы азота равна $14,6 \text{ \AA}^2$, площадь, занимаемая молекулой окиси углерода, составляет $12,2 \text{ \AA}^2$.

Предположим, что поверхность представлена гранями (100), (110) и (111), на которых площади центров соответственно равны 8,14, 14,16 и $5,76 \text{ \AA}^2$, тогда средняя площадь центра составит $9,3 \text{ \AA}^2$. Площадь молекулы окиси углерода в адсорбированном состоянии составляет $9,3 \text{ \AA}^2$, если каждая молекула занимает один центр, а если два центра — $18,6 \text{ \AA}^2$. Поэтому опытные данные ближе к тем, которые соответствуют хемосорбции на одиночных центрах, но указывают также, что, как в случае пленок железа, некоторые молекулы могут занимать два центра.

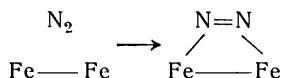
Слои азота

Хемосорбция азота металлами может происходить по одному из двух механизмов, характеристики которых можно видеть по хемосорбции на железе [32].

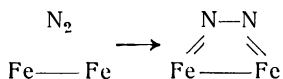
При низких температурах пленки железа мгновенно хемосорбируют азот на всей поверхности. Вначале дифференциальная теплота адсорбции составляет 10 ккал/моль, а при $\theta \rightarrow 1$ падает до 5 ккал/моль. Величина хемосорбции азота при насыщении равна величине хемосорбции водорода, и, следовательно, молекула азота занимает два центра.

При комнатных и более высоких температурах адсорбция азота мало заметна. Но вместе с тем обнаружена и медленная активированная адсорбция, причем при комнатных температурах величина адсорбции при насыщении соответствует примерно 1 атому азота на 5 поверхностных атомов. Теплота адсорбции вначале составляет 40 ккал/моль и падает с ростом заполнения до 16 ккал/моль.

Ясно, что обе эти адсорбции протекают по различным механизмам. Высокотемпературная адсорбция, поскольку известно, что она должна быть при процессах каталитического синтеза аммиака, почти несомненно происходит в виде атомов. Механизм низкотемпературной хемосорбции неясен. Она преимущественно осуществляется через частичную диссоциацию молекулы азота по одному из двух механизмов:



или



На других металлах происходит хемосорбция азота только одного типа. Металлы группы В (табл. 35) обладают сравнительно слабой способностью к хемосорбции при низких температурах [10], в то время как металлы группы А (за исключением лишь железа) характеризуются сильной способностью атомной хемосорбции.

При слабой хемосорбции каждая молекула, по-видимому, всегда покрывает два центра, свойства же атомной хемосорбции зависят от рода металла. Скорость хемосорбции на вольфраме при 50° становится неизмеримо малой, как только адсорбированное количество приближается к величине, соответствующей отношению 1 атом азота на 2 атома поверхности [33]; для железа „насыщение“ при 23° соответ-

ствуется отношению 1 атом на 5 атомов поверхности [32]. Таким образом, часть центров, по-видимому, остается незаполненной, и оба металла способны к последующей хемосорбции водорода до тех пор, пока общая адсорбция смеси азота и водорода не достигнет отношения 1 атом на 1 атом поверхности.

Отношение атомов азота к атомам поверхности 1:1 может и не достигаться вследствие пространственных затруднений. Диаметр адсорбированного атома азота, вероятно, равен приблизительно $3,05 \text{ \AA}$; эта величина больше

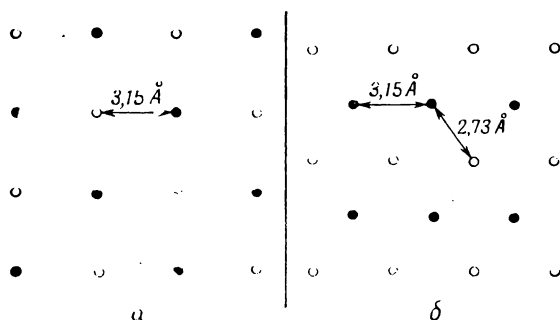


Рис. 69. Слой азота на вольфраме.

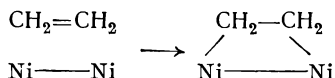
a — плоскость (100); b — плоскость (110); \circ — свободный центр, \bullet — центр, занятый атомом азота.

двух кратчайших расстояний $2,48$ и $2,87 \text{ \AA}$ между центрами на грани железа (100) и кратчайшего расстояния $2,87 \text{ \AA}$ на грани (110). Он также больше кратчайшего расстояния $2,73 \text{ \AA}$ на грани вольфрама (110) и очень близок к расстоянию $3,15 \text{ \AA}$ на грани вольфрама (100). Адсорбция на этих расстояниях, вероятно, невозможна. В случае вольфрама это ограничение вызывает требуемое 50% -ное покрытие атомами, как показано на рис. 69. В случае железа плотная упаковка на гранях (100) и (110) соответствует заполнению 25 и 50% (в среднем 37%), но если слой неподвижен, плотной упаковки не достигается и действительное покрытие может составить только 20% .

Слои углеводородов

Этилен

В отношении всех углеводородов, за исключением метана, наиболее важным вопросом является вопрос о том, какая связь рвется при их хемосорбции: $C-C$ или $C-H$. В отношении этилена Туиг и Ридил [34] утверждали, что их результаты по гидрированию этилена и дейтерообмену на никелевых поверхностях лучше всего объясняются разрывом при хемосорбции связи $C-C$ и образованием комплекса, удерживаемого в двух точках.



Последующая работа Кона и Туига [35], по-видимому, подтверждает результаты этой работы.

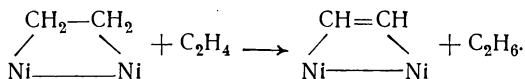
Возможность существования такого механизма зависит от надлежащего расстояния между двумя атомами металла. Туиг и Ридил [36] показали, что расстояния между атомами как для никеля, так и для всех других металлов, активных при каталитическом гидрировании этилена, соответствуют этому механизму.

В случае прикрепления к двум точкам некоторые центры на поверхности никеля вследствие стерических препятствий оказались бы незанятыми и предельная хемосорбция, вероятно, составила бы примерно 1 молекулу на 4 поверхностных атома. Вследствии такой же результат получили экспериментально Бик, Смит и Уиллер [28], показавшие, что пленки никеля с данной поверхностью хемосорбируют примерно в два раза больше водорода, чем этилена.

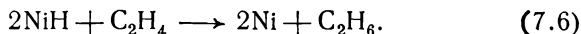
Более поздняя работа Бика и его сотрудников [37], однако, показала, что, хотя механизм прикрепления к двум точкам может существовать на небольшой части поверхности и может иметь большое значение при каталитических реакциях этилена, хемосорбция на основной части поверхности сопровождается разрывом связи $C-H$, а не связи $C-C$.

Данный вывод основывается на опыте подведения избытка этилена к никелевой пленке при комнатной температуре, в процессе которого в газовой фазе обнаруживают этан. Это можно объяснить двумя возможными механизмами:

1. Начальный период хемосорбции мог заключаться в прикреплении к двум точкам, причем образование этана можно объяснить реакцией перераспределения водорода по уравнению



2. Хемосорбция могла сопровождаться отщеплением водорода, и этан мог получаться при реакции хемосорбированного водорода с газообразным этиленом:



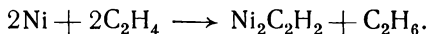
Эти два механизма отличаются в основном тем, что, согласно второму механизму, при образовании этана возникают свободные центры, на которых должна происходить дальнейшая хемосорбция, в то время как, согласно первому механизму, такое автогидрирование не сопровождается адсорбцией.

Для никеля [15] и вольфрама [33] оказывается выполнимым второй механизм. Бик нашел, что на 100 мг пленки никеля при автогидрировании адсорбируется $7,5 \cdot 10^{18}$ молекул этилена, в то же время при начальной хемосорбции поглощается $5 \cdot 10^{18}$ молекул. Далее показано, что этилен способен со значительной скоростью реагировать со слоем хемосорбированного водорода, образуя при этом этан, что находится в соответствии со вторым механизмом.

На основании этих наблюдений Бик предположил [37], что начальная хемосорбция заключается в диссоциации, приводящей к образованию ацетиленового комплекса, занимающего два центра, и двух атомов водорода:



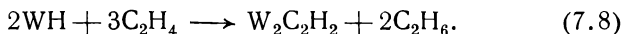
Тогда суммарный процесс хемосорбции и автогидрирования можно представить следующим уравнением:



Эти уравнения указывают на присутствие четырех исходных и двух конечных центров хемосорбции и хорошо согласуются с опытными результатами.

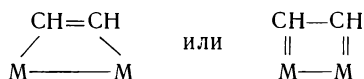
Хемосорбцию этилена на пленках вольфрама изучал Трепнел [33]. Начальная хемосорбция и здесь является

процессом, происходящим на четырех центрах; конечную же адсорбцию после автогидрирования можно выразить, суммируя уравнения (7.6) и (7.7):



Таким образом, при автогидрировании должна адсорбироваться одна треть подводимых молекул; оказалось, что это оправдывается и на опыте.

Природа ацетиленового комплекса остается до некоторой степени неизвестной. Поскольку он занимает два поверхностных центра, связь С—С должна лежать в плоскости поверхности и, следовательно, поверхностное соединение должно выглядеть следующим образом:



Ацетилен

Взаимодействие ацетилена с никелем, нанесенным на кизельгур, изучалось Дугласом и Рабиновичем [38], которые обнаружили превращение ацетилена в результате автогидрирования в этилен. По аналогии с хемосорбцией этилена это показывает, что ацетилен при хемосорбции также отщепляет водород. Однако некоторые количества водорода после восстановления все же находились на поверхности катализатора и возможно, что образование этилена происходило за счет взаимодействия газообразного ацетилена с этим водородом.

Предпринимались попытки преодолеть это затруднение путем воздействия катализатора на C_2D_2 . При этом получали смесь продуктов C_2H_2 , C_2HD , C_2D_4 , C_2HD_3 и $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}_2$. Основная фракция состояла из C_2D_4 , что указывало на протекание автогидрирования. Однако преобладание в смеси фракции C_2D_4 могло возникнуть в результате дейтерообменных реакций. Такие реакции, безусловно, протекают; если бы содержание дейтерия в системе значительно превышало содержание водорода, этилен в конечном итоге присутствовал бы главным образом в виде C_2D_4 . Несмотря на то, что ацетилен при хемосорбции, вероятно, отщепляет водород, такой механизм нельзя еще считать доказанным.

Парафины

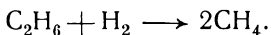
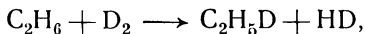
Хемосорбцию парафинов подробно не изучали, но сведения о механизмах можно получить по данным соответствующих каталитических реакций. Из этих данных следует, что хемосорбция парафинов сопровождается отщеплением водорода.

О механизме хемосорбции метана можно судить по данным обмена между метаном и дейтерием. Кембол [3] нашел, что на пленках никеля скорость образования CH_3D пропорциональна $p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{D}_2}^{-1/2}$, а энергия активации составляет 24 ккал/моль, в то время как скорость образования CH_2D_2 , CHD_3 и CD_4 пропорциональна $p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{D}_2}^{-1}$ и энергия активации равна 32 ккал/моль. Поэтому считают, что действуют два различных механизма обмена: по одному из них идет образование CH_3D , а по другому — образование трех остальных молекул.

Кинетика обеих реакций указывает на то, что дейтерий покрывает большую часть поверхности и что скорость определяется малым количеством адсорбированного метана. Поэтому различие в механизме обусловлено различием в видах хемосорбции метана. В случае образования CH_3D метан преимущественно диссоциирует на метильный радикал и один атом водорода, в случае же образования CH_2D_2 , CHD_3 и CD_4 , по-видимому, на метиленовый радикал и два атома водорода.

Следовательно, при умеренных температурах хемосорбция метана на никеле протекает по двум механизмам; такие же результаты получены для процесса хемосорбции на родии, платине, палладии и вольфраме [40].

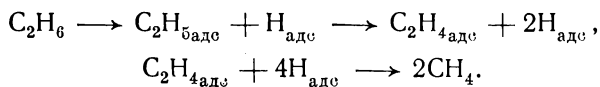
Проведено сопоставление скоростей дейтерообмена и крекинга высокомолекулярных парафинов [41, 42]. Для случая с этаном эти реакции можно выразить следующими уравнениями:



При обмене хемосорбция обязательно протекает с разрывом связи $\text{C}-\text{H}$, при крекинге в конце концов должен произойти разрыв связи $\text{C}-\text{C}$,

Дейтерообмен осуществляется значительно легче, чем крекинг. В случае с этаном на никеле обмен можно обнаружить при 100°, а крекинг лишь при 160°. В случае с пропаном соответствующие температуры равны 65 и 140°; кроме того, энергия активации обмена 19 ккал/моль гораздо меньше энергии активации крекинга 34 ккал/моль. Эти данные свидетельствуют о том, что первоначальным процессом хемосорбции парафинов является диссоциация с отщеплением водорода.

Этот вывод подтверждается следующей работой Кембола и Тейлора [43], которые нашли, что скорость крекинга этана на никеле пропорциональна $p_{C_2H_6}^{0,7} \cdot p_{H_2}^{-1,2}$. Важная особенность этого выражения состоит в том, что скорость зависит от давления водорода в отрицательной степени, большей единицы. При помощи уравнения изотермы Лэнгмюра отрицательную степень, меньшую или равную единице, можно объяснить тем, что водород покрывает почти всю поверхность и оставляет лишь небольшую часть для хемосорбции этана в виде метильных радикалов. Отрицательную степень больше единицы можно объяснить только тем, что первой стадией крекинга является отщепление водорода от молекулы парафина. Механизм реакции можно представить таким уравнением:



Для этого механизма скорость

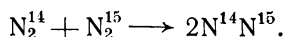
$$R \propto \frac{p_{C_2H_6}}{p_{H_2}(1 + ap_{C_2H_6} + bp_{H_2})},$$

где a и b — константы. В соответствии с опытом это приводит к зависимости скорости от давления этана в степени, несколько меньшей единицы, и от давления водорода в отрицательной степени, несколько большей единицы.

В случае хемосорбции парафинов при умеренных температурах и давлении при диссоциации могут выделяться один и большее число атомов водорода, причем с ростом температуры эта диссоциация будет протекать до тех пор, пока на поверхности не отложится, наконец, углистая пленка.

Слой аммиака

Аммиак ведет себя подобно углеводородам; адсорбция аммиака сопровождается отщеплением водорода, которое увеличивается с ростом температуры. При очень высоких температурах многие металлы разлагают аммиак на азот и водород, что свидетельствует о полной диссоциации молекулы аммиака при хемосорбции. Убедительным доказательством присутствия на поверхности атомов азота является то, что разложение аммиака на вольфраме [44] начинается при тех же температурах, что и реакция обмена:

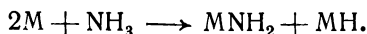


Ваба и Кембол [45] изучали при комнатных температурах хемосорбцию аммиака на пленках вольфрама, железа и никеля. Двумя важными выводами этого исследования являются следующие:

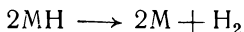
1. Хемосорбция аммиака на пленках никеля и железа при комнатных температурах и низких давлениях приблизительно равна хемосорбции водорода. При этих же условиях поверхности полностью не покрываются, но значения θ для обоих газов оказываются высокими и незначительно отличаются друг от друга. Поскольку при хемосорбции молекула водорода занимает два центра, молекула аммиака должна занимать также примерно два центра.

2. Если к поверхности вольфрама или железа подводить большее, чем это необходимо, количество аммиака, то в газовой фазе появляется водород. Некоторое количество водорода выделяется и в отсутствие газообразного аммиака, но и скорость выделения и количество его в присутствии аммиака растут. Объем выделившегося водорода после воздействия аммиаком при давлении 0,1 мм рт. ст. в течение 24 час. примерно в 1,5 раза больше объема хемосорбированного аммиака. В случае с никелем никакого выделения водорода практически не происходит.

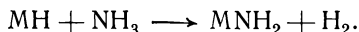
Наиболее разумно эти результаты объясняются наличием на этих металлах двух исходных центров хемосорбции в соответствии с уравнением



Если этот слой подвергать действию избытка аммиака, то аминные радикалы стремятся вытеснить хемосорбированный водород, так как теплота хемосорбции аммиака несколько превышает теплоту хемосорбции водорода. В случае с вольфрамом и железом это положение справедливо, но в случае с никелем оно не оправдывается, и поэтому выделяется лишь незначительное количество водорода. Механизм вытеснения, вероятно, сопровождается десорбцией водорода



с последующей хемосорбцией аммиака на образовавшихся свободных центрах. Полное уравнение вытеснения выглядит следующим образом:

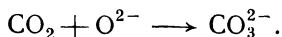


Если бы хемосорбция амина и вытеснение водорода были единственными процессами, объем выделившегося водорода равнялся бы исходному объему хемосорбированного аммиака. Однако как для железа, так и для вольфрама этот объем примерно в 1,5 раза больше объема хемосорбированного аммиака вследствие дальнейшей медленной перестройки аминных радикалов в иминные, а возможно, и в азот. Медленное выделение небольшого количества водорода в отсутствие газообразного аммиака в какой-то степени подтверждает эту гипотезу.

ХЕМОСОРБЦИЯ НА ОКИСЛАХ. ЧАСТЬ 1. ПОВЕРХНОСТНАЯ СВЯЗЬ

Окислы обладают адсорбционными центрами двух типов: это — ионы металла и ионы кислорода.

Роль кислородных ионов в образовании поверхностной связи вполне ясна: соединяясь с газом, они образуют новые ионы. Простым примером может служить образование поверхностного карбоната в результате хемосорбции углекислого газа по уравнению



Это уравнение показывает, что хемосорбция таких газообразных ангидридов, как CO_2 и SO_2 , протекает главным

образом на ионах кислорода. Однако они же являются активными и при хемосорбции окиси углерода, воды и водорода.

Роль ионов металлов менее понятна, несмотря на имеющиеся доказательства их активности при хемосорбции. Такие газы, как азот и углеводороды, связываются скорее с ионами металлов, чем с ионами кислорода. Для других газов, особенно для окиси углерода и водорода, известно, что, помимо механизма связывания с кислородными ионами, действует и второй механизм хемосорбции — преимущественно образование связи с ионами металла.

Возможно, что связь между молекулой газа и ионом металла представляет часто ковалентную связь с *d*-слоем иона металла. Этим объясняются многие данные, особенно высокая каталитическая активность окислов переходных металлов в таких реакциях, как гидрирование. Однако при хемосорбции кислород, вероятно, образует с ионами металлов ионные связи; в других случаях могут быть также и исключения. Например, этилен очень быстро хемосорбируется окисью цинка при комнатных температурах [46]. Здесь, вероятно, участвуют ионы металла, хотя ион Zn^{2+} обладает заполненной *d*-оболочкой, а окись цинка диамагнитна, что подтверждает отсутствие неспаренных *d*-электронов. Поэтому ковалентная связь с *d*-слоем является маловероятной; возможно, что при данной хемосорбции происходят (*d* — *s*)-переходы для создания вакантных мест в *d*-слоях, но пока никаких опытных подтверждений на этот счет не имеется.

ХЕМОСОРБЦИЯ НА ОКИСЛАХ. ЧАСТЬ 2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ РАДИКАЛЫ

Слои окиси углерода

Иногда хемосорбированная окись углерода десорбируется в виде CO, но чаще в виде CO₂; первый тип хемосорбции называют обратимым, а второй — необратимым.

На одних окислах наблюдается только один тип адсорбции, а на других — оба типа. При комнатных температурах окись углерода хемосорбируется обратимо на ZnO [46]. На Cu₂O [47]

и смеси окисей $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ [46] она хемосорбируется отчасти обратимо, отчасти необратимо, а на $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ [48] полностью необратимо.

В тех случаях, когда могут действовать оба механизма одновременно, доля обратимой адсорбции оказывается тем выше, чем ниже температура. На Cr_2O_3 адсорбция окиси углерода при комнатных температурах в значительной степени необратима [49]; при температурах же жидкого воздуха [50] она, вероятно, главным образом обратима. В табл. 39 для случая хемосорбции окиси углерода на Cu_2O показано, как с ростом температуры увеличивается доля газа, десорбирующегося в виде CO_2 [51].

Таблица 39
ДЕСОРБЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА С Cu_2O

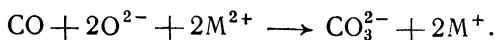
Температура, °C	Десорбция %, от общего количества адсорбированного газа, десорбируемого в виде	
	CO ,	CO_2 ,
20	30	0
20—100	20	25
>100	0	25

Если в разных температурных интервалах преобладают два различных типа хемосорбции, низкотемпературная адсорбция является слабой, но быстрой, а высокотемпературная адсорбция сильной, но медленной.

Десорбция CO_2 происходит, вероятно, при разложении поверхностного карбоната по реакции

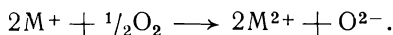


Образование такого карбоната при необратимой хемосорбции окиси углерода сопровождается изменением валентности у соседних ионов металлов, согласно следующему уравнению для двухвалентного металла:

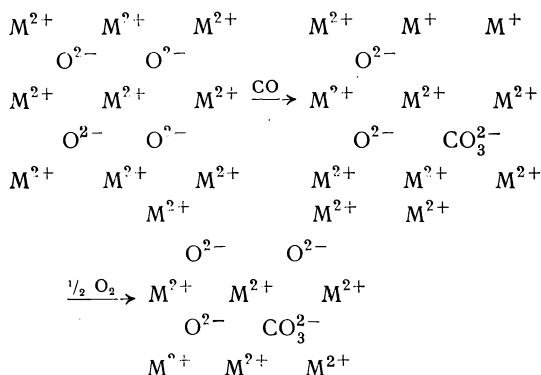


Если бы оно отвечало истинному механизму необратимой хемосорбции окиси углерода, следовало бы ожидать последующую повышенную хемосорбцию кислорода до вели-

чины, равной половине величины хемосорбции окиси углерода:



Возникновение такого дефицита кислорода в окисле и насыщение можно представить следующей схемой:



На практике поверхностный дефицит кислорода возникает всегда при необратимой хемосорбции окиси углерода, что служит убедительным доводом в пользу постулированного механизма хемосорбции. Отношение избыточной хемосорбции кислорода к необратимой хемосорбции окиси углерода на таких окислах, как CuO [52] и $ZnO \cdot Cr_2O_3$ [46], как и следовало ожидать, почти точно равно половине. В случае с Cr_2O_3 [49] и Mn_2O_3 [53] оно меньше половины. Данные представлены в табл. 40.

Таблица 40

ХЕМОСОРБЦИЯ КИСЛОРОДА И ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ОКИСЛАХ

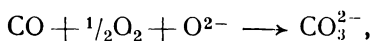
Окислы	Количество хемосорбированного O_2 до хемосорбции CO , $см^3$	Необратимая хемосорбция CO , $см^3$	Хемосорбция O_2 после хемосорбции CO , $см^3$	Избыточный O_2 , $\%$, $\frac{CO}{CO}$
$ZnO \cdot Cr_2O_3$	Не было	0,132	0,064	48,5
$Mn_2O_3 \cdot Cr_2O_3$	" "	0,602	0,132	21,9
Cr_2O_3	0,5	0,4	—	~ 50
Mn_2O_3	Не было	1,44	0,5	34,7
CuO	0,05	4,08	2,15	51,4

При обратимой адсорбции окиси углерода дефицита кислорода не возникает. На окиси цинка при комнатной температуре хемосорбция окиси углерода полностью обратима; Гарнер и Вил [46] показали, что из смеси $0,224 \text{ см}^3$ окиси углерода и $0,112 \text{ см}^3$ кислорода, подводимой к этой окиси, адсорбировались вся окись углерода и только $0,006 \text{ см}^3$ кислорода. Это указывает на то, что карбонат при обратной хемосорбции окиси углерода не образуется.

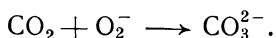
Обратимая адсорбция, возможно, происходит на ионах металла. В случае с Cu_2O [47] проводимость этого полупроводника уменьшается за счет обратимой хемосорбции окиси углерода. Эта проводимость обусловлена главным образом движением электронов между ионами Cu^+ и Cu^{2+} , причем ее уменьшение при адсорбции можно приписать локализации электронов или образованию ковалентных связей между молекулами окиси углерода и ионами меди.

Слои двуокиси углерода

Хемосорбированная двуокись углерода всегда десорбируется в виде CO_2 . Кроме того, слои двуокиси углерода неразличимы от слоев, образуемых при необратимой адсорбции окиси углерода с последующим прибавлением половинного количества кислорода. В результате такого процесса образуется поверхностный карбонат, согласно уравнению



которое указывает на то, что двуокись углерода адсорбируется по весьма сходному механизму:



Так, калориметрическая теплота адсорбции двуокиси углерода на окиси марганца [53] составляет 20 ккал/моль . В случае необратимой адсорбции окиси углерода и добавления стехиометрического количества кислорода при десорбции обнаруживают двуокись углерода, причем калориметрическая теплота десорбции составляет 22 ккал/моль . Таким образом, в пределах ошибок опыта оба поверхностных слоя идентичны.

В случаях с другими окислами [54] молярная теплота, выделяемая при необратимой адсорбции окиси углерода с последующим приращением положительного количества кислорода, равна сумме теплоты адсорбции двуокиси углерода и теплоты ее образования из $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Это подтверждает, что слои CO_2 идентичны слоям, образованным при адсорбции $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

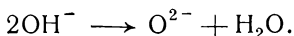
Адсорбция двуокиси углерода в виде карбоната в отличие от адсорбции окиси углерода как карбоната не создает дефицита кислорода в окисле. Поэтому никакого насыщения поверхности кислородом ожидать нельзя и его никогда не наблюдали.

Слои водорода

Процессы хемосорбции водорода и окиси углерода сходны в том отношении, что для них возможны два вида: один — быстрый и слабый, преобладающий при низких температурах, другой — медленный и сильный, преобладающий при высоких температурах. Более того, первый вид хемосорбции в отличие от второго является обратимым процессом, причем в случае водорода с поверхности десорбируется только вода.

На Cr_2O_3 [49, 50] и $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ [46] обнаружены оба механизма хемосорбции. На Cr_2O_3 при температурах жидкого воздуха [50] водород хемосорбируется обратимо с начальной теплотой 5 ккал/моль и адсорбция катализирует дезтереообмен; при комнатных же температурах [49] адсорбция водорода необратима и начальная теплота адсорбции составляет 72 ккал/моль. На $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ при комнатных температурах адсорбция частью обратима, частью необратима. Необратимая адсорбция является и здесь более прочной, а начальные теплоты, по-видимому, соответственно равны 13 и 48 ккал/моль.

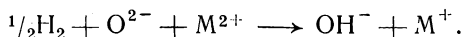
Десорбция воды с поверхности водородных слоев свидетельствует о присутствии поверхностной гидроксидной



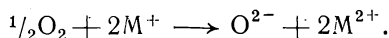
Механизм необратимой адсорбции водорода можно представить следующим уравнением:



Процесс сопровождается изменением валентности у соседнего иона металла, а поэтому полное уравнение адсорбции можно написать следующим образом:



Таким образом, адсорбция водорода с образованием гидроокиси должна привести к насыщению поверхности кислородом, который должен бы хемосорбироваться в стехиометрических количествах:



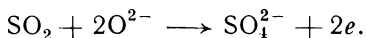
Хотя данных по хемосорбции водорода мало, но из них все же следует, что дефицит кислорода возникает вследствие необратимой хемосорбции водорода. На $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ [46] наблюдается повышение хемосорбции кислорода на 15% по отношению к хемосорбции водорода; на Cr_2O_3 [49] хемосорбция кислорода также увеличивается, а затем, по-видимому, быстро исчезает, вследствие чего ее величину трудно измерить; то же самое относится, вероятно, и к Mn_2O_3 [53].

Механизм обратимой хемосорбции водорода неясен, но по аналогии с обратимой хемосорбцией окиси углерода она может происходить также и с образованием ковалентной связи с ионами металла.

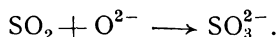
Слой двуокиси серы

Хемосорбция двуокиси серы наблюдалась при комнатных температурах на окиси меди [52], где начальная теплота, составлявшая 26 ккал/моль, медленно увеличивалась с течением времени и через 12 мин. достигала значения 37 ккал/моль. Это заставляет предполагать, что могут действовать два механизма, причем вторичное выделение тепла происходит за счет медленного перехода одного типа слоя во второй.

Один из них является необратимым, причем при десорбции выделяется только SO_3 , о другом механизме почти ничего неизвестно. Необратимая адсорбция, вероятно, приводит к образованию поверхностного сульфата:



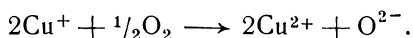
Второй механизм может быть похож на механизм хемосорбции двуокиси углерода, причем образуется поверхностный сульфит:



Слои кислорода

Хемосорбцию кислорода на окиси меди изучали Гарнер и его сотрудники [47, 51, 52]; наиболее важными результатами их экспериментальной работы является обнаружение заметного повышения проводимости тонкой окисной пленки при адсорбции [47]. При 20° в присутствии кислорода сопротивление пленки падает с 2,68 до 1,8 *мгом*; при 200° — с 690 до 70 *ком*.

Этот результат можно объяснить тем, что при хемосорбции кислорода в виде ионов изменяется валентность ближайших ионов металла:



Повышение проводимости при этом обусловлено созданием полупроводящих ионных пар $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, через которые может осуществляться передача электронов.

Однако три других вывода из экспериментальной работы [52] показывают, что при хемосорбции кислорода происходит и другой процесс.

1. По физической адсорбции азота при низких температурах можно определить удельную поверхность адсорбента и из полученных данных приблизительно рассчитать число ионов меди на поверхности. Из этого числа можно получить величину предполагаемой хемосорбции кислорода. Для данного образца эта величина составляла 2,9 *см³*. Опытная величина хемосорбции при комнатной температуре, однако, была приблизительно 5,4 *см³*. Таким образом, при комнатной температуре происходит второй процесс, которым объясняется поглощение почти половины всего кислорода.

2. В каталитически активном состоянии находится лишь часть кислорода, поглощаемого окисью меди. Если окись углерода подводится к обработанной кислородом поверхности, то объем двуокиси углерода, выделяющейся при десорбции, меньше соответствующего объема адсорбированного кислорода.

В одном из опытов было поглощено $3,9 \text{ см}^3$ кислорода, а после добавления окиси углерода выделилось $4,9 \text{ см}^3$ двуокиси углерода. Это значит, что $2,45 \text{ см}^3$, или 63% , кислорода находится в активном состоянии, а $1,45 \text{ см}^3$, или 37% , в неактивном.

3. Доля активного кислорода уменьшается со временем. Это можно показать на примере двуокиси углерода, с трудом адсорбируемой на эвакуированной Cu_2O и хорошо адсорбируемой на позаххностях, обработанных кислородом.

Таблица 41

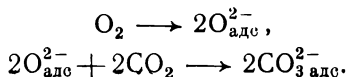
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АДСОРБИРОВАННОГО КИСЛОРОДА ПО ОТНОШЕНИЮ К ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Величина адсорбции O_2 , см^3	Промежуток времени до прибавления CO_2 , мин.	Величина адсорбции CO_2 , см^3	CO_2/O_2
—	0	—	2 : 1
0,498	60	0,337	0,67 : 1
0,840	240	0,397	0,47 : 1

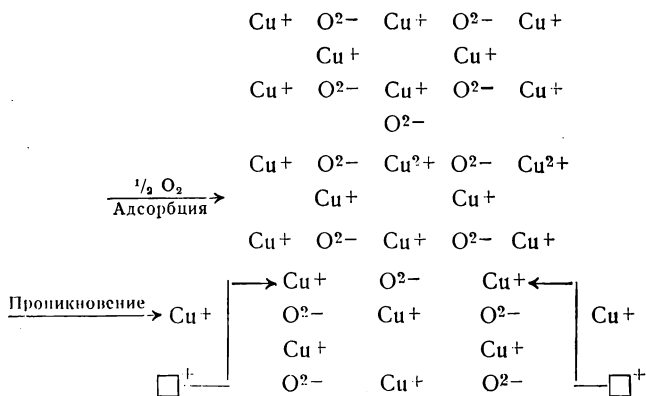
Как показано в табл. 41, отношение адсорбции двуокиси углерода к количеству поглощенного кислорода понижается с увеличением интервалов времени между впусками двух газов.

Эти выводы можно объяснить, помимо образования активного адсорбированного слоя, медленным внедрением кислорода в кристаллическую решетку. Кислород в решетке неактивен как при реакции окисления CO до CO_2 , так и при адсорбции двуокиси углерода с образованием карбоната; следовательно, этим процессом хорошо объясняются как вывод 1, так и выводы 2 и 3.

Вначале кислород должен быть почти целиком в адсорбированном состоянии, так как из данных табл. 41 можно видеть, что адсорбция двуокиси углерода сначала примерно в два раза превышает хемосорбцию кислорода, а это можно объяснить только тем, что при образовании карбоната весь кислород активен:



Последующее внедрение адсорбированного кислорода в решетку обусловлено, вероятно, как и при окислении металлов, диффузией ионов металлов к поверхности. Это вызывает образование положительных дырок (\square^+) внутри кристалла. Процесс можно представить следующей схемой:

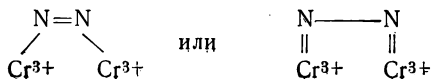


Если этот механизм правилен, то в конце процесса проникновения некоторые ионы Cu^+ приходят в соприкосновение с газовой фазой и должны (обратимо, как и оказалось в действительности) адсорбировать окись углерода.

Слой азота

Хемосорбция азота на окиси хрома наблюдалась при температурах жидкого воздуха [50]. Она протекает быстро, причем при десорбции, по-видимому, выделяется азот.

Маловероятно, чтобы адсорбция проходила через связывание с ионами кислорода и образование поверхностных нитритов или нитратов. Адсорбция на ионах металла вероятнее всего происходит либо в виде атомов, либо в виде молекулярных комплексов, образованных при адсорбции азота на железе и металлах группы *B* (табл. 35), а именно:

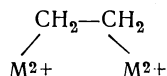


Слои углеводородов

Окислы являются активными как при хемосорбции, так и при каталитических реакциях углеводородов. О механизме имеется мало данных; адсорбция происходит, вероятно, на ионах металла.

Ненасыщенные углеводороды

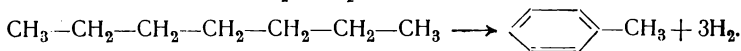
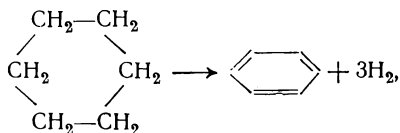
Хемосорбция этилена на ZnO [46], $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ [46], Cu_2O [52] и Cr_2O_3 [49] протекает быстро при комнатных температурах. По имеющимся данным трудно судить, основывается ли механизм хемосорбции на разрыве связи $\text{C}—\text{C}$ с последующим удержанием в двух точках:



или же, как и в случае с металлами, на разрыве связи $\text{C}—\text{H}$ с отщеплением одного или большего количества атомов водорода.

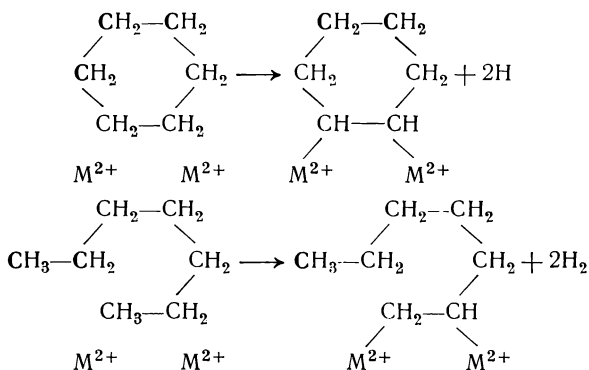
Насыщенные углеводороды

Хемосорбцию насыщенных углеводородов окислами подробно не изучали в основном потому, что она, за исключением высоких температур, протекает очень медленно. Однако окислы некоторых переходных металлов являются активными при дегидрировании циклических парафинов [55] и при ароматизации [56]; типичные реакции выражаются следующими уравнениями:



В обеих этих реакциях разрываются только связи $\text{C}—\text{H}$; то же самое можно вполне применить к хемосорбции реагирующих веществ. Херингтон и Ридил [55, 56] предложили

соответствующие механизмы адсорбции:



Прикрепление в двух точках (к двум ионам металла) оказывается геометрически возможным, причем определенным дополнительным подтверждением правильности этого механизма для случая циклогексана является то, что небольшое количество циклогексена обнаружено в продуктах дегидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bosworth R. C. L., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A162**, 1 (1937).
2. Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **A154**, 112 (1936).
3. Taylor J. B., Langmuir I., Phys. Rev., **44**, 423 (1933).
4. Langmuir I., Phys. Rev., **22**, 357 (1923).
5. Mott N. F., Jones H., The Theory of Metals and Alloys, London, Oxford University Press, 1940.
6. Pauling L., Phys. Rev., **54**, 899 (1938).
7. Pauling L., Proc. Roy. Soc., **A196**, 343 (1949).
8. Dowden D. A., Research, **I**, 239 (1948).
9. Dilke M. H., Maxted E. D., Eley D. D., Nature, **161**, 804 (1948).
10. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A218**, 566 (1953).
11. Manning M. F., Krutter H. M., Phys. Rev., **51**, 761 (1937).
12. Goos F., Z. Phys., **100**, 95 (1936).
13. Krutter H. M., Phys. Rev., **48**, 664, (1935).
14. Meier W., Ann. Phys. Lpz., **31**, 1017 (1910).
15. Beeck O., Disc. Faraday Soc., **8**, 118 (1950).
16. Мэксед Э., Катал.из. Вопросы теории и методы исследования., Издательство, 1955, стр. 100.
17. Rupp E., Z. Elektrochem., **35**, 586 (1929).
18. Davisson C. J., Germer L. H., Phys. Rev., **30**, 705 (1927),

19. Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A152**, 445 (1935).
20. Beeck O., Ritchie A. W., Disc. Faraday Soc., **8**, 159 (1950).
21. Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 309 (1938).
22. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A206**, 39 (1951).
23. Lanyon M. A. H., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc. (в печати).
24. Morrison J. L., Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A173**, 1 (1939).
25. Roberts J. K., Proc. Camb. Phil. Soc., **36**, 53 (1940).
26. Bosworth R. C. L., Rideal E. K., Physica **4**, 925 (1937).
27. Oatley C. W., Proc. Phys. Soc., **51**, 318 (1939).
28. Beeck O., Smith A. E., Wheeler A., Proc. Roy. Soc., **A177**, 62 (1940).
29. Brunauer S., Emmett P. H., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1732 (1940).
30. Rideal E. K., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A205**, 409 (1951).
31. Porter A. S., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 544 (1953).
32. Бик О., Катализ. Вопросы теории и методы исследования, Издательство, 1955, стр. 198.
33. Trapnell B. M. W., Trans. Faraday Soc., **48**, 160 (1952).
34. Twigg G. H., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A171**, 55 (1939).
35. Conn G. K. T., Twigg G. H., Proc. Roy. Soc., **A171**, 70 (1939).
36. Twigg G. H., Rideal E. K., Trans. Faraday Soc., **36**, 533 (1940).
37. Beeck O., Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945).
38. Douglas J. E., Rabinovitch B. S., J. Amer. Chem. Soc., **74**, 2486 (1952).
39. Kemball C., Proc. Roy. Soc., **A207**, 539 (1951).
40. Kemball C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 376 (1953).
41. Morikawa K., Benedict W. S., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **58**, 1445, 1795 (1936).
42. Morikawa K., Trenner N. R., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **59**, 1103 (1937).
43. Kemball C., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 345 (1948).
44. Joris G. G., Taylor H. S., J. Chem. Phys., **7**, 893 (1939).
45. Wahba M., Kemball C., Trans. Faraday Soc., **49**, 1351 (1953).
46. Garner W. E., Veal F. J., J. Chem. Soc., 1487 (1935).
47. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., Proc. Roy. Soc., **A197**, 294 (1949).
48. Ward T., J. Chem. Soc., 1244 (1947).
49. Dowden D. A., Garner W. E., J. Chem. Soc., **1939**, 893.
50. Beebe R. A., Dowden D. A., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2912 (1938).
51. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., Disc. Faraday Soc., **8**, 246 (1950).
52. Garner W. E., Stone F. S., Tiley P. F., Proc. Roy. Soc., **A211**, 472 (1952).
53. Garner W. E., Ward T., J. Chem. Soc., **1939**, 857.
54. Garner W. E., J. Chem. Soc., **1947**, 1239.
55. Herington E. F. G., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A190**, 289, 309 (1947).
56. Herington E. F. G., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A184**, 434, 447 (1945).

ПОДВИЖНОСТЬ АДсорбированных СЛОЕв

Хемосорбция, вероятно, всегда является локализованной, а, следовательно, для перемещения адсорбированных частиц от центра к центру необходима энергия активации. Поэтому хемосорбированные слои становятся вполне подвижными только выше определенных температур.

В случае локализованных слоев энергия активации миграции обычно меньше, чем энергия активации десорбции. Поверхностная связь при десорбции рвется, а при миграции она только ослабляется, причем энергетический уровень, с которого возможна миграция, лежит ниже уровня, с которого возможна десорбция. Поэтому подвижность также следует ожидать при более низкой температуре, чем температура, при которой начинается десорбция. По указанной причине обратимо адсорбированные слои обладают подвижностью. Наблюдаются, однако, и исключения из этого правила.

1. Если адсорбция сопровождается диссоциацией (а десорбция, следовательно, ассоциацией), это правило применять нельзя. Например, энергия активации при миграции хемосорбированного атома водорода, несомненно, меньше, чем при десорбции его атома, но она может быть больше энергии активации десорбции двух атомов в виде молекулы, причем такой механизм десорбции является обычным. Поэтому слои водорода могут быть неподвижны даже тогда, когда водород адсорбируется обратимо.

2. Некоторые обратимо адсорбированные слои являются неподвижными даже в том случае, если они образуются в отсутствие диссоциации адсорбируемых молекул. До сих пор это ограничивалось главным образом слоями, которые физически адсорбировались либо очень прочно, либо при очень низких температурах [1], но можно также найти несколько примеров и среди хемосорбированных слоев,

По-видимому, обычно подвижность слоя в рассматриваемых условиях обуславливается двумя факторами. Первый фактор — величина энергии активации при миграции. Более прочно адсорбированные слои стремятся стать неподвижными, а поэтому наблюдается общее повышение энергии активации миграции с ростом теплоты адсорбции. Поскольку дифференциальные теплоты адсорбции убывают с ростом заполнения поверхности, подвижность проявляется гораздо чаще при высоких заполнениях, чем при низких.

Второй фактор, определяющий подвижность, — тепловая кинетическая энергия адсорбированных частиц. Поскольку эта энергия растет с температурой, возможность подвижности молекул в слое увеличивается при высоких температурах.

Подвижность можно изучать непосредственными или косвенными методами. При непосредственных исследованиях подвижности наблюдают за изменением плотности адсорбированного вещества по мере распространения его по поверхности.

Косвенные методы изучения подвижности бывают двух типов. Потенциально наиболее важным методом является вычисление энтропии адсорбции. Из этой величины можно вычислить потерю степеней свободы при адсорбции. Второй косвенный метод основан на исследовании формы кривой зависимости дифференциальной теплоты адсорбции от степени заполнения поверхности. Доказано, что вид этой кривой может меняться в зависимости от того, подвижен или неподвижен слой.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ

Эмиссионный микроскоп-проектор

Об эмиссионном микроскопе-проекторе уже упоминалось в гл. 2 [2—4]. В основе его конструкции лежит следующий принцип. Если адсорбент в виде небольшого металлического острия помещен в центре стеклянного шара, покрытого флюоресцирующим веществом, и если происходит электронная эмиссия с металлического острия при наложении высокого потенциала между острием и экраном,

то на экране получают сильно увеличенное изображение эмиссии и, следовательно, работы выхода от соответствующих частей поверхности адсорбента.

В этом приборе на одну сторону острия можно нанести слой адсорбата и исследовать миграцию его по поверхности в виде изменений в картине флюоресценции. Поскольку на миграцию может влиять высокий потенциал, вызывающий эмиссию, важно, чтобы этот потенциал не накладывался во время нагревания острия, необходимого для начала миграции.

Типичные результаты исследования [3] представлены на рис. 70, на котором изображены картины флюоресценции, наблюдаемые при комнатной температуре для ториевых слоев на острие из монокристалла вольфрама.

Эмиссия с чистого острия, полученная при наложении между экраном и острием 7300 в, представлена на рис. 70,а. Картина флюоресценции неоднородна, так как на поверхность выходят различные кристаллические грани и работы выхода для них несколько различаются. Так, большое яркое пятно сверху фотоснимка соответствует эмиссии с грани вольфрама (001), в то время как лежащее под ним более темное пятно соответствует эмиссии с грани (011), которая испускает меньше электронов вследствие более высокого значения работы выхода.

На рис. 70,б показана картина флюоресценции, полученная при наложении 5000 в после нанесения тория при комнатной температуре на левую половину вольфрамового острия путем испарения с близко расположенного ториевого шарика. В случае поверхности, покрытой торием, работа выхода гораздо меньше, чем в случае чистой поверхности, причем наибольшая интенсивность флюоресценции на левой половине снимка указывает на большую концентрацию тория на этом участке поверхности острия. Другими словами, торий не растекается по всей поверхности и его слой при комнатной температуре неподвижен. Непокрытая торием правая половина вольфрамового острия не дает флюоресценции на этом снимке вследствие наложения более низкого потенциала.

На рис. 70,в показана картина флюоресценции, полученная после нагревания наполовину заполненного торием острия до 600° в течение 1 мин., причем приложенный

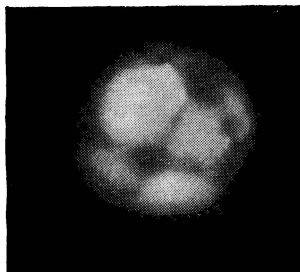
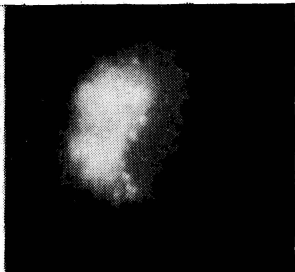
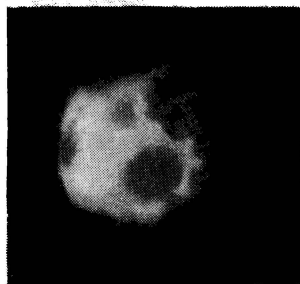
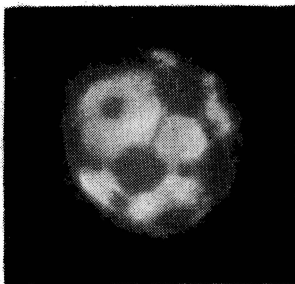
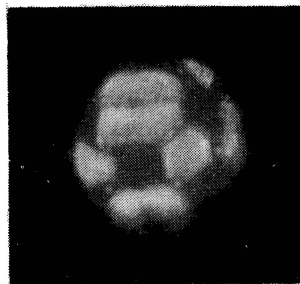
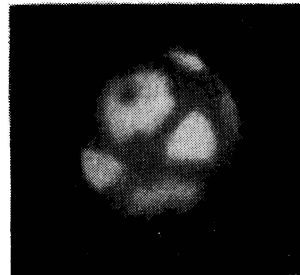
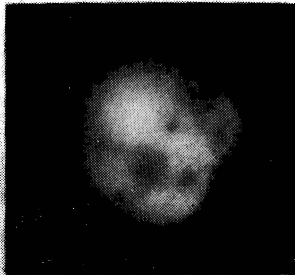
а*б**в**г**д**е**ж**з*

Рис. 70. Картина тория на вольфраме в эмиссионном микроскопе-проекторе.

потенциал равнялся и здесь 5000 в. Торий заметно распространяется по поверхности.

На рис. 70,2 представлена картина, когда острое было нагрето до 600° в течение 9 мин.; при этом произошло дальнейшее распространение тория. На рис. 70, д дан снимок, когда температура нагревания была поднята до 1000° в течение 5 мин., а на рис. 70,е — когда она была поднята до 1100° в течение 5 мин., причем приложенный потенциал составлял 4800 и 4450 в соответственно.

На рис. 70,е показано, что распространение тория по поверхности, вероятно, закончилось, так как дальнейшее нагревание до температур вплоть до 1500° давало лишь небольшое изменение или даже совсем не давало никакого изменения картины флюоресценции. Картина флюоресценции на рис. 70,е не совсем тождественна с картиной на рис. 70,а, что отчасти обусловлено более низкой общей эмиссией (рис. 70,а), а также тем, что распространение в известной мере происходило преимущественно вдоль определенных кристаллических граней. Сравнение рис. 70,е и рис. 70,а показывает, например, что торий распространяется быстрее вдоль граней (111), чем вдоль граней (110).

На рис. 70,ж представлена картина флюоресценции, полученная после нагревания острия в течение некоторого времени до 1800° , причем приложенный потенциал равнялся 5400 в. Повышение потенциала с 4450 в (рис. 70,е) до 5400 в (рис. 70,ж), необходимое для получения той же самой интенсивности флюоресценции, указывает на то, что работа выхода с поверхности растет. Другими словами, некоторое количество тория с поверхности испарилось. Рис. 70,з получен в условиях, когда нагревание продолжалось до 2000° , а приложенный потенциал составлял, как и в отсутствие тория, 7300 в. Сходство рисунков 70,з и 70,а и равенство приложенных потенциалов указывает на то, что поверхность вновь стала свободной от тория.

Такие же опыты были проведены и с другими адсорбированными слоями [2,4]; полученные результаты опытов выражены в табл. 42 в величинах температур T_1 и T_2 , при которых уже можно обнаружить подвижность и испарение слоев при нагревании за одинаковый промежуток времени. Можно допустить, что при этих температурах оба процесса протекают с примерно равными скоростями.

Таблица 42

ПОДВИЖНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЕВ

Система	T_1 , °K	T_2 , °K	T_1/T_2
Th на W	870	2100	0,41
Th на Mo	870	2100	0,41
Ba на W	400	900	0,44
Ba на Mo	400(?)	900	0,44
Na на W	300	600	0,50
Na на Mo	300	600	0,50

Из данных таблицы видно, что в каждом случае подвижность слоев начинается при температуре, составляющей около 40—50% абсолютной температуры, при которой начинается испарение. Если затем предположить, что различия в скоростях обоих процессов обусловлены в основном различиями в энергиях активации (при этом факторы частоты приблизительно одинаковы), то энергия активации при миграции E_M примерно составляет 40—50% энергии активации десорбции E' . Поскольку в этих случаях адсорбция не требует энергии активации, E' равно теплоте адсорбции, а поэтому

$$E_M \simeq 1/2 q. \quad (8.1)$$

Измерение энергии активации миграции

Торий на вольфраме

Энергию активации миграции тория на вольфраме количественно определяли методом нанесения тория на переднюю сторону вольфрамовой ленты и наблюдением скорости миграции к задней стороне, измеряя при этом изменение электронной эмиссии с обеих сторон ленты. Этот метод основан на линейной зависимости поверхностной концентрации тория от работы выхода, а поэтому скорости миграции могут быть приравнены скоростям изменения работы выхода. В исследуемом случае разбавленных слоев тория такое допущение, вероятно, оправдано.

Идеализированные кривые, показывающие, каким образом эмиссионные токи с различных точек поверхности ленты

изменяются в процессе отложения и миграции тория, даны на рис. 71. В процессе отложения тория ток от передней стороны ленты растет, а ток от задней стороны остается постоянным; во время миграции ток от передней стороны падает, а ток от задней стороны растет до тех пор, пока концентрация тория по всей поверхности не станет одинаковой.

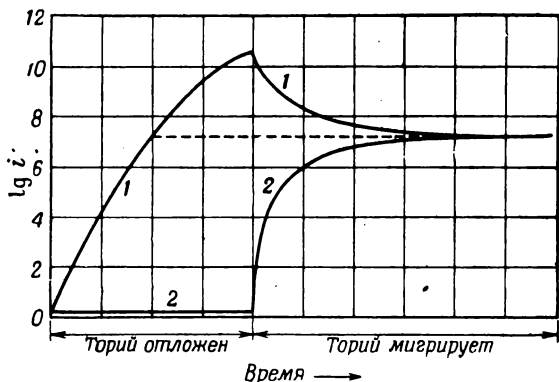


Рис. 71. Эмиссионные токи (i) в процессе наслоения и миграции тория на вольфрамовой ленте.

1—передняя сторона; 2—задняя сторона.

Опыты подобного рода проведены Бреттемом и Беккером [5], которые измеряли скорости миграции тория при 1535 и 1655°К. Температурный коэффициент этих скоростей привел к энергии активации миграции, равной 110 000 кал/г-атом.

Среднее значение двух величин энергии активации десорбции тория с разбавленных слоев на вольфраме равно 191 000 кал/г-атом. Следовательно, энергия активации миграции составляет 0,57 величины энергии активации десорбции; это отношение близко к значению 0,41, полученному при помощи эмиссионного микроскопа-проектора.

Цезий на вольфраме

Подвижность атомов цезия на вольфрамовой нити изучали Тейлор и Лэнгмюр [6].

Поскольку десорбция цезия с разбавленных слоев на вольфраме происходит почти целиком в виде положительных ионов, нетрудно получить необходимое неоднородное рас-

пространение цезия. Поэтому десорбцию с одной части редко покрытой нити можно предотвратить путем окружения ее цилиндрическим электродом, заряженным положительно, и одновременно облегчить с другой части поверхности нити путем окружения ее вторым электродом, заряженным отрицательно. Этим способом можно получить покрытые цезием чистые участки поверхности с резкой границей между ними.

В сделанных опытах нить окружали тремя цилиндрическими электродами, помещенными один за другим. Нить покрывалась цезием и затем нагревалась, причем на два внешних электрода налагался потенциал относительно нити $+22$ в, а на центральный электрод -22 в. В результате поверхность центральной части нити была свободной, а по краям она равномерно покрывалась разреженным слоем цезия.

Затем нить нагревали до различных температур в течение разных промежутков времени при потенциале $+22$ в на всех трех электродах для прекращения десорбции. При этом происходила миграция атомов цезия; число атомов, мигрировавших к центральной части, измеряли путем прокалывания нити при потенциале -22 в на всех электродах для облегчения десорбции. Наконец, измеряли положительный ионный ток к центральному электроду.

Из результатов этих опытов можно было оценить коэффициент поверхностной диффузии D . Значения D , полученные при различных температурах, подчиняются уравнению

$$\ln D = -1,61 - 16\,300/RT. \quad (8.2)$$

Следовательно, энергия активации миграции составляет $16\,300$ кал/г-атом. В условиях опытов степень заполнения поверхности составляет около 0,03; в табл. 13 (стр. 110, показано, что энергия активации десорбции составляет $63\,000$ кал/г-атом. В этом случае энергия активации миграции равняется только приблизительно одной четвертой от энергии активации десорбции.

Натрий и калий на вольфраме

Босворс [7, 8] изучал подвижность натрия и калия на вольфрамовой ленте. Путем нагревания источника Кунсмана, отделенного от ленты системой диафрагм, адсорбированное

вещество было отложено на небольшом участке; затем производилось исследование его распространения в виде изменений фотоэлектрического сигнала от узкого луча ультрафиолетового света, направляемого на различные участки ленты по ее длине.

Ленту можно было нагревать только до температуры 1900° , причем было показано, что эта температура недостаточна для очистки поверхности.

Поэтому опыты относятся к миграции вдоль поверхности, уже покрытой адсорбированным слоем, вероятно кислорода.

Источники Кунсмана при нагревании испускают не атомы, а скорее ионы натрия и калия; следовательно, количество нанесенного на ленту вещества можно определять, измеряя ток между источником и лентой. При измерении фотоэлектрических токов после ряда наслоений можно получить калибровочную кривую зависимости концентрации адсорбированного вещества от величины фотосигнала.

После отложения слоев наблюдали распространение адсорбированного вещества вдоль поверхности и получали ряд кривых, характеризующих концентрации адсорбированного вещества по соседству с участком, покрытым слоем. Типичные кривые для слоев натрия [7] при 0° , снятые через 0, 33 и 60 мин., изображены на рис. 72.

Концентрация s адсорбированного на данном участке натрия определялась для какой-либо одной температуры по уравнению

$$\frac{1}{s^2} = K(t + t_0), \quad (8.3)$$

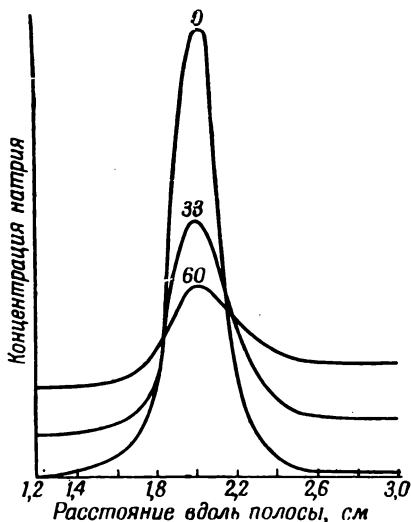


Рис. 72. Растекание натрия по вольфрамовой ленте при 0° .

Числа на графике — минуты.

где K и t_0 — константы. Показано, что это уравнение получается при решении уравнения диффузии с коэффициентом K , пропорциональным коэффициенту поверхностной диффузии. Температурный коэффициент K позволяет вычислить энергию активации миграции

$$E_M = R \frac{d \ln K}{d(1/T)}. \quad (8.4)$$

Для разбавленных слоев натрия приблизительно при комнатной температуре получены значения E_M , которые колеблются в пределах 5800—6900 кал/г-атом.

Энергия активации миграции для случая адсорбированных слоев калия [8] получена в виде функции поверхностной концентрации (см. табл. 43). Из данных этой таблицы видно,

Таблица 43

ПОДВИЖНОСТЬ КАЛИЯ НА ВОЛЬФРАМЕ

Поверхностная концентрация, число атомов $\cdot 10^{-14}$ на 1 см^2	E_M , кал/г-атом	Поверхностная концентрация, число атомов $\cdot 10^{-14}$ на 1 см^2	E_M , кал/г-атом
0,06	15 900	1,2	12 000
0,12	15 900	1,5	10 800
0,24	14 500	2,4	8 100
0,48	13 600	3,0	7 600
0,60	13 100	4,8	6 700

что E_M может заметно убывать с ростом степени заполнения поверхности, т. е. с уменьшением теплоты адсорбции.

КОСВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ

По изменению работы выхода в данном месте на поверхности проследить за подвижностью газовых слоев на металлах не представляется возможным, так как из-за слишком больших значений работы выхода их нельзя измерить фотоэлектрическим или термоионным методами.

Для изучения подвижности таких слоев существуют два косвенных метода. Оба метода являются качественными, указывающими только на то, подвижна при данных условиях большая часть адсорбированных частиц или непо-

движна. Эти методы основаны на вычислении энтропий адсорбции и на определении вида зависимости теплоты адсорбции q от θ . Первый метод применяют только для обратимой хемосорбции, а второй — только для быстрой необратимой хемосорбции.

Энтропии адсорбции

Энтропию адсорбции можно иногда определить [1] по уравнению

$$-\Delta S = \frac{\Delta G - q}{T}, \quad (8.5)$$

где ΔG — свободная энергия, а q — дифференциальная теплота адсорбции.

В большинстве случаев ΔS нельзя оценить из-за невозможности вычислить ΔG . Однако в случае обратимой адсорбции ΔG можно рассчитать из уравнения

$$-\Delta G = RT \ln p_2/p_1, \quad (8.6)$$

где p_1 — равновесное давление в газовой фазе, а p_2 — давление в адсорбированном слое. При вычислении ΔG обычно устанавливают стандартное состояние поверхности, для которого $p_2 = 1 \text{ атм.}$ Наиболее целесообразно принять за это стандартное состояние такое состояние, при котором объем, приходящийся на 1 молекулу в адсорбированном слое, равен объему, приходящемуся на 1 молекулу в трехмерном пространстве при давлении 1 атм. Величину объема, приходящегося на 1 молекулу в адсорбированном состоянии, можно получить как произведение молекулярной площади и толщины адсорбированного слоя, которую можно принять равной примерно 6 \AA . Поскольку же объем 1 молекулы при 1 атм в трехмерном пространстве равняется $135,18 T \text{ \AA}^3$, площадь, приходящаяся на 1 молекулу при 1 атм, равняется $22,53 T \text{ \AA}^2$.

Если известно q , в принципе можно затем получить значение энтропии адсорбции для слоя в стандартном состоянии. Однако степень заполнения поверхности, соответствующая стандартному состоянию, чрезвычайно мала и в опытах по хемосорбции обычно неизмерима. В таких случаях стандартное состояние определяется выбором степени заполнения

поверхности (часто $\theta = 0,1$ или $\theta = 0,5$) и для этого состояния определяется энтропия адсорбции.

Следующая стадия заключается в теоретическом вычислении энтропий адсорбции, соответствующих потере различных степеней свободы и в сопоставлении вычисленных значений энтропии с опытными величинами. Приведенные ниже выражения энтропий, связанных с различными видами движения, имеют большое значение.

1. Поступательная энтропия идеального газа с молекулярным весом M при давлении 1 атм в трехмерном пространстве определяется следующим образом:

$${}_3S_{\text{поступ}} = R \ln M^{3/2} T^{5/2} - 2,30. \quad (8.7)$$

В двухмерном состоянии выражение для поступательной энтропии имеет вид

$${}_2S_{\text{поступ}} = R \ln MTA + 65,80, \quad (8.8)$$

где A — площадь, занимаемая каждой молекулой.

2. Неподвижным слоям присущи конфигурационные энтропии, получаемые вследствие различных способов распределения молекул по поверхности. При $\theta = \frac{1}{x}$ конфигурационная энтропия для случая адсорбции на одиночном центре выражается следующим уравнением:

$$S_{\text{конфиг}} = R [x \ln x - (x - 1) \ln (x - 1)]. \quad (8.9)$$

Если молекулы при адсорбции диссоциируют на две частицы, конфигурационная энтропия для случая, когда каждый поверхностный центр окружен четырьмя ближайшими соседями, имеет вид

$$S_{\text{конфиг}} = 2R \left[2 \left(x - \frac{1}{4} \right) \ln \left(x - \frac{1}{4} \right) + \ln 2 - x \ln x - \right. \\ \left. - (x - 1) \ln (x - 1) \right], \quad (8.10)$$

а для случая, когда число ближайших соседей равно шести,

$$S_{\text{конфиг}} = R \left[2 \left(x - \frac{1}{6} \right) \ln \left(x - \frac{1}{6} \right) + \ln 2 - 4x \ln x - \right. \\ \left. - 2(x - 1) \ln (x - 1) \right]. \quad (8.11)$$

3. Степень свободы поступательного движения, перпендикулярного к поверхности, теряющаяся при адсорбции, заменяется степенью свободы колебательного движения. Для

колебания с частотой ν энтропия имеет следующий вид:

$$S_{\text{кол}} = R \left[\frac{h\nu}{kT} (e^{h\nu/kT} - 1)^{-1} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right]. \quad (8.12)$$

При хемосорбции ν велика; в этом случае колебательная энтропия при обычных температурах мала и составляет менее 3 е. э. (единиц энтропии).

4. При адсорбции может быть потеряна вращательная степень свободы. Связанное с этим изменение энтропии может быть подсчитано по выражению для молекулы, вращающейся различными способами, число которых n :

$$S_{\text{вращ}} = R \left[\ln \frac{1}{\pi \Sigma} \left\{ \frac{8\pi^3 (I_A^a I_B^b \dots I_G^g)^{1/n} kT}{h^2} \right\}^{n/2} + \frac{n}{2} \right], \quad (8.13)$$

где $a + b + \dots + g = n$; I_A и т. д. — моменты инерции, а Σ — число симметрии.

Таблица 44

ЗНАЧЕНИЯ ЭНТРОПИЙ ХЕМОСОРБЦИИ

Система	Стандартное состояние	Температура, К	ΔS , е. э.	${}_2S_{\text{поступ}}$ — ${}_3S_{\text{поступ}}$, е. э.	${}_3S_{\text{поступ}}$ — $S_{\text{конфиг}}$, е. э.	Литература
СО на Cu	$\theta = 0,5$	195—210	—14,9	—18,2	—31,3	Треппел [9]
СО на Au	$\theta = 0,25$	195—210	—11,9	—17,2	—29,7	„ [9]
СО на W	$\theta = 0,72$	273—293	—25,8	—20,3	—37,2	Ридил и Треппел [10]
C ₂ H ₄ на Cu	$\theta = 0,1$	273—288	—33,4	—17,3	—28,9	Треппел [9]
C ₂ H ₄ на Au	$\theta = 0,1$	273—288	—42,5	—17,3	—28,9	„ [9]
N ₂ на Fe	$\theta \approx 0,5$	660—720	—46,2	—23,4	—36,3	Эммет и Брунауэр [11]
H ₂ на W	$\theta = 0,8$	273—293	—24,1	—17,6	—26,5	Треппел [12]
H ₂ O на ZnO	$\theta \approx 0,5$	600—660	—37,8	—	—	Тейлор и Сикмен [13]

В табл. 44 даны значения энтропии адсорбции ΔS , полученные по уравнению (8.5), а также и теоретическое значение потерь энтропий (${}_3S_{\text{поступ}} - {}_2S_{\text{поступ}}$) и (${}_3S_{\text{поступ}} - S_{\text{конфиг}}$). Первая из этих разностей соответствует минимальной потере

энтропии, которую можно ожидать для подвижных слоев, а последняя — минимальной потере для неподвижных слоев.

Для большинства этих систем можно, безусловно, найти различие между подвижными и неподвижными слоями. Так, при адсорбции окиси углерода на меди и золоте опытное значение энтропии адсорбции гораздо меньше величины (${}_3S_{\text{поступ}} - {}_2S_{\text{поступ}}$). Поэтому эти слои должны быть подвижными. Экспериментальные значения энтропии, возможно, несколько меньше величины (${}_3S_{\text{поступ}} - {}_2S_{\text{поступ}}$) вследствие того, что адсорбированные молекулы обладают малой энтропией колебания, перпендикулярного к поверхности.

При адсорбции этилена на меди и золоте и азота на железе образуются неподвижные слои. Во всех трех случаях энтропия адсорбции значительно больше величины (${}_3S_{\text{поступ}} - S_{\text{конфиг}}$), что указывает на потерю всех как поступательных, так и вращательных степеней свободы.

Энтропия водяных паров при 630°K равна 51,3 е. э., так что энтропия воды, адсорбированной на ZnO , составляет 13,5 е. э. В данном случае, по-видимому, образуется поверхностная гидроокись; Кембол [1] подсчитал, что на колебательную энтропию этой гидроокиси приходится 1,3 е. э., на вращательную энтропию 3,8 е. э. и на конфигурационную энтропию 5,4 е. э. Сумма этих трех энтропий 10,5 е. э. в пределах ошибки расчета совпадает с опытной энтропией, а поэтому можно сделать вывод, что адсорбированная вода не имеет никакой поступательной энтропии и, следовательно, неподвижна.

В случае адсорбции окиси углерода и водорода на вольфраме опытные значения энтропий адсорбции являются промежуточными между значениями, предполагаемыми для подвижных и неподвижных слоев. Для окиси углерода на вольфраме опытная энтропия лежит ближе к значению для подвижной адсорбции, но в плоскости поверхности может произойти частичная потеря поступательных степеней свободы. Для водорода на вольфраме теоретические значения энтропий (${}_3S_{\text{поступ}} - {}_2S_{\text{поступ}}$) и (${}_3S_{\text{поступ}} - S_{\text{конфиг}}$) весьма близки друг к другу, а возможная ошибка при определении энтропии довольно велика. Отсюда для этой системы нельзя сделать никакого вполне определенного вывода; однако в следующем разделе доказываем, что слой, вероятно, является подвижным.

Форма кривых зависимости теплоты адсорбции на металлах от заполнения

Дифференциальные теплоты хемосорбции на металлах убывают обычно с ростом заполнения поверхности, вероятно, по мере того, как в процессе адсорбции в кристалле заполняются все более высокие энергетические уровни.

Однако в некоторых случаях, особенно при адсорбции на пленках металлов, q с ростом θ , по-видимому, остается

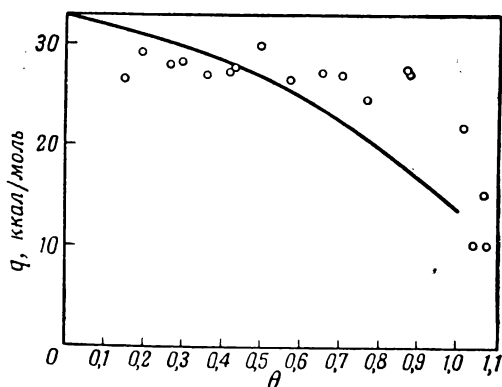


Рис. 73. Кривые зависимости q от θ при адсорбции водорода на железных пленках при -183° (кружки) и 23° (кривая).

постоянной. Это постоянство в основном обнаруживается только при высоких значениях теплот адсорбции или при очень низких температурах, т. е. в условиях, когда можно ожидать образования неподвижных адсорбированных слоев.

При адсорбции водорода на пленках железа форма кривой зависимости q от θ зависит от температуры, при которой производятся измерения [14]. При 23° теплота во всем интервале θ монотонно падает от начальной величины 32 ккал/моль; при -183° теплота остается постоянной и равна 27 ккал/моль до тех пор, пока слой не заполнится почти целиком, после чего резко падает до очень низких значений (см. рис. 73).

Подобные же, хотя и менее четкие результаты получены Биби и Стивенсом [15] при изучении хемосорбции окиси

углерода на порошках железа. Как видно на рис. 74, при 0 и -78° q от начального высокого значения падает быстро, но при -183° она падает гораздо медленнее и притом от более низкого начального значения, чем при 0 и -78° .

Результаты, полученные на железных пленках, интерпретированы Биком следующим образом [14]. Поскольку

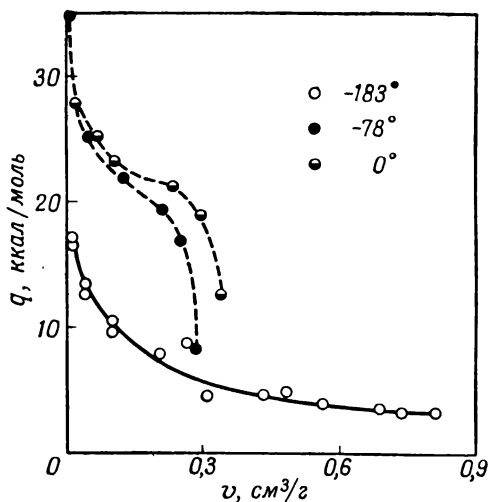


Рис. 74. Кривые зависимости q от θ для адсорбции окиси углерода на порошках железа.

пленки железа обладают значительными величинами внутренней поверхности, доступной только при относительно медленной диффузии газа, вводимые и быстро адсорбируемые малые количества газа приводят сначала к плотному заполнению той малой части поверхности, с которой в первую очередь соприкасается газ. В случае неподвижного слоя миграции адсорбированных молекул и равномерного распределения газа по всей пленке не происходит, при этом теплота адсорбции является не истинной дифференциальной, а интегральной теплотой, имеющей среднее значение для всех заполнений между $\theta = 0$ и $\theta = 1$. При добавлении

следующих порций газа ближайшие наиболее доступные части поверхности заполняются полностью и снова выделяется интегральная теплота адсорбции. Поэтому для неподвижных слоев q , по-видимому, не зависит от θ .

В случае же подвижного слоя адсорбированные молекулы, хотя первоначально и образуют плотный локализованный слой, но быстро и равномерно распределяются по пленке. В этом случае регистрируется истинная дифференциальная теплота и введение последующих порций газа приводит обычно к понижению теплоты адсорбции, соответствующему все более высоким значениям θ .

Эти соображения показывают, что водород на железе подвижен при комнатной температуре, но неподвижен при -183° . Другим подтверждением этого вывода служит то, что обе кривые зависимости q от θ пересекаются, как и следовало ожидать, при $\theta \simeq 0,5$. Слои окиси углерода на железных порошках, возможно, подвижны при 0 и -78° , но неподвижны при -183° .

О подвижности слоев на пленках можно судить по тому, падает ли q с ростом θ или остается постоянной. Однако правильность такой проверки связана со скоростью хемосорбции, которая должна быть достаточно быстрой, чтобы превысить скорость диффузии газа к внутренним поверхностям. В противном случае можно получить равномерное распределение газа по всей пленке и обнаружить падение теплоты даже в случае неподвижного адсорбированного слоя. Таким примером служит адсорбция азота в виде атомов на железе [14]. На сублимированных пленках при комнатных температурах теплота адсорбции постепенно падает с ростом заполнения от 40 000 до 16 000 кал/моль, что указывает на подвижность слоя. Однако вычисления энтропии, приведенные в предыдущем разделе, убедительно доказывали неподвижность азотных слоев на железе даже при 450° . В действительности падение теплоты соответствует активированной адсорбции и при 23° столь медленной адсорбции, что при этом происходит равномерное распределение газа по всей пленке.

В табл. 45 и 46 быстрая неактивированная хемосорбция на металлических пленках подразделена на подвижную и неподвижную в соответствии с тем, падает ли q с ростом θ или остается постоянной.

Таблица 45

НЕПОДВИЖНЫЕ СЛОИ (q ПОСТОЯННА)

Система	Температура, °C	Теплота адсорбции, кал/моль	Литература
O ₂ на Ni	23	120 000	Бик [14]
O ₂ на Fe	23	75 000	Томпкинс [16]
N ₂ на W	23	95 000	Бик [14]
H ₂ на Fe	—183	27 000	" [14]
CO на Ni	23	35 000	" [14]
CO на Fe ($\theta < 0,2$)	23	32 000	Томпкинс [16]

Большинство этих данных не является неожиданным. Слои азота на вольфраме и кислорода на никеле и железе при комнатной температуре неподвижны вследствие очень высоких величин теплот адсорбции, а водород на железе неподвижен при -183° из-за очень низкой температуры. Адсорбция водорода на никеле при -195° и молекулярная адсорбция азота на железе при -195° , однако, достаточно слабы и приводят к подвижным слоям.

Несколько удивляет подвижность слоев водорода и этилена при комнатных температурах. Для водорода энергия поверхностной связи МН, а именно сумма половины начальной теплоты хемосорбции и половины теплоты диссоциации водорода, лежит для различных металлов в пределах 65 000—74 000 кал/г-атом; для того чтобы могли образоваться неподвижные слои, эта энергия должна быть достаточно высокой (исключая область высоких температур). Энергия связи цезия, адсорбированного на вольфраме, составляет 63 000 кал/г-атом, и слой цезия обладает лишь незначительной подвижностью даже при 500° [6], тогда как окись углерода на никеле с энергией связи 35 000 кал/моль неподвижна уже при комнатных температурах. Неожиданной по тем же причинам является также подвижность слоев этилена при комнатных температурах.

Представляет интерес и адсорбция окиси углерода на пленках железа, поскольку при комнатных температурах величина q , по-видимому, остается постоянной вплоть до $\theta = 0,2$ и только затем начинает падать. Это явление может указывать на переход при $\theta > 0,2$ от неподвижности

к подвижности слоя, но работа Биби и Стивенса [15] заставляет сделать вывод, что на порошках железа неподвижные слои окиси углерода образуются только при температурах ниже -78° .

Таблица 46

ПОДВИЖНЫЕ СЛОИ (q ПАДАЕТ)

Система	Температура, °C	Начальная теплота, кал/г-моль	Литература
H ₂ на Ni, Fe, Ta, W, Pd	23	45 000—27 000	Бик [17]
H ₂ на Ni	-195	30 000	" [14]
C ₂ H ₄ на Ni, Fe, Ta, W, Rh, Cr	23	137 000—50 000	" [17]
N ₂ на Fe	-195	10 000	" [14]
CO на Fe ($\theta > 0,2$)	23	32 000	Томпкинс [16]

ЛИТЕРАТУРА

1. Кембол Ч., Катализ. Вопросы теории и методы исследования, Издатинлит, 1955, стр. 256.
2. Benjamin M., Jenkins R. O., Proc. Roy. Soc., **A176**, 262 (1940).
3. Benjamin M., Jenkins R. O., Proc. Roy. Soc., **A180**, 225 (1942).
4. Becker J. A., Hartman C. D., J. Phys. Chem., **57**, 153 (1953).
5. Brattain W. H., Becker J. A., Phys. Rev., **43**, 428 (1933).
6. Taylor J. B., Langmuir I., Phys. Rev., **44**, 423 (1933).
7. Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **A150**, 58 (1935).
8. Bosworth R. C. L., Proc. Roy. Soc., **A154**, 112 (1936).
9. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A218**, 566 (1953).
10. Rideal E. K., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A205**, 409 (1951).
11. Emmett P. H., Brunauer S., J. Amer. Chem. Soc., **56**, 35 (1934).
12. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A206**, 39 (1951).
13. Taylor H. S., Sickman D. V., J. Amer. Chem. Soc., **54**, 602 (1932).
14. Бик О., Катализ. Вопросы теории и методы исследования, Издатинлит, 1955, стр. 198.
15. Beebe R. A., Stevens N. P., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2134 (1940).
16. Tompkins F. C., частное сообщение.
17. Beeck O., Disc. Faraday Soc., **8**, 118 (1950).

СПЕЦИФИЧНОСТЬ КАТАЛИЗА

На скорость поверхностной реакции влияют различные факторы, однако для проявления высокой каталитической активности необходима слабая, но тем не менее быстрая хемосорбция реагирующих веществ. При очень прочной хемосорбции образующийся поверхностный слой оказывается инертным и лишь с трудом может реагировать. При медленной хемосорбции скорость реакции соответственно замедляется.

Во многих случаях хемосорбция протекает неактивированно, и тогда для высокой активности требуется в основном слабая хемосорбция. В случае активированной хемосорбции условие низкой величины теплоты адсорбции может противоречить условию низкой энергии активации, поскольку обычно быстро адсорбирующие твердые вещества адсорбируют прочно, а слабо адсорбирующие — медленно. Более важным является, вероятно, условие низкой теплоты адсорбции.

Изменения активности катализаторов удобно разделить на два вида. К первому виду относятся изменения активности катализаторов различного химического строения, а ко второму — изменения активности катализаторов подобного химического строения.

ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Изменение активности катализаторов различного химического строения часто можно поставить в зависимость от различий в их обычных адсорбционных свойствах. В этом направлении можно сопоставить активности металлов и окислов.

Чтобы катализатор обладал высокой активностью в реакциях окисления, он должен хемосорбировать кислород быстро, но слабо. Металлы адсорбируют кислород быстро, но теплота адсорбции обычно чрезвычайно высока (выше $100\,000\text{ кал/моль}$ [1]), а поэтому слои кислорода на металлах инертны. Только два металла (платина и серебро) являются активными при каталитическом окислении [2, 3], и, вероятно, теплота хемосорбции кислорода на них необычайно низка. Хемосорбция кислорода на окислах протекает иногда медленнее, чем на металлах, но теплота адсорбции часто весьма мала. Поэтому окислы являются более активными окисляющими катализаторами; некоторыми из них, в частности пятиокисью ванадия [4], пользуются для этих целей в промышленности.

При дейтерообмене некоторые переходные металлы, такие, как никель [5], железо [6] и вольфрам [7], и по крайней мере одна окись, а именно окись хрома [5], активны при температурах столь низких, как -183° . Это показывает, что как на металлах, так и на окислах возможна хемосорбция водорода с высокой реакционной способностью. Однако при гидрировании и дегидрировании металлы обычно действуют гораздо активнее, чем окислы. Многие переходные металлы активны при гидрировании этилена при комнатных температурах и даже ниже [8], тогда как в случае с окислами [9] обычно требуются более высокие температуры: дегидрирование циклогексана протекает на наиболее активных металлах при 300° [10], а на окислах — лишь при температурах, близких к 500° [11]. Возможно, что для проведения хемосорбции углеводородов на окислах необходима более высокая энергия активации по сравнению с хемосорбцией на металлах, чем и обуславливается более низкая активность окислов.

При синтезе аммиака самое важное требование высокой активности, по-видимому, состоит в том, чтобы азот адсорбировался в виде атомов быстро, но слабо. Некоторые металлы адсорбируют азот в виде атомов быстро, но теплота адсорбции слишком высока, чтобы вслед за адсорбцией могло легко произойти образование аммиака. На железе адсорбция протекает медленнее, но теплота адсорбции в плотных слоях составляет лишь $16\,000\text{ кал/моль}$ [12], вследствие чего железо является хорошим катализатором синтеза аммиака.

На окислах для адсорбции азота в виде атомов необходима, по-видимому, чрезвычайно высокая энергия активации, в чем и заключается причина неактивности окислов.

Слабая и быстрая адсорбция воды и двуокиси углерода окислами в виде гидроокиси и карбоната придает им высокую каталитическую активность при дегидратации и декарбоксилировании. Металлы, по-видимому, не катализируют дегидратацию, возможно, потому, что на них сильно адсорбируется вода, диссоциирующая на кислород и водород; однако некоторые металлы катализируют реакцию декарбоксилирования [13].

ИЗМЕНЕНИЯ АКТИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИ ПОДОБНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

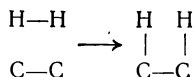
В 1921 г. Лэнгмюр [14] показал, что реакция у поверхности может быть замедлена, если вследствие слишком большого расстояния между атомами катализатора необходимая диссоциация, а затем и новая ассоциация реагирующих молекул не могут происходить. В данном случае действует геометрический фактор, или фактор постоянной решетки, который главным образом и влияет на скорость адсорбции и десорбции реагирующих веществ.

Кроме того, действуют факторы, влияющие в основном на теплоту адсорбции. Они связаны с электронной структурой катализатора и называются электронными факторами.

Геометрический фактор

Теоретическая основа

Наиболее важное теоретическое обоснование влияния геометрии поверхности катализатора было дано Шерманом и Эйрингом [15], которые рассчитали энергию активации хемосорбции водорода углем в виде функции расстояния между атомами углерода

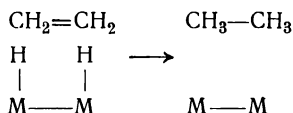


На рис. 36 (стр. 103) показано, что энергия сильно зависит от этого расстояния и кривая зависимости проходит

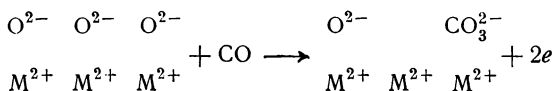
через минимум, когда расстояние между атомами $3,5 \text{ \AA}$. При больших расстояниях энергия возрастает, так как молекула, прежде чем произойдет адсорбция, должна подвергнуться диссоциации; при меньших расстояниях энергия снова возрастает вследствие проявления сил отталкивания, затрудняющих адсорбцию. Поэтому при промежуточных расстояниях энергия активации проходит через минимум.

В этой работе сделано также предположение, что на скорость десорбции двух радикалов в виде молекулы может влиять постоянная решетки.

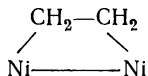
Энергия активации при взаимодействии молекулы газа с двумя адсорбированными радикалами может зависеть также от расстояния между последними. Примером может служить вытеснение водорода с металла при взаимодействии с этиленом



Величина энергии активации адсорбции окиси углерода на окисле в виде карбоната может также находиться в зависимости от расстояния между ионами кислорода



Если молекула адсорбируется на двух точках, постоянная решетки, вероятно, оказывает влияние только на теплоту адсорбции. Туиг и Ридил [16] рассматривали адсорбцию этилена никелем на двух точках:

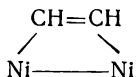


Хотя адсорбция этилена на основной части поверхности протекает иным путем, представленный поверхностный комплекс имеет, вероятно, важное значение как промежуточное состояние при каталитических превращениях этилена [17].

Приняв длину связи $\text{Ni}-\text{C}$ такой же, как в карбониле никеля ($1,82 \text{ \AA}$), и длину связи $\text{C}-\text{C}$ для нормальных

парафинов $1,54 \text{ \AA}$, находим валентный угол Ni—C—C , равный $105^\circ 4'$ для расстояния Ni—Ni $2,47 \text{ \AA}$, и $122^\circ 57'$ для расстояния Ni—Ni $3,50 \text{ \AA}$. Первый угол близок к тетраэдрическому углу ($109^\circ 28'$), и возникающее натяжение может уменьшиться за счет искривления молекулы, так что оси C—C и Ni—Ni наклонены одна относительно другой. Однако в случае межатомного расстояния $3,50 \text{ \AA}$ при адсорбции этилена возникает гораздо большее натяжение, причем при искривлении молекулы оно только увеличивается. Поэтому теплота адсорбции в случае межатомного расстояния $2,47 \text{ \AA}$ может быть несколько больше, чем в случае расстояния $3,50 \text{ \AA}$; поскольку низкая теплота хемосорбции содействует большой реакционной способности, межатомные расстояния $3,50 \text{ \AA}$ могут быть более активными при каталитических превращениях этилена, чем расстояния $2,47 \text{ \AA}$.

Подобные расчеты сделаны Херингтоном [18] для хемосорбции ацетиленов никелем на двух точках:



В этом случае идеальное расстояние между атомами никеля оказывается равным приблизительно $3,3 \text{ \AA}$.

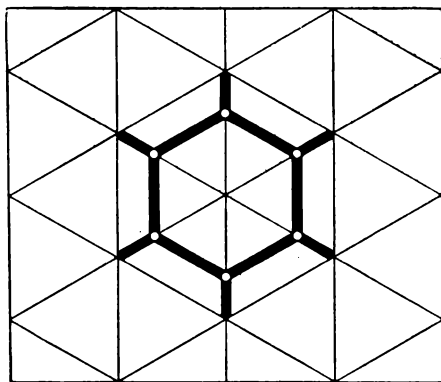
В результате теоретического изучения влияния постоянной решетки установлено, что различные кристаллические грани одного и того же металла из-за различных расстояний между атомами могут проявлять различную каталитическую активность. Например, плоскость никеля (111) характеризуется только расстоянием $2,47 \text{ \AA}$, тогда как плоскость (110) расстояниями $2,47$ и $3,50 \text{ \AA}$. Согласно Туигу и Ридилу, наивысшую активность при гидрировании этилена следует ожидать на плоскости (110); что это действительно так, будет показано в следующем разделе.

Экспериментальное подтверждение

Наиболее раннее детальное доказательство влияния геометрического фактора на катализ принадлежит Ба-

ландину [19], изучившему реакции для шестичленных колец на металлических поверхностях. В качестве модельных реакций были взяты реакции гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана, причем предполагалось, что при этих реакциях бензол лежит на поверхности плоско и адсорбируется с образованием шести связей металл — углерод (рис. 75).

Чтобы такая адсорбция могла осуществиться, кристаллическая грань должна была бы проявлять октаэдрическую



Р и с. 75. Хемосорбция бензола. Адсорбционные центры лежат на пересечении тонких линий.

симметрию с межатомными расстояниями, лежащими в строго определенных пределах. Только плоскости (111) гранецентрированной кубической и гексагональной плотных упаковок кристаллов обладают такой симметрией, причем Баландин утверждал, что каталитически активные металлы кристаллизуются в одной из этих двух модификаций и что постоянные их решетки лежат в определенных пределах. Оказалось, что среднее значение этих расстояний близко к значению, при котором валентный угол $M-C-C$ обычно равен тетраэдрическому.

В табл. 47 даны атомные радиусы некоторых металлов, в число которых входят и активные катализаторы дегидрирования. Медь и цинк обладают благоприятным геометрическим фактором, но не катализируют реакцию дегидриро-

вания из-за неблагоприятного электронного фактора, так как являются непременными металлами.

Таблица 47

СТРУКТУРА И АТОМНЫЕ РАДИУСЫ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ, Å

Объемноцентрированные кубические решетки		Гранецентрированные кубические решетки		Плотные гексагональные решетки	
металл	Å	металл	Å	металл	Å
Mo	1,48	Ce	1,82	Zr	1,61
Ta	1,36	Th	1,80	Mg	1,60
W	1,36	Pb	1,74	Cd	1,48
V	1,30	Ag	1,44	Ti	1,45
Fe	1,29	Au	1,44	Ru	1,38
Cr	1,24	Al	1,43	Os	1,36
Другие решетки		Pd	1,37	(Zn	1,33)
In	1,62	Pt	1,35	Be	1,14
Sn	1,40	Ir	1,35		
Mn	1,24	Rh	1,34		
		(Cu	1,28)		
		Co	1,26		
		Ni	1,24		

Отсутствие активности у металлов, обладающих объемно-центрированной кубической решеткой [20, 21], в частности, у порошков железа, подтверждено рядом исследователей. Однако Бик и Ричи [10] нашли, что сублимированные пленки железа весьма активны при гидрировании бензола, причем активность на единицу поверхности, или удельная активность, при комнатной температуре приближается к значению, равному половине значения активности на пленках никеля. Причина этих расхождений неясна. Можно было бы предположить, что причиной неактивности порошков является наличие в них загрязнений; однако для ряда реакций восстановления порошка железа оказалось достаточным для его активирования, поэтому маловероятно, что неактивность порошков объясняется загрязнениями.

Однако проявление железными пленками активности в рамках гипотезы Баландина необъяснимо. У многих метал-

лов активность, вероятно, отсутствует не вследствие неблагоприятной геометрии, а из-за неблагоприятного электронного фактора*. Серебро, кадмий, алюминий, свинец, индий и олово неактивны, вероятно, потому, что они являются непреходными металлами.

Таким образом, активность может проявиться у тех металлов, для которых геометрический фактор неблагоприятен, отсутствие же активности может быть обусловлено неблагоприятным электронным фактором; поэтому невозможно разделить металлы на активные и неактивные просто на основании геометрии поверхности. Тем не менее описанное ниже заставляет предполагать, что геометрия поверхности определяет по крайней мере скорость дегидрирования циклогексана, а именно в этой реакции неориентированные пленки платины проявляют большую удельную активность, чем ориентированные [10].

Неориентированные пленки готовили испарением в вакууме, а ориентированные — испарением при небольшом давлении неадсорбирующегося газа, обычно аргона. Ориентированные пленки платины представлены преимущественно плоскостями (110), а неориентированные пленки — в значительной степени другими плоскостями, в частности плоскостями (111). Если, согласно предположению Баландина, реакция легче всего протекает на плоскостях (111), удельная активность неориентированных пленок должна быть больше удельной активности ориентированных; и действительно, первые в 10 раз активнее вторых.

Однако ориентированные и неориентированные пленки никеля имеют одинаковую активность при гидрировании бензола [10] и, следовательно, геометрия поверхности в этой реакции играет незначительную роль. Возможно, что эти две реакции отличаются одна от другой тем, что хемосорбция циклогексана активирована, а хемосорбция бензола не активирована. Геометрия поверхности оказывает влияние на энергии активации хемосорбции, и если бы они входили в уравнение скорости, геометрический фактор действовал

* Трепнел отмечает только геометрическую сторону теории А. А. Баландина, не касаясь энергетической стороны, развитой более детально в ряде работ; см. обзор „Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности“, изд. АН СССР, 1955, стр. 461. — *Прим. ред.*

бы при дегидрировании циклогексана и не проявлялся бы при гидрировании бензола.

Различие в активности ориентированных и неориентированных пленок никеля проявляется также при гидрировании этилена, причем ориентированные пленки, представленные преимущественно плоскостями (110), в 5 раз активнее неориентированных [22]. Поскольку в плоскости (110) расстояния между атомами никеля равны $3,50\text{\AA}$, а в других плоскостях с низкими индексами таких расстояний нет, можно

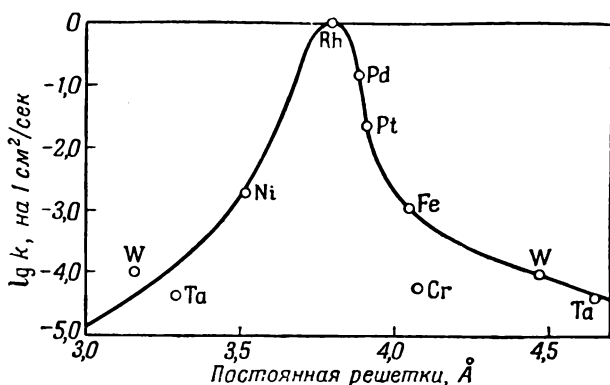


Рис. 76. Активность металлических пленок при гидрировании этилена.

предположить, что межатомные расстояния в $3,50\text{\AA}$ особенно активны при гидрировании; это согласуется с теоретически обоснованной гипотезой Туига и Ридила [16].

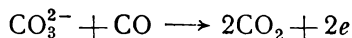
Указанное выше привело Бика [23] к попытке в чисто геометрических рамках классифицировать активность переходных металлов в отношении гидрирования этилена. В следующем разделе можно увидеть, что эта попытка была неудачна, так как предпринималась без учета электронных факторов; однако ее удобно обсудить именно здесь. На рис. 76 нанесены логарифмы удельной активности в реакции гидрирования этилена ряда пленок металлов при 0° в зависимости от их межатомных расстояний. В основном это расстояние равно длине ребра куба. Исключение составляют

железо и хром, где были выбраны меньшие расстояния; для вольфрама и тантала учтены оба расстояния.

За возможным исключением в отношении хрома, точки для различных металлов ложатся на плавную кривую; это заставляет предполагать, что каталитическая активность определяется постоянными решетки. Наиболее благоприятное расстояние $3,75\text{\AA}$ оказывается у родия.

Подобную зависимость можно было ожидать для гидрирования ацетилена. При комнатных температурах [24] железо и вольфрам не активны; палладий в 20 раз, а родий и платина в 10 раз активнее никеля. Эти результаты измерений сходны с данными, полученными для этилена, с той важной особенностью, что максимум активности смещается в сторону больших расстояний, а именно от родия к палладию; теоретически это предсказал Херингтон [18].

Выдвинуто доказательство, что геометрический фактор оказывает влияние при каталитическом окислении окиси углерода на окислах, а именно что реакция протекает достаточно легко, если расстояние металл — кислород лежит в пределах $1,75\text{—}1,84\text{\AA}$ [25]. Реакция проходит через взаимодействие молекулы окиси углерода, адсорбированной на ионе металла, с карбонат-ионом, образующимся при адсорбции молекулы окиси углерода на ионах кислорода [26]:



Можно ожидать, что в этом процессе энергия активации зависит от расстояния металл — кислород.

Электронные факторы при катализе металлами

Значение строения d-слоев

В предыдущих главах показано, что поверхностная связь между металлами и обычными газами, кроме кислорода, является ковалентной связью с *d*-слоями металлов, или в терминах более новой теории металлов с атомными *d*-орбитами; установлено также, что теплота адсорбции определяется вакансиями в этих орбитах [24].

Это заставляет предполагать, что каталитическая активность металлов в некоторых реакциях может определяться

структурой d -слоя; проверке этой гипотезы посвящен ряд исследований, в которых можно выделить работы с бинарными сплавами различного состава и чистыми металлами в качестве катализаторов.

В большинстве опытов первых работ пользовались сплавами типа твердого раствора переходных металлов и металлов группы 1В, особенно сплавами меди с никелем и палладия с золотом. Постоянная решетки этих сплавов мало изменяется с изменением состава, а поэтому различие в активности в зависимости от состава можно приписать только электронным факторам.

В обеих системах чистые переходные металлы содержат в d -слое на 1 атом металла около 0,6 вакансий, но при прибавлении металла группы 1В эти вакансии заполняются с передачей s -электронов от атомов металла группы 1В к d -слою [27]. Поэтому при содержании металла группы 1В в количестве 0—60 ат. % вакансии d -слоев в кристалле сохраняются, хотя и в линейно понижающейся степени с ростом содержания металла группы 1В. При 60 ат. % d -слой заполняется и остается заполненным при больших концентрациях.

В тех случаях, когда реагирующие вещества образуют ковалентные связи с d -слоем, наибольшей активности следовало бы ожидать при содержании металла группы 1В в пределах 0—60 ат. %, причем при 60% активность должна бы резко падать и продолжать оставаться низкой при больших концентрациях.

Такие свойства обнаружены Купером и Или [28] при конверсии орто-параводородов на нитях из сплавов палладия и золота. Результаты их работы, выраженные в виде графиков зависимости $\lg K$ от $1/T$, представлены на рис. 77. Для данной температуры в пределах 0—60 ат. % золота активность меняется мало, выше же 60 ат. % значение K очень резко падает. Для данной каталитической конверсии весьма существенно наличие вакансий в d -слое.

В других опытах активность обезгаженной палладиевой нити сопоставляли с активностью такой же нити, содержащей растворенный водород. Растворенный водород присутствует в палладии в виде протонов, причем электроны водорода передаются d -слою металла, и поэтому каталитическая активность должна бы уменьшаться. Оказалось, что это так

и происходит: в одном опыте при 0° активность нити при обработке водородом уменьшилась в 300 раз.

Подобные же результаты получили Дауден и Рейнольдс, применившие в качестве катализаторов с известной удельной поверхностью порошок или фольгу. Удельная активность сплавов меди с никелем при гидрировании этилена [29]

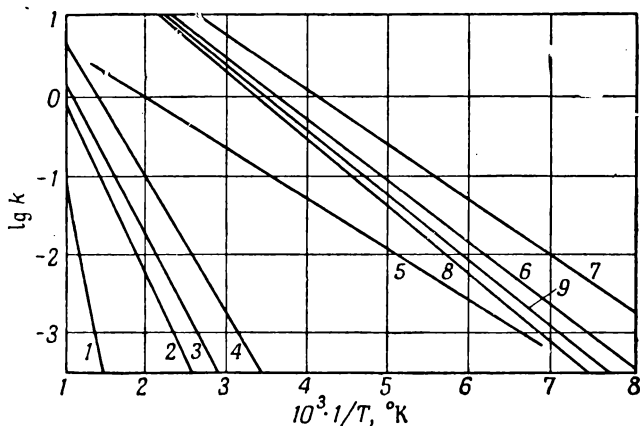


Рис. 77. Активность нитей из сплавов палладия и золота при конверсии параводорода.

1 — чистое золото; 2 — 10 ат. % Pd; 3 — 20 ат. % Pd; 4 — 30 ат. % Pd; 5 — 40 ат. % Pd; 6 — 55,2 ат. % Pd; 7 — 70 ат. % Pd; 8 — 90 ат. % Pd; 9 — чистый палладий.

и разложении муравьиной кислоты и метанола [13] резко падала, когда содержание меди превышало 60 ат. %.

Дальнейшее исследование проведено Швабом [30], пользовавшимся в большинстве опытов бинарными твердыми растворами различных металлов в серебре. Сплавы, содержащие переходные металлы — палладий и платину, — обладали несколько большей активностью при дегидрировании муравьиной кислоты, чем чистое серебро; сплавление серебра с медью или золотом вызывало небольшое изменение, а сплавление с металлами II, III и IV групп периодической системы элементов понижало активность, причем для металлов II группы — в меньшей степени, а для металлов IV группы — в большей степени. Эти данные снова подтверждают, что

активность связана с переходными металлами и что чем дальше катализатор удален от переходного металла, тем ниже его активность.

В гл. 6 показано, что начальные теплоты хемосорбции простых газов на переходных металлах растут с уменьшением d -характеристик металла, по Паулингу; это свидетельствует о большей возможности атомных d -орбит образовывать поверхностную связь. Поэтому каталитическую активность чистых переходных металлов можно оценить по d -характеристике, что и подтверждено опытными данными.

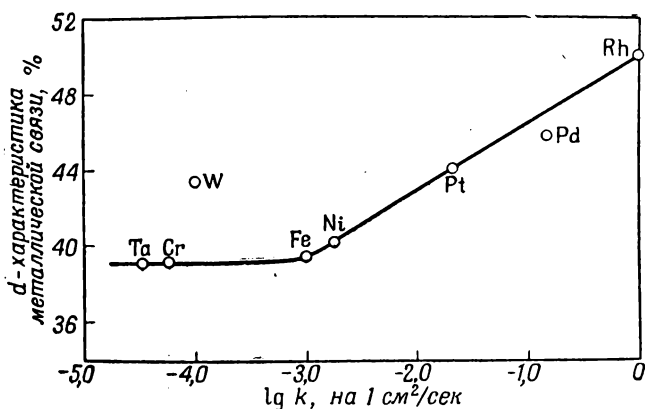


Рис. 78. Активность металлических пленок при гидрировании этилена.

На рис. 78 показано, что, если логарифмы удельных констант скорости гидрирования этилена при 0° для различных металлов нанести на график в зависимости от их d -характеристик, точки для всех металлов, с возможным исключением в отношении вольфрама, попадают на плавную кривую [24]. Каталитическая активность уменьшается с ростом d -характеристик, т. е. с уменьшением теплоты хемосорбции.

Это подтверждает, что каталитическая активность определяется d -характеристикой. Этот вывод находится в противоречии с более ранним выводом Бика [23] о том, что она определяется постоянной решетки. Обе гипотезы, по-видимому, одинаково удовлетворительно подтверждаются опытными данными. Причина кажущегося противоречия заклю-

чается в том, что постоянная решетки также определяется d -характеристикой [31] и, таким образом, прежний вывод Бика лишь подтверждает, что d -характеристика δ имеет также большое значение. Она связана с радиусом R_1 одинарной связи атомов в кристалле металла и с числом внешних электронов z в нейтральном атоме. Для металлов первого переходного периода это соотношение имеет следующий вид:

$$R_1 = 1,825 - 0,043 z - (1,600 - 0,100 z)\delta; \quad (9.1)$$

подобные же уравнения справедливы и для других переходных периодов. Поскольку константы, содержащие z , малы, δ в значительной степени определяет величину R_1 .

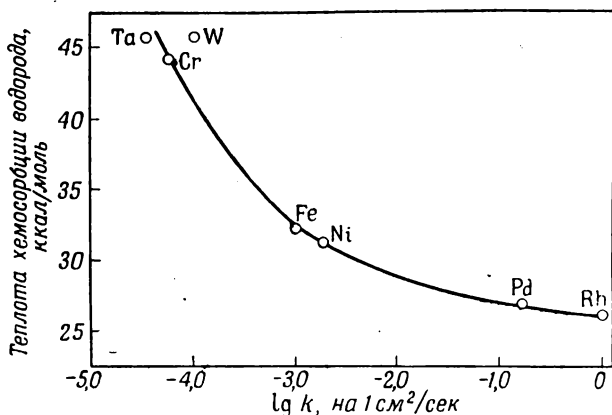


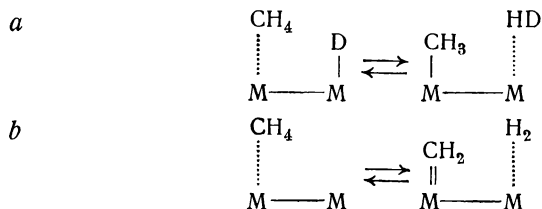
Рис. 79. Активность металлических пленок при гидрировании этилена.

Однако существует некоторое различие в действии геометрических и электронных факторов. В случае гидрирования этилена наиболее важен, вероятно, электронный фактор, поскольку скорости гидрирования имеют ту же последовательность, что и теплоты хемосорбции водорода (рис. 79).

Теплота этой хемосорбции определяется только электронными факторами и вряд ли на нее влияет постоянная решетки. Иными словами, гидрирование этилена на родии протекает наиболее легко, вероятно, не в связи с тем, что родий имеет самое благоприятное межатомное расстояние

(3,75 Å), а вследствие того, что большая d -характеристика его способствует слабой адсорбции газов.

Кемболом [32] получены удельные активности ряда пленок металла при обмене дейтерия с метаном. При обмене действует два механизма; одним объясняется образование CH_3D , а другим — образование CH_2D_2 , CHD_3 и CD_4 . Оба механизма можно представить в виде следующих уравнений:



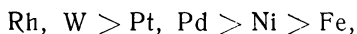
Сплошные линии относятся к хемосорбции, а пунктирные — к физической адсорбции.

Из данных Кембола (см. в работе [32] табл. III) можно рассчитать скорости обеих этих реакций при температуре 200°. Эти данные представлены в табл. 48 и выражены в виде числа молекул, обменивающихся на единицу поверхности пленки за 1 сек.

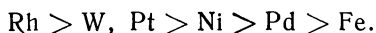
Таблица 48
ОБМЕН МЕТАНА И ДЕЙТЕРИЯ ПРИ 200°

Металл	$\lg R_a$	$\lg R_b$
Ni	13,0	13,8
Pd	14,5	12,9
Pt	14,7	14,6
Rh	15,2	16,2
W	15,2	14,8

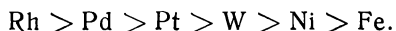
Найдено, что пленки железа в этих реакциях при 425° совсем не активны. Возможная четырехкратная ошибка при измерении удельных скоростей возникает вследствие неопределенности величины поверхности пленок при температуре катализа. Поэтому для случая образования CH_3D можно написать следующий порядок активностей:



а для другой реакции:



Если бы фактором, определяющим каталитическую активность, была величина теплоты хемосорбции метана и большая активность была обусловлена низкой теплотой и, следовательно, большой *d*-характеристикой, то ряд активностей был бы таким:



Для обеих реакций можно обнаружить много общего между этими рядами. В обоих случаях родий обладает экстремальной активностью, относительные активности родия, платины, никеля и железа следуют ряду *d*-характеристик. Резкое расхождение наблюдается в случаях высокой активности вольфрама для обеих реакций и низкой активности палладия для второй реакции. Нет никакого удовлетворительного объяснения этим фактам. Кембол показал, что высокая активность вольфрама обусловлена тем, что энергия активации хемосорбции метана гораздо ниже на вольфраме, чем на других металлах, однако если бы эта энергия активации оказывала влияние на каталитическую активность и малая *d*-характеристика приводила к низкой энергии активации, то никель и железо должны были бы приближаться по активности к вольфраму, чего в действительности не наблюдается. Равным образом нельзя приписать такое исключительное поведение вольфрама и палладия геометрическому фактору.

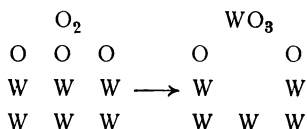
Влияние работы выхода

В гл. 6 показано, что в случае наличия ионных слоев работа выхода влияет на теплоту адсорбции. Теплота адсорбции при образовании в процессе хемосорбции положительных ионов с ростом работы выхода растет, а при образовании отрицательных ионов — убывает.

В случае ионных слоев работа выхода может оказывать влияние на каталитическую активность; поскольку величины работы выхода активных металлов достигают 30 000 кал и более, это влияние может быть значительным.

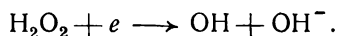
Первая попытка выявить роль работы выхода в поверхностной реакции принадлежит Вансброу-Джонсу и Ридилу [33],

которые изучали окисление никеля, платины, вольфрама и углерода при температурах, более высоких, чем температура испарения образующихся на поверхности окислов. При этом условии окисление металла протекает за счет воздействия кислорода из газовой фазы на хемосорбированный слой



Величина теплоты хемосорбции, очевидно, могла влиять на скорость этого процесса, а поскольку связь металл — кислород имеет в значительной степени ионный характер, она могла влиять и на работу выхода. Вансброу-Джонс и Ридил пытались показать, что величина разности работы выхода и энергии активации окисления не зависит от природы поверхности; если бы теплота хемосорбции входила в энергию активации, этого нельзя было бы ожидать. Вывод является несколько ненадежным, так как теперь установлено, что величины работы выхода, имевшиеся в то время, когда Вансброу-Джонс и Ридил проводили свое исследование, отличаются от истинных величин.

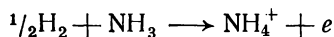
Недавно сделаны еще две попытки выявить значение работы выхода при каталитических реакциях. Дауден и Рейнольдс [13] изучали разложение H_2O_2 в растворах у поверхностей медноникелевых сплавов различного состава. Согласно Габеру и Вейсу [34], реакция включает медленную начальную диссоциацию молекулы H_2O_2 на гидроксильный радикал и ион гидроксила с передачей электрона катализатора раствору по уравнению



Реакция сопровождается последующим быстрым процессом. Медленный процесс состоит в образовании отрицательного иона, причем его скорость должна уменьшаться с ростом работы выхода. Работа выхода для меди составляет около 4,1 эв, а для никеля 5,0 эв; сплавы должны иметь промежуточные величины. Поэтому медь должна быть более активным катализатором, а сплавление ее с никелем должно понижать активность. Это подтверждено

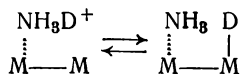
опытом: при 60° удельная активность фольги, содержащей 30 ат. % никеля, составляет около одной шестой активности чистой меди. Эти данные можно противопоставить данным, полученным в случае реакции в ковалентно связанных слоях на той же самой фольге, когда наибольшей активностью обладает никель, а сплавление его с медью за счет заполнения *d*-слоя понижает активность.

Недавно Кембол [35] определил скорость обмена аммиака с дейтерием на поверхностях различных металлических пленок. Механизм реакции неясен, но энергетически возможно образование на поверхности ионов аммония. Так, теплота реакции



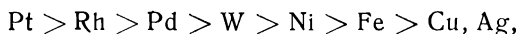
составляет 154 ккал/моль, а притяжение между адсорбированным ионом аммония и точкой на поверхности, соответствующей его зеркальному изображению, составляет 55 ккал/моль. Считая, что работа выхода с поверхности больше 100 ккал/моль, как это было в случае с металлами у Кембола, адсорбция аммиака в виде ионов аммония является экзотермической и, следовательно, термодинамически допустимой.

Обмен мог бы происходить за счет образования и диссоциации ионов аммония с передачей электронов к металлу и от металла, и в этом случае величина работы выхода влияла бы на скорость процесса:



Найдено, что изменение скорости в зависимости от природы металла связано исключительно с кажущейся энергией активации; поскольку соответствия между этой энергией и постоянной решетки не было обнаружено, Кембол предложил сопоставить эту энергию с величиной работы выхода. На рис. 80 показано, что энергия активации, как обычно, понижается с ростом работы выхода. Из двух металлов, точки для которых не ложатся на прямую, значение работы выхода может быть ошибочным для родия, но маловероятно, чтобы оно было ошибочно и для вольфрама.

Эти данные показывают, что каталитическая активность определяется работой выхода, но возможна и иная интерпретация. Порядок активностей соответствует ряду:



который совпадает с последовательностью *d*-характеристик, за исключением платины. Так как платина из всех используемых переходных металлов обладает решеткой с наибольшим параметром, то это может быть обусловлено влиянием постоянной решетки.

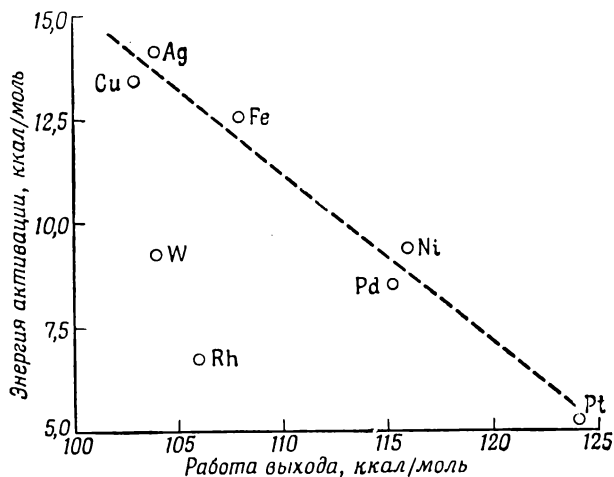


Рис. 80. Связь между энергией активации и работой выхода металлов при дейтерообмене с аммиаком.

При хемосорбции газов ионы обычно не образуются, а поэтому работа выхода часто не имеет решающего значения для активности. Кроме того, трудно с уверенностью установить соответствие между каталитической активностью и работой выхода, так как интерес представляет работа выхода с поверхности в условиях катализа, когда поверхность в значительной степени покрыта газом. Величины работы выхода покрытых адсорбированным слоем поверхностей часто отличаются на 35 000 кал и более от работы выхода

для чистых поверхностей, и, следовательно, относительный порядок для работ выхода с чистых и покрытых поверхностей различных металлов не может быть одним и тем же. Например, для чистых поверхностей $\chi_w < \chi_{Ni} < \chi_{Pt}$, но для поверхностей, покрытых водородом, $\chi_{wH} > \chi_{NiH} > \chi_{PtH}$.

Электронные факторы при катализе окислами

Электронные факторы, действующие при катализе окислами, в настоящее время не очень понятны, но Дел, Стоун и Тилей [36] недавно рассмотрели фактор, который действует в ряде реакций, протекающих с участием кислорода.

Активности различных окислов при разложении N_2O представлены в табл. 49 с указанием температуры, при которой катализ впервые наблюдается.

Таблица 49

АКТИВНОСТЬ ОКИСЛОВ В РАЗЛОЖЕНИИ N_2O

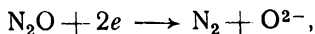
Температура, °C	По данным		
	Шваба и сотрудников	Шмида и Келлера	Деля, Стоуна и Тилей
200		CoO	
250		CuO	Cu ₂ O
300	CuO	NiO	
350			
400		MgO	CuO
450	MgO	CeO ₂	
500		CaO	
550	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
600	ZnO	ZnO	ZnO
	CdO		Cr ₂ O ₃
650	TiO ₂		
	Cr ₂ O ₃		
700	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	

Минимальные температуры для активности у различных исследователей несколько отличаются, но в общем это колебание недостаточно мало, чтобы его можно было приписать различиям в скорости потока реагирующих веществ и удель-

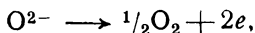
ной поверхности катализаторов. Единственное серьезное расхождение состоит в том, что Шмид и Келлер, а также Шваб получили окись меди, которая значительно активней, чем окись меди Дела, Стоуна и Тилея. Расхождение может быть обусловлено тем, что окисел, использованный первыми авторами, обладал повышенной активностью вследствие присутствия небольших количеств закиси меди.

Наиболее активные окислы CoO , Cu_2O и NiO , каталитическое действие которых начинается ниже 400° , все являются полупроводниками с положительными вакансиями, т. е. их проводимость возникает из-за недостатков ионов металла. Из ряда окислов, активных между 400 и 550° , MgO , CeO_2 и CaO в условиях опыта являются изоляторами, а CuO — собственным полупроводником. Наименее активные окислы ZnO , As_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 и Cr_2O_3 являются полупроводниками с отрицательными вакансиями, исключение, возможно, составляет Cr_2O_3 , который может быть и собственным полупроводником. Таким образом, наблюдается соответствие между активностью и типом полупроводника.

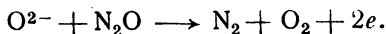
Механизм реакций [37] представляется следующим начальным процессом:



за которым следует либо



либо



Таким образом, вначале происходит адсорбция в виде ионов окисла, а затем десорбция в виде кислорода; оба процесса очень похожи на процессы, сопровождающие адсорбцию и десорбцию чистого кислорода. Поэтому катализатор, обладающий высокой активностью, должен адсорбировать и десорбировать кислород быстро, и в соответствии с этим один и тот же фактор проводимости, по-видимому, определяет скорости обоих этих процессов. Так, известно, что полупроводники с положительными вакансиями Cu_2O и NiO легко адсорбируют кислород при комнатных температурах и десорбируют его при температурах ниже 200° ; MgO , являющийся изолятором, проявляет обмен кислорода решетки

с тяжелым кислородом в газовой фазе только выше 400°; полупроводники же с отрицательными вакансиями исключительно инертны в отношении адсорбции кислорода даже при очень высоких температурах. Отсюда следует, что фактор проводимости может действовать в любой реакции, где самым важным требованием является быстрая и слабая хемосорбция кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A152**, 445 (1935).
2. Bodenstein M., Fink C. G., Z. physik. Chem., **60**, 1 (1907).
3. Twigg G. H., Proc. Roy. Soc., **A188**, 92 (1946).
4. Sanseman C. E., Nelson O. A., Ind. Eng. Chem., **15**, 521 (1923).
5. Gould A. J., Bleakney W., Taylor H. S., J. Chem. Phys., **2**, 362 (1934).
6. Kummer J. T., Emmett P. H., J. Phys. Chem., **56**, 258 (1952).
7. Eley D. D., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A178**, 429 (1941).
8. Twigg G. H., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A171**, 55 (1939).
9. Woodman J. F., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1393 (1940).
10. Beeck O., Ritchie A. W., Disc. Faraday Soc., **8**, 159 (1950).
11. Herington E. F. G., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A190**, 289, 309 (1947).
12. Бик О., Катализ. Вопросы теории и методы исследования, Издатинлит, 1955, стр. 198.
13. Dowden D. A., Reynolds P., Disc. Faraday Soc., **8**, 184 (1950).
14. Langmuir I., Trans. Faraday Soc., **17**, 621 (1922).
15. Sherman A., Eyring H., J. Amer. Chem. Soc., **54**, 2661 (1932).
16. Twigg G. H., Rideal E. K., Trans. Faraday Soc., **36**, 533 (1940).
17. Laidler K. J., Wall M. C., Markham M. C., J. Chem. Phys., **20**, 1331 (1952).
18. Herington E. F. G., Trans. Faraday Soc., **37**, 361 (1941).
19. Баландин А. А., Z. Physik. Chem., **B2**, 289 (1929).
20. Long J. H., Fraser J. C. W., Ott E., J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1101 (1934).
21. Emmett P. H., Skau N., J. Amer. Chem. Soc., **65**, 1029 (1943).
22. Beeck O., Smith A. E., Wheeler A., Proc. Roy. Soc., **A177**, 62 (1940).
23. Beeck O., Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945).
24. Beeck O., Disc. Faraday Soc., **8**, 118 (1950).
25. Pitzer E. C., Frazer J. C. W., J. Phys. Chem., **45**, 761 (1941).
26. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., Disc. Faraday Soc., **8**, 246 (1950).

-
27. Mott N. F., Jones H., The Theory of Metals and Alloys, London, Oxford University Press, 1940.
 28. Couper A., Eley D. D., Disc. Faraday Soc., 8, 172 (1950).
 29. Reynolds P., J. Chem. Soc., 1950, 265.
 30. Schwab G. M., Trans. Faraday Soc., 42, 639 (1943).
 31. Pauling L., Proc. Roy. Soc., A196, 343 (1949).
 32. Kemball C., Proc. Roy. Soc., A217, 376 (1953).
 33. Wansbrough-Jones O. H., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., A123, 202 (1929).
 34. Haber F., Weiss J., Proc. Roy. Soc., A147, 332 (1934).
 35. Kemball C., Proc. Roy. Soc., A214, 413 (1952).
 36. Dell R. M., Stone F. S., Tiley P. F., Trans. Faraday Soc., 49, 201 (1953).
 37. Wagner C., J. Chem. Phys., 18, 69 (1950).

Глава 10

МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Каталитическая реакция состоит из пяти отдельных процессов:

1. Диффузия реагирующих веществ к поверхности;
2. Адсорбция реагирующих веществ;
3. Реакция в адсорбированном слое;
4. Десорбция продуктов реакции;
5. Диффузия продуктов от поверхности.

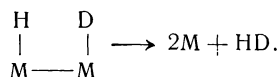
Самый медленный из этих процессов определяет общую скорость реакции. Однако реакторы обычно конструируют так, что диффузионные процессы протекают быстро, вследствие чего стадии 1 и 5 оказываются относительно несущественными. Но если катализатор обладает высокой пористостью, диффузия к внутренней поверхности и от нее может вызвать усложнение опытных результатов.

Стадия 4 также представляет второстепенный интерес; в одних случаях механизм десорбции имеет самостоятельное значение, в других же его нельзя отличить от механизма стадии 3, так как либо эти механизмы действительно идентичны, либо продукт реакции адсорбируется слабо и десорбируется в самом процессе его образования.

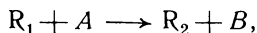
Следовательно, наиболее важными при рассмотрении механизмов каталитических реакций являются стадии 2 и особенно стадия 3. Механизмы адсорбции на незанятых поверхностях обычно те же, что и в стадии 2 соответствующей каталитической реакции. Однако это бывает не всегда; иногда механизм адсорбции при катализе на поверхности, в значительной степени покрытой газом, отличается от механизма адсорбции на незанятой поверхности, а адсорбция, активная при катализе, может происходить на небольшой части поверхности по механизму, отличающемуся от механизма, действующего на большей части поверхности. Так, этилен адсорбируется

на незанятых металлических поверхностях с отщеплением водорода [1], но возможно, что на центре, занятом атомом водорода, он адсорбируется в виде этильного радикала [2], причем этот механизм может иметь большое значение при гидрировании этилена.

Стадия 3 — реакция в адсорбированном слое — может протекать по одному из двух основных механизмов. Первый из них, первоначально предложенный Лэнгмюром [3], заключается в том, что реакция протекает между двумя соседними хемосорбированными частицами. Так, в случае дейтерообмена [4] с образованием HD адсорбированные атомы водорода и дейтерия связываются следующим образом:

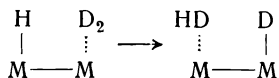


Однако в 1938 г. [5] получено экспериментальное доказательство настолько большой прочности поверхностных связей, образуемых при хемосорбции, что хемосорбированные слои могут десорбироваться только при температурах много выше комнатных. Многие каталитические реакции, включая и дейтерообмен, протекают при температурах ниже комнатных, что заставляет считать маловероятным механизм, предложенный Лэнгмюром. Поэтому Ридил [6, 7] предположил, что гораздо легче протекал бы механизм иного типа. Этот механизм характеризуется двумя особенностями. Во-первых, реакция идет между хемосорбированным атомом (или радикалом) и молекулой газа, которая либо непосредственно соударяется с атомом, либо физически адсорбируется сверху или в промежутках хемосорбированного слоя. Во-вторых, при взаимодействии между двумя частицами либо никакая химическая связь с поверхностью не разрывается, либо, если связь рвется, вместо нее образуется новая связь. Наиболее распространенный тип механизма, по Ридилу, выражается поэтому следующим уравнением:



где R_1 — хемосорбированный радикал, A — физически адсорбированная молекула реагирующего вещества, R_2 — новый хемосорбированный радикал, B — физически адсорбированная молекула продукта реакции.

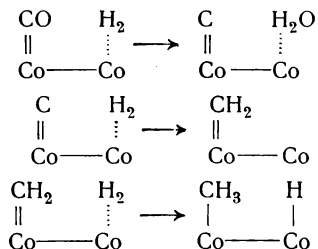
Так, механизм дейтерообмена, по Ридилу, можно написать так:



где сплошная линия относится к хемосорбции, а пунктирная — к физической адсорбции. Поскольку в общем балансе разрыва поверхностных химических связей не происходит, можно ожидать, что этот механизм осуществляется легче, чем механизм Лэнгмюра.

Ридил предложил и другие примеры механизмов реакции этого типа.

При синтезе парафинов с длинной цепью из окиси углерода и водорода по Фишеру—Тропшу на кобальтовых катализаторах большое значение имеет образование поверхностных метиленовых и метильных радикалов, которое может всецело протекать по ряду механизмов Ридила:



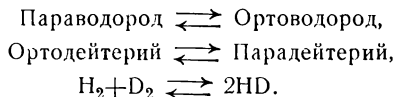
Позднейшая работа Ридила и Трепнела [8, 9] показала, что хемосорбция не всегда бывает такой прочной, как это считали раньше, и поэтому нельзя ожидать, чтобы всегда действовал именно механизм Ридила. Тем не менее в случае очень прочной адсорбции механизм Ридила оказывается более вероятным, чем механизм Лэнгмюра.

МЕХАНИЗМЫ НЕКОТОРЫХ ОТДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Конверсия орто-параводородов и дейтерообмен на металлах

В настоящее время достаточно хорошо изучен механизм только очень простых реакций. Простейшими реакциями являются различные типы конверсии водорода на

переходных металлах:



В каждом случае реакцию можно проследить по изменению теплопроводности газа при помощи манометра Пирани. При этом наблюдается приближение смеси реагирующих веществ и продуктов реакции к равновесию.

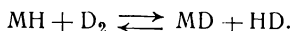
Конверсия типа орто \rightleftharpoons пара может ускоряться неоднородными магнитными полями, существующими вблизи пара- и диамагнитных поверхностей [10, 11]. Изменение ядерного спина в этом случае происходит без диссоциации молекулы водорода и, следовательно, этот механизм не может вызвать дейтерообмена, для которого необходима диссоциация. Этот механизм имеет относительно небольшое значение и в дальнейшем не рассматривается.

Большое значение имеет тип реакции, по которому происходит образование при хемосорбции атомов водорода. Этот механизм может действовать как при обмене, так и при конверсии орто \rightleftharpoons пара и дает для этих трех реакций примерно равные скорости. Этим путем может осуществляться катализ переходными металлами, причем для платины А. Фаркаш и Л. Фаркаш [12] получили соотношение скоростей: $u_1 : u_2 : u_3 = 1 : 0,54 : 0,67$, где u_1 и u_2 — скорости конверсии параводорода и ортоводорода, а u_3 — скорость дейтерообмена. Для железной же пленки [13] это соотношение составляет 5 : 2 : 1.

Оба механизма, предложенные для этих реакций, уже отмечены. Первоначальный механизм Бонгоффера и А. Фаркаша [4] типа механизма Лэнгмюра выражается для конверсии параводорода следующими уравнениями:



Таким образом, обратимая хемосорбция водорода благоприятствует конверсии орто \rightleftharpoons пара. Другой механизм [6] для обмена выражается уравнением



По первоначальному механизму, если он правилен, скорость реакции связана со скоростями адсорбции и десорбции

ции водорода, по второму же механизму такой взаимосвязи нет. Попытки решить, какой из этих механизмов является правильным, в значительной степени касались измерений и расчетов указанных скоростей.

Первым относящимся к этому вопросу исследованием была работа Робертса [5], который утверждал, что, хотя хемосорбция водорода чистыми вольфрамовыми нитями на всей поверхности происходит быстро и не требует энергии активации, десорбция происходит только при высоких температурах. Скорость десорбции изучалась по нагреванию открытой нити с откачкой при различных температурах за

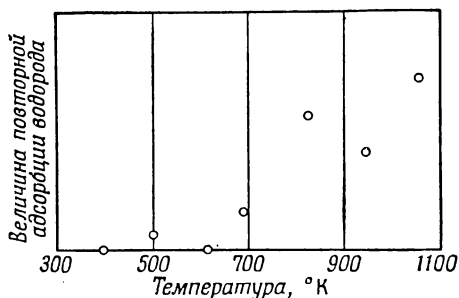


Рис. 81. Десорбция водорода с вольфрамовых нитей.

1 мин. и по измерению объема водорода, который мог вновь адсорбироваться. Результаты измерений (рис. 81) показывают, что десорбция начинается только выше 400° .

Конверсия параводорода и дейтерообмен протекают на вольфраме при -183° [14], а поскольку первоначальный механизм проявляется через десорбцию водорода, то он, по-видимому, вообще невозможен.

Тогда А. Фаркаш [15] предположил, что этот механизм может действовать на небольшом числе слабо адсорбирующих центров, которое слишком мало, чтобы этот механизм можно было обнаружить малочувствительным методом Робертса. Работа Или [14] показала, что весь хемосорбированный вольфрамовой пленкой водород быстро обменивается с газообразным дейтерием даже при температурах ниже комнатной, т. е. в обмене участвуют все поверхностные центры.

Таким образом, результаты его работы, по-видимому, противоречат концепции А. Фаркаша.

Однако позднее проведенное Трепнелом [9] исследование хемосорбции водорода на вольфрамовых пленках заставляет предположить, что механизм Бонгоффера — Фаркаша все же является правильным.

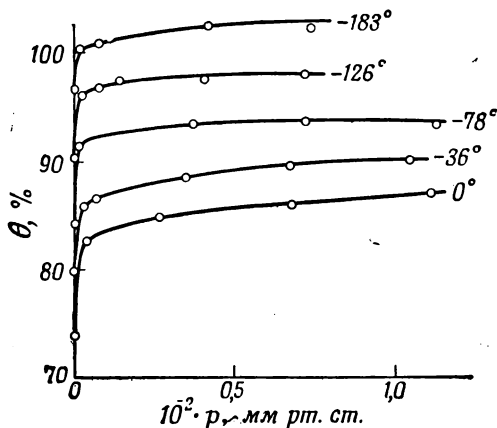


Рис. 82. Изотерма адсорбции водорода на вольфрамовых пленках.

В этой работе объемы адсорбированного водорода пересчитывались в доли поверхностных атомов, покрытых атомами водорода, путем измерения удельной поверхности пленки по хемосорбции кислорода. Обратимая адсорбция водорода, наблюдалась в пределах от 0 до -183° , о чем свидетельствуют изотермы, представленные на рис. 82. По этим изотермам можно сделать два вывода:

1. Изотермические теплоты обратимой адсорбции непрерывно падают с ростом адсорбированного количества от 15 200 кал/моль при покрытии на 80% до 3000 кал/моль при покрытии на 100%. Эти величины слишком велики для физической адсорбции, для которой максимально возможная теплота составляет 2000 кал/моль, а поэтому обратимая адсорбция является хемосорбцией.

2. При 0° и низких давлениях, т. е. в условиях, когда, по Робертсу, слой водорода должен быть заполнен, он в действительности заполнен только на 80%.

Хемосорбция водорода на вольфраме поэтому обратима даже при -183° и несобратима, как утверждал Робертс, только выше 400° . Результаты работы Робертса обусловлены, по-видимому, малой чувствительностью его методики. Величина θ очень медленно меняется с температурой (рис. 82), поэтому, вероятно, Робертс и не смог обнаружить десорбцию ниже 400° .

Обратимость хемосорбции водорода при низких температурах означает, что механизм Бонгоффера — Фаркаша может быть правильным. Конверсия и обмен в случае обратимой хемосорбции осуществляются в известной степени через этот механизм; остается только решить, обусловлена ли общая скорость реакции данным механизмом. Если не обусловлена, то большое значение приобретает механизм Ридила.

Можно рассчитать скорость конверсии по первому механизму. Прежде всего следует напомнить, что адсорбция является неактивированной и что слои водорода, за исключением очень низких температур, подвижны, а поэтому, как показано в гл. 4, скорость хемосорбции выражается следующим образом:

$$u = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k T}} (1 - \theta)^2 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (10.1)$$

где θ — доля заполнения поверхности, а σ — коэффициент конденсации.

Скорость конверсии параводорода, согласно механизму Бонгоффера — Фаркаша, равна разности скоростей адсорбции и десорбции параводорода. Таким образом,

$$R = \frac{\sigma p}{\sqrt{2\pi m k T}} (1 - \theta)^2 - u' \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (10.2)$$

где p — давление параводорода, а u' — скорость десорбции. Если при достижении равновесия между пара- и орторазновидностями давление параводорода p' , то

$$u' = \frac{\sigma p'}{\sqrt{2\pi m k T}} (1 - \theta)^2 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (10.3)$$

так как при этих условиях $R = 0$. Следовательно, подставляя значение u' в уравнение (10.2), получим

$$R = \frac{\sigma(p - p')}{\sqrt{2\pi m k T}} (1 - \theta)^2 \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (10.4)$$

Из этого уравнения можно вычислить R и сопоставить его с опытной величиной. Для σ используется величина, полученная Леннард-Джонсом и Девонширом [16], равная 0,3, а для θ — значения, взятые из рис. 82.

Энергии активации и порядки реакций можно также рассчитать по уравнению (10.4). Например, температурный коэффициент скорости при постоянном давлении между температурами T_1 и T_2 составляет

$$\frac{R_1}{R_2} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \cdot \frac{(1 - \theta_1)^2}{(1 - \theta_2)^2}; \quad (10.5)$$

отсюда можно получить энергию активации.

Таблица 50

КИНЕТИКА КОНВЕРСИИ ПАРАВОДОРОДА НА ВОЛЬФРАМЕ

Кинетика	Величина	
	опытная	вычисленная
Энергия активации, вычисленная из температурного коэффициента скорости, <i>кал/моль</i>	1950	1650
Порядок реакции при -100°	0,1—0,5	0,6
Абсолютная скорость при -100° и 1 мм рт. ст., <i>моль · см⁻² · сек⁻¹</i>	$1,78 \cdot 10^{18}$	$2,2 \cdot 10^{17}$

В табл. 50 кинетика конверсии, измеренная Или и Ридилом на вольфрамовой нити [17], сопоставлена с кинетикой, рассчитанной по уравнению (10.4).

Вычисленная и опытная кинетика хорошо совпадают; единственное существенное расхождение заключается в том, что вычисленная абсолютная скорость меньше опытной. Вероятно, это обусловлено небольшой ошибкой в величине θ . В условиях измерения абсолютной скорости θ оценена из изотермы адсорбции в 0,98. Незначительная ошибка в этой величине, очевидно, вызывает большую ошибку в члене уравнения $(1 - \theta)^2$, причем расчет совпал бы с опытом, если бы ошибка при вычислении θ была гораздо меньше 3%.

Расчеты заставляют предполагать, что механизм Бонгоффера — Фаркаша правилен; дальнейшее рассмотрение, показывая, что низкие порядки реакции, по-видимому, необъяснимы в рамках механизма Ридила, подтверждает этот вывод. Согласно механизму Ридила, скорость конверсии пропорцио-

нальна $\theta \cdot \theta^*$, где θ^* — доля поверхности, покрытой физически адсорбированным слоем. При -100° физически адсорбированные слои водорода должны быть сильно разбавленными, что и подтверждается кривыми, представленными на рис. 82. Они показывают, что даже при -183° , если второй слой и присутствует, то лишь в незначительной степени. Для разбавленных физически адсорбированных слоев можно написать, что θ^* пропорционально p . Поскольку при -100° θ растет примерно пропорционально $p^{0.02}$, порядок реакции, который следует ожидать по механизму Ридила, значительно больше единицы.

Вероятно, по крайней мере для трех других катализаторов, а именно для железа [18, 19], никеля [9] и окиси хрома [20], действует первый механизм, потому что на каждой из поверхностей этих металлов наблюдается обратимая хемосорбция водорода при температурах конверсии и обмена. Этот механизм, по-видимому, может оказаться общим.

Гидрирование этилена на металлах

Механизм каталитической конверсии параводорода может быть выяснен простым сравнением кинетики конверсии со скоростью хемосорбции водорода в условиях катализа. Гидрирование этилена является более сложной реакцией, а поэтому в целях выяснения ее механизма необходимо было поставить ряд опытов.

Результаты опытов

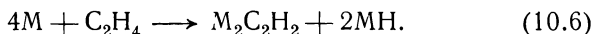
Важнейшими результатами опытов являются следующие:

1. Начальная теплота хемосорбции этилена на металлах значительно больше, чем теплота хемосорбции водорода [21]. Поэтому при гидрировании значительная часть поверхности, вероятно, покрыта этиленом, что подтверждается двумя результатами опытов.

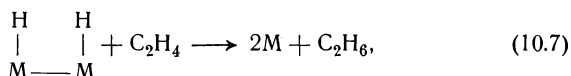
а) для ряда переходных металлов реакция имеет нулевой порядок по отношению к этилену и первый порядок по отношению к водороду [1].

б) хотя никель и является активным катализатором при дейтерообмене, но, если этилен гидрируется у поверхности никеля смесью водорода и дейтерия, никакого обмена не происходит [22].

2. В гл. 7 показано, что хемосорбция этилена на чистых поверхностях переходных металлов сопровождается отщеплением водорода [1, 23] по уравнению

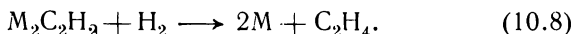


Образующийся хемосорбированный водород быстро реагирует с газообразным этиленом с образованием этана по уравнению



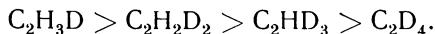
причем этот процесс отражает возможный механизм гидрирования.

Образующиеся в соответствии с уравнением (10.6) ацетиленовые комплексы медленно вытесняются газообразным водородом преимущественно в виде этилена:



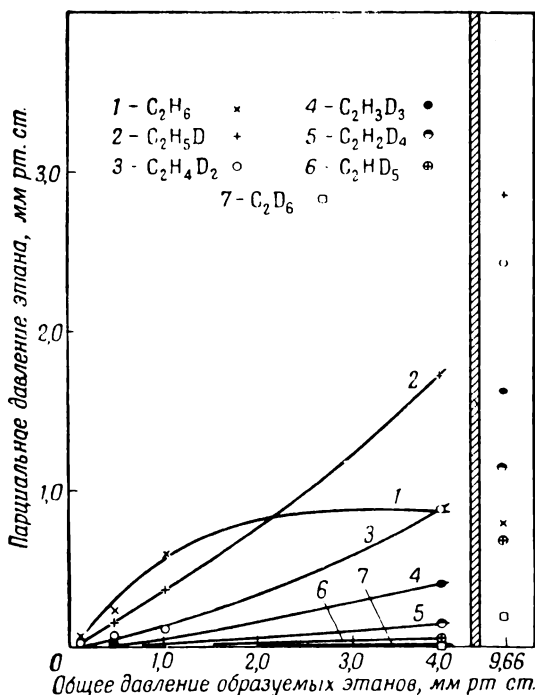
Поскольку процесс, описываемый уравнением (10.7), идет быстрее, чем процесс, описываемый уравнением (10.8), поверхность при гидрировании в значительной степени покрыта ацетиленовыми комплексами, образованными из этилена.

3. При гидрировании дейтерием часто образуются дейтероэтилены [22]. По этой реакции могут быть получены C_2H_3D , $C_2H_2D_2$, C_2HD_3 , C_2D_4 , но замещение каждого атома водорода на дейтерий идет во времени [24], поскольку вначале образуются относительные количества дейтероэтиленов в таком порядке:



Согласно Туигу и Ридилу [22], как обмен, так и гидрирование имеют нулевой порядок относительно этилена и первый порядок относительно дейтерия. В этом случае медленная стадия в обеих реакциях может включать одни и те же поверхностные радикалы. Однако Лейдлер и его сотрудники [2] сделали предположение, что порядок обмена по отношению к дейтерию может составлять 0,5, т. е. порядок, при котором медленная стадия в обмене включает радикалы, отличающиеся от радикалов, образующихся при гидрировании,

4. Если этилен гидрируется дейтерием, может происходить также и другая реакция, а именно перераспределение дейтерия между образующимися молекулами этана. Если это происходит, продуктом гидрирования является не просто



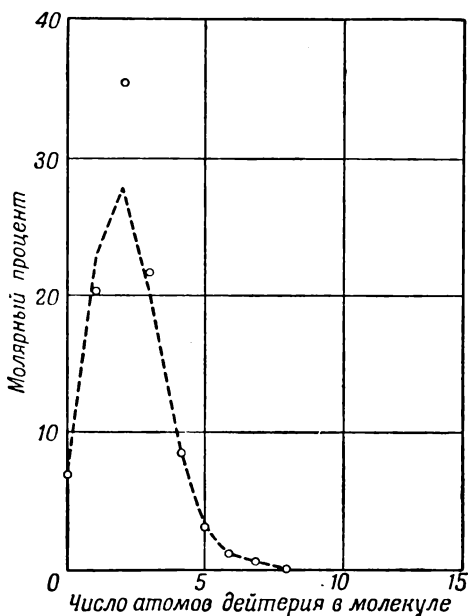
Р и с. 83. Перераспределение при гидрировании этилена дейтерием на никеле.

$C_2H_4D_2$, а смесь всех возможных дейтероэтанов до C_2D_6 . На рис. 83 показано перераспределение дейтерия на никеле [24].

Перераспределение может протекать при температурах, гораздо более низких, чем те, при которых этилен или этан обменивается с дейтерием. Следовательно, это самостоятельная реакция, а не просто повторный обмен.

Перераспределение между бутанами при гидрировании *цис*-бутена-2 дейтерием при -78° на никеле изучено Вагнером и сотрудниками [25], которые нашли, что перераспре-

деление дейтерия среди молекул бутана не совсем случайно. Если бы имелось случайное распределение, относительные количества бутанов C_4H_{10} , C_4H_9D , $C_4H_8D_2$ и т. д. выражались бы биномиальными членами, и, поскольку формула



Р и с. 84. Перераспределение при гидрировании *цис*-бутена-2 дейтерием на никеле при -78° .

(○) наблюдаемый молярный процент изотопов; --- рассчитанный молярный процент для случайного распределения среди 52 % бутанов.

общего продукта реакции $C_4H_8D_2$, относительные количества были бы следующими:

$$\text{для } C_4H_{10} \propto (0,8)^{10},$$

$$\text{для } C_4H_9D \propto 10(0,8)^9(0,2),$$

$$\text{для } C_4H_8D_2 \propto 45(0,8)^8(0,2)^2 \text{ и т. д.}$$

В действительности относительное количество $C_4H_8D_2$ больше, чем при случайном распределении, так что доля

этого продукта образуется непосредственно, а не через перераспределение. На рис. 84 пунктирная кривая показывает относительные количества различных бутанов, рассчитанные в предположении, что 92% продукта перераспределяется случайным образом. Все экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на кривую, за исключением, конечно, точки для $C_4H_8D_2$. Следовательно, в этом опыте 92% бутана перераспределяется полностью, а остающиеся 8% состоят из $C_4H_8D_2$, образовавшегося без перераспределения.

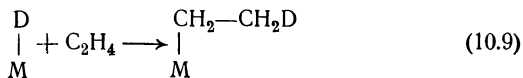
Опыты подобного рода проводились с различными олефинами и различными металлами [25], причем найдено, что степень перераспределения меняется от системы к системе. Для этилена и платины при -20° перераспределяется 30% этанов, а 70% состоит из непосредственно образовавшегося $C_2H_4D_2$; для изобутилена и никеля при -78° перераспределялось 5% бутанов, а не перераспределялось 95%.

Механизмы реакций

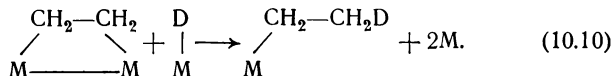
Механизмы, которые объясняют все или некоторые опытные данные, были предложены Хориути и Поляни [26], А. Фаркашем [27], Туингом и Ридилом [22], Биком [1], Вагнером и сотрудниками [25] и Лейдлером и сотрудниками [2]. Для каждой реакции гидрирования, обмена и перераспределения имеются различные механизмы, и в настоящее время нельзя решить, какой из них является правильным.

1. Важной стадией является образование этильного радикала, которое может происходить одним из трех способов.

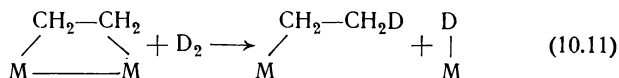
Реакция между адсорбированным атомом водорода и соударяющейся молекулой этилена:



Реакция между двумя адсорбированными частицами:

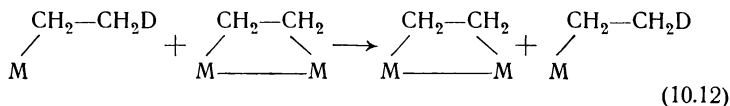


Реакция между адсорбированной молекулой этилена и удаляющейся молекулой водорода:

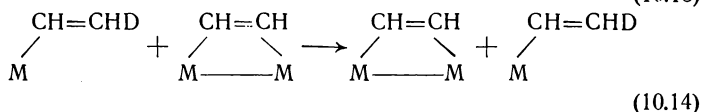
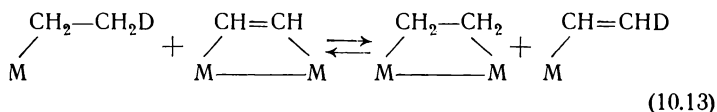


Уравнения (10.10) и (10.11) могут показаться маловероятными, потому что адсорбция этилена на основной части поверхности сопровождается отщеплением водорода и является процессом на четырех центрах. Однако небольшое число молекул этилена, если отсутствует группа из четырех центров, может адсорбироваться на двух центрах и, кроме того, как показано ниже, другими способами может образовываться радикал вида $\text{M}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{M}$.

2. Лейдлер и сотрудники [2] предположили, что перераспределение осуществляется по уравнению



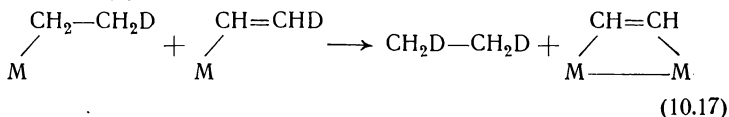
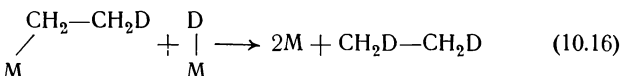
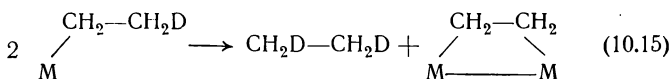
Концентрации этих соединений в адсорбированном слое, вероятно, очень незначительны, и перераспределение может сопровождаться образованием ацетиленовых комплексов, которые покрывают большую часть поверхности. В этом случае большое значение приобретают уравнения



3. Когда два атома водорода располагаются на смежных центрах, гидрирование всегда происходит по механизму уравнения (10.7), кроме того, этот механизм находится в согласии с наблюдаемой кинетикой [1]. Скорость гидрирования пропорциональна $\theta_{\text{H}}^2 \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_4}$, а на поверхности, только редко покрытой водородом, уравнение изотермы Лэнгмюра дает

θ_H^2 , пропорциональную $p_{H_2}/p_{C_2H_4}$. Следовательно, скорость пропорциональна только давлению водорода.

Однако уравнение (10.7) не может отражать единственного механизма гидрирования, так как не допускает, чтобы происходило перераспределение. Три других механизма, допускающие перераспределение и, следовательно, дающие правильные кинетики гидрирования, выражаются уравнениями:



Важная особенность этих уравнений заключается в том, что они включают этильные радикалы, способные перераспределяться раньше, чем они прогидрируются до этана. Наличие перераспределения фактически доказывает присутствие на поверхности полугидрированного состояния.

Если перераспределение закончено, уравнение [10.7] может и совсем не выполняться, поскольку по этому механизму могут образовываться только неперераспределенные продукты. Однако даже последние необязательно образуются по уравнению (10.7). Может быть справедливым одно из уравнений [10.15] — [10.17] при условии, что этильные радикалы гидрируются гораздо скорее, чем перераспределяются.

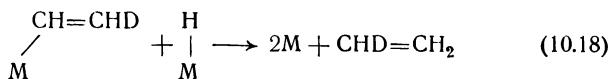
4. Возможны три механизма обмена:

Десорбция молекул этилена, удерживаемых двумя точками, происходит согласно уравнениям (10.12), (10.13) или (10.15).

Разложение этильных радикалов, протекающее по реакциям, обратным (10.9), (10.10) и (10.11), сопровождается десорбцией молекул этилена, удерживаемых двумя точками.

Гидрирование ацетиленовых комплексов по уравнению [10.8] представляет механизм обмена, но, согласно этому механизму, принимается, что основным продуктом обмена является CHD=CHD , чего, однако, не обнаружено. Возможно, однако,

что механизмом обмена является гидрирование ацетиленовых комплексов одним атомом:



Во всех этих механизмах скорости не зависят от давления этилена и пропорциональны p_{D_2} или $p_{\text{D}_2}^{1/2}$, а поэтому по кинетическим основаниям допустимы.

Окисление окиси углерода на окислах

Предложены два механизма окисления окиси углерода на окислах. Первый проявляется при низких температурах, причем скорость пропорциональна давлению кислорода и не зависит от давления окиси углерода. Второй действует при высоких температурах, причем скорость пропорциональна давлению окиси углерода и не зависит от давления кислорода.

Низкотемпературный механизм

На закиси меди окисление протекает при комнатных температурах. Эта реакция изучена Гарнером и сотрудниками [28—30], которые получили следующие важные экспериментальные данные.

1. Порядки реакции заставляют предполагать, что при катализе большая часть поверхности покрыта окисью углерода. Это подтверждается следующими двумя результатами опытов.

Хемосорбция кислорода на закиси меди при комнатной температуре увеличивает электропроводность закиси меди, а адсорбция окиси углерода ее уменьшает. Если смесь этих двух газов подводить к поверхности закиси меди, предварительно насыщенной кислородом, то электропроводность в процессе катализа медленно падает до тех пор, пока не достигнет значения, соответствующего электропроводности поверхности, покрытой окисью углерода. Однако, если эту же смесь подводить к поверхности закиси меди, предварительно насыщенной окисью углерода, электропроводность при катализе не изменяется. Следовательно, устойчивым со-

стоянием является состояние, когда поверхность покрыта окисью углерода. Типичные кривые представлены на рис. 85.

Если смесь окиси углерода и кислорода подводить к эвакуированному катализатору, то сразу же происходит адсорбция окиси углерода, сопровождающаяся медленным падением давления, причем на 1 объем кислорода расходуется 2 объема окиси углерода. Этот медленный процесс является

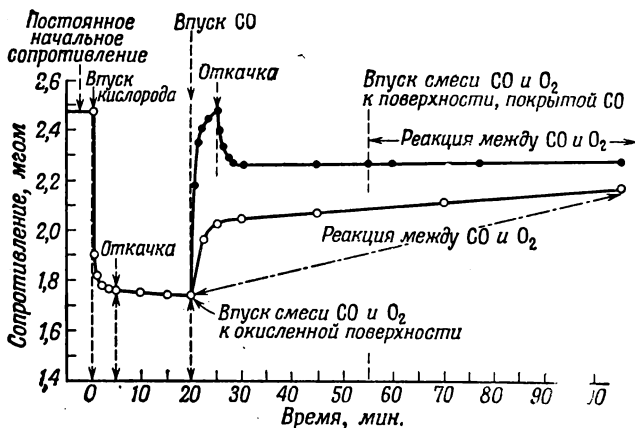
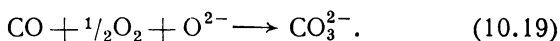


Рис. 85. Реакция между окисью углерода и кислородом на Si_2O при 0° .

катализом, причем приведенные данные показывают, что он происходит на поверхности, покрытой окисью углерода.

2. Если кислород подводить к закиси меди, поверхность которой насыщена окисью углерода, величина адсорбции и теплота адсорбции оказываются много больше, чем в случае свободной поверхности. Следовательно, здесь кислород адсорбируется по иному механизму, чем на свободной поверхности.

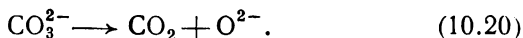
В гл. 7 показано, что кислород вместе с окисью углерода может адсорбироваться на окислах в виде поверхностного карбоната по уравнению



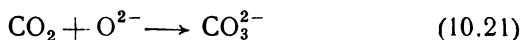
Это заставляет предполагать, что когда кислород подводится к поверхностям, насыщенным окисью углерода, он,

вероятно, адсорбируется в виде карбоната. Подтверждение этого вывода получено Гарнером, Стоуном и Тилеем [30], которые нашли, что вычисленная для этого механизма теплота адсорбции 97 ккал/моль превосходно совпадает с опытной величиной 100 ккал/моль.

Все это, по-видимому, показывает, что механизм окисления окиси углерода состоит в образовании поверхностного карбоната с последующим его разложением по уравнению

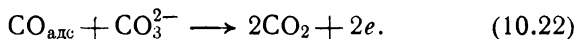


Однако такая реакция маловероятна, потому что комплекс CO_3^{2-} не разлагается при температурах катализа. Это можно легко доказать образованием поверхностного карбоната при адсорбции CO_2



и тем, что двуокись углерода не десорбируется при эвакуировании при температурах катализа.

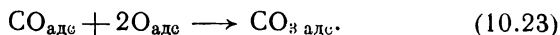
Однако, если добавить окись углерода к поверхностному карбонату, образовавшемуся при адсорбции двуокиси углерода, происходит быстрая реакция, при которой на каждый 1 объем адсорбируемой окиси углерода выделяются 2 объема двуокиси углерода. Разложению поверхностного карбоната, таким образом, способствует адсорбция окиси углерода, причем реакция протекает согласно уравнению



Это уравнение отражает вероятный механизм низкотемпературного окисления окиси углерода. Молекулы ее, участвующие в этой реакции, почти определенно адсорбируются на ионах металла.

3. Важно показать, что кинетика окисления объяснима в рамках уравнения (10.22). Чтобы вывести уравнение скорости для этого механизма, обозначим через θ_{CO_2} , θ_{CO} и θ_{O} доли поверхности, покрытые соответственно поверхностным карбонатом, адсорбированной на ионах металла окисью углерода и адсорбированным кислородом. Поскольку кислород адсорбируется вместе с окисью углерода преимущественно в виде карбоната, θ_{O} очень мало.

Кислород адсорбируется при столкновении газообразных его молекул с доступными центрами и удаляется за счет образования поверхностного карбоната по уравнению



Для стационарного состояния можно написать

$$\frac{d\theta_0}{dt} = k_1 p_{\text{O}_2} (1 - \theta_0)^2 - k_2 \theta_{\text{CO}} \theta_0^2 = 0. \quad (10.24)$$

Поскольку θ_0 мало, $(1 - \theta_0)$ можно приравнять единице, а поэтому

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{p_{\text{O}_2}}{\theta_0^2}. \quad (10.25)$$

Подобным образом поверхностный карбонат образуется по уравнению (10.23) и разрушается по уравнению (10.22). Для стационарного состояния

$$\frac{d\theta_{\text{CO}_3}}{dt} = k_2 \theta_{\text{CO}} \theta_0^2 - k_3 \theta_{\text{CO}_3} \theta_{\text{CO}} = 0, \quad (10.26)$$

что дает

$$\theta_{\text{CO}_3} = \frac{k_2}{k_3} \theta_0^2, \quad (10.27)$$

поэтому скорость реакции составляет

$$k_3 \theta_{\text{CO}_3} \theta_{\text{CO}} = k_1 p_{\text{O}_2}. \quad (10.28)$$

Таким образом, в соответствии с опытом вычисленный порядок реакции по отношению к кислороду равен единице, а по отношению к окиси углерода — нулю. Вычисленная скорость фактически является скоростью адсорбции кислорода.

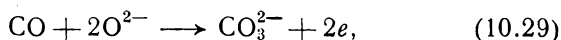
Высокотемпературный механизм

На окиси меди окисление окиси углерода идет только при температурах 300° и выше [31], причем скорость пропорциональна давлению окиси углерода и не зависит от давления кислорода.

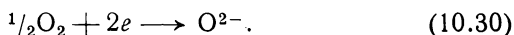
Адсорбция окиси углерода на ионах металла окиси меди всегда является слабой, и несомненно, что при 300° поверхность полностью не может быть покрыта. Следовательно,

меанизм высокотемпературного окисления уравнением (10.22) не передается.

При этих температурах адсорбция окиси углерода происходит исключительно в виде карбоната по уравнению



где ионы кислорода являются ионами решетки. Анионные вакантные места, возникающие по этой реакции, быстро заполняются кислородом по уравнению



Из этих двух процессов реакция по уравнению (10.30) идет с большей скоростью, поскольку адсорбция окиси углерода с образованием карбоната, по-видимому, требует заметной энергии активации, а адсорбция кислорода на анионных вакансиях для ряда окислов идет чрезвычайно быстро [30].

Вероятный механизм высокотемпературного окисления [30] заключается, таким образом, в разложении поверхностного карбоната по уравнению (10.20). Медленной стадией является образование поверхностного карбоната в соответствии с уравнением (10.29), причем его скорость пропорциональна давлению окиси углерода и не зависит в согласии с опытом от давления кислорода.

Таким образом, реакция протекает через непрерывное восстановление и окисление поверхности с образованием карбоната за счет кислорода решетки и через заполнение возникающих при этом вакансий в решетке. Этот механизм резко отличается от механизма низкотемпературного процесса, который протекает между двумя адсорбированными частицами.

Вероятно, приблизительно выше 100° механизм изменяется и реакция окиси меди протекает по уравнению (10.22) вместо уравнения (10.20). Если при этих температурах окись углерода адсорбируется на окиси меди, десорбция возможна только в виде двуокиси углерода. Это значит, что адсорбция происходит целиком в виде карбоната, причем окись углерода мало связывается или совсем не связывается с ионами металла. При этом уравнение (10.22) вряд ли выполняется и механизм реакции скорее соответствует уравнению (10.20).

Каталитический крекинг углеводородов

Совсем недавно промышленный крекинг углеводородов нефти на топливо с низким молекулярным весом осуществлялся термически. В настоящее время он полностью переведен на каталитический процесс, причем в качестве катализаторов используются природные или синтетические алюмосиликаты. Эти вещества обладают кислотными свойствами, сохраняющимися даже при необходимых для крекинга высоких температурах; их каталитическая активность возникает не вследствие способности хемосорбировать углеводороды в обычном смысле, а в связи с их кислотностью.

Синтетические алюмосиликаты готовятся осаждением окиси алюминия из солей алюминия в присутствии силикагеля с последующей фильтрацией, промывкой, сушкой и прокаливанием. Приготовленный таким образом катализатор, как оказалось, представляет не просто механическую смесь, а комплекс двух веществ. Разница между алюмосиликатом, обладающим высокой активностью, и неактивными отдельно взятыми окисью алюминия и кремнеземом заключается, кроме того, и в том, что химические и физические свойства алюмосиликата отличаются от соответствующих свойств его компонентов.

Катализатор обычно используется в виде тонкого порошка, частицы которого при пропускании через них нагретых паров нефти находятся в непрерывном движении. Рано или поздно на поверхности катализатора образуются углистые отложения, которые его отравляют. Когда это происходит, катализатор вдувают в другую камеру, в которой воздухом или кислородом кокс выжигают, а катализатор затем возвращают в первую камеру, где снова проводится крекинг. Иногда регенерация необходима уже после 15-минутного применения при крекинге, и часто выход топлива, полученного в промежутке между регенерациями, меньше веса примененного катализатора.

Крекинг может сопровождаться изомеризацией, перераспределением водорода и ароматизацией. Продукты каталитического крекинга заметно отличаются от продуктов термического крекинга. При каталитическом крекинге *n*-гексадекана [32], например, с наибольшим выходом образуются углеводороды от C_3 до C_8 , из алифатических продуктов преобладают

углеводороды с разветвленными цепями. При термическом крекинге основным продуктом являются углеводороды C_1 — C_3 , а получаемые высшие алифатические углеводороды являются в основном неразветвленными. Это показывает, что в этих двух случаях действуют различные механизмы; доказано, что термический крекинг является реакцией со свободным радикалом, каталитический крекинг — реакцией с ионом карбония.

Экспериментальные результаты

Важнейшие особенности каталитического крекинга заключаются в следующем:

1. Хотя каталитический крекинг начинается только выше 475° , дейтерообмен между CH_4 и CD_4 катализируется алюмосиликатами при температуре 345° [33]. Следовательно, связи углерода с поверхностью образуются значительно ниже температур катализа.

2. Легче всего протекает крекинг углеводородов с большим молекулярным весом; олефины крекируются легче парафинов. Крекинг также облегчается с разветвлением цепи, а среди парафинов [32] третичные и вторичные атомы углерода подвергаются крекингу соответственно приблизительно в 20 и в 2 раза легче, чем первичные атомы углерода. Четвертичные атомы углерода при крекинге неактивны.

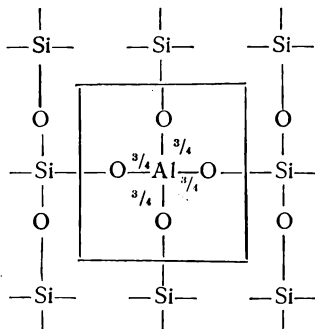
3. При добавлении золя окиси или соли алюминия к силикагелю возникает сильная кислотность. Кроме того, при приготовлении синтетических алюмосиликатов нейтрализацией алюминиевых солей в присутствии силикагеля [34] для достижения нейтральной реакции нужны не 3 эквивалента основания, а 4.

При нейтрализации едким натром [34] ионы натрия удерживаются алюмосиликатом, причем путем замены их на ионы аммония и водорода можно показать, что один осажденный атом алюминия удерживает один ион натрия.

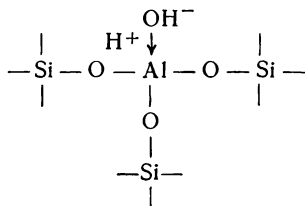
Поэтому комплексообразование между кремнеземом и окисью алюминия связано с образованием одного эквивалента кислоты на один эквивалент алюминия.

Механизм возникновения кислых свойств является несколько неопределенным; предложены два возможных его объяснения. Согласно первому объяснению [35], атомы

алюминия замещают атомы кремния в решетке кремнезема, образуя группы AlO_4 . Поскольку алюминий только трехвалентен, эта группа не удовлетворяет требованиям валентности. Ассоциация атома водорода с этой группой уменьшает ее ненасыщенность и вызывает появление в ней сильных кислотных свойств. Структуру ненасыщенных групп AlO_4 можно представить следующим образом:



Согласно второму объяснению [34], атомы алюминия связаны не с 4 атомами кислорода, а с тремя. В этом случае атом алюминия, как обычно, трехвалентен, но у него еще недостает двух электронов в p -оболочке; он, как известно, стремится заполнить эту оболочку, что осуществляется за счет образования координационной связи с гидроксильной группой молекулы воды, причем остающийся протон удерживается вблизи атома алюминия электростатическим притяжением. Этот комплекс можно представить следующим образом:

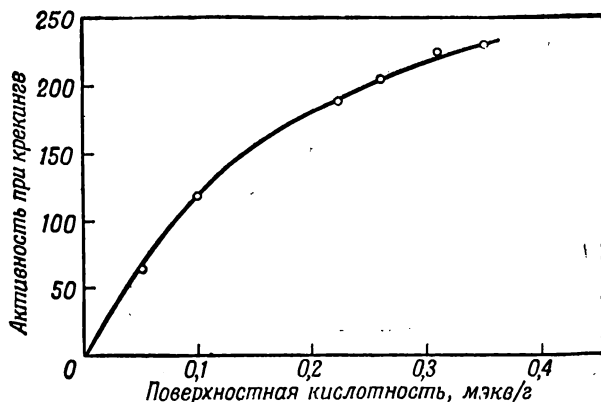


Третье объяснение причины кислотности дано Милликеном, Миллсом и Обледом [36].

4. Большинство особенностей каталитического крекинга, например, относительная активность углеродных атомов парафинов (третичный > вторичный > первичный) и осуще-

ствление изомеризации при крекинге присущи реакциям с ионом карбония. Такие реакции катализируются кислотами, причем ионы карбония могут образовываться при крекинге взаимодействием молекул углеводорода с кислым катализатором. В этом случае активность при крекинге должна определяться кислотностью поверхности катализатора, что и доказано опытом.

Темеле [34] и Миллиkenом, Миллсом и Обледом [36] разработаны методы определения кислотности поверхности.

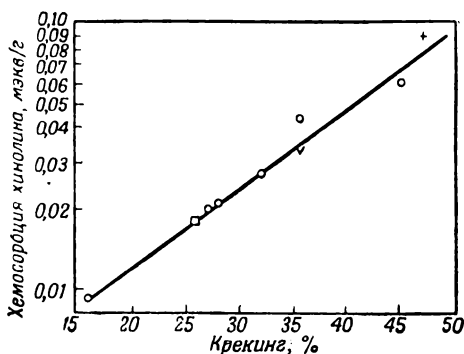


Р и с. 86. Зависимость активности от кислотности катализатора при крекинге изопропилбензола при 500°.

В методе Темеле суспензия твердого вещества в бензоле титруется *n*-бутиламином в присутствии *n*-диметиламиноазобензола как индикатора. Индикатор адсорбируется алюмосиликатом и краснеет, если поверхность обладает кислыми свойствами. В методе Милликена, Миллса и Обледа поверхностная кислотность измеряется по величине адсорбции хинолина при 316°. Поскольку хинолин является основанием, он сильно адсорбируется на кислых участках поверхности, и маловероятно, чтобы при столь высоких температурах он адсорбировался на каком-нибудь другом участке.

На рис. 86 и 87 поверхностная кислотность различных катализаторов, измеренная этими способами, нанесена как функция активности при крекинге. Во всех случаях актив-

ность непрерывно увеличивается, причем приблизительно линейно с ростом квадратного корня из кислотности. Следовательно, поверхностная кислотность определяет каталити-



Р и с. 87. Зависимость активности при крекинге легкого масла от хемосорбции хинолина при 316°.

ческую активность, что подтверждает механизм с ионом карбония.

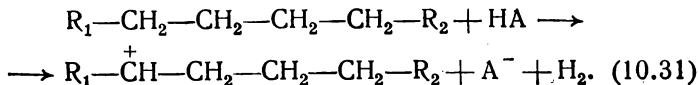
Механизмы реакций

Можно различить четыре стадии крекинга [32,35,37]:

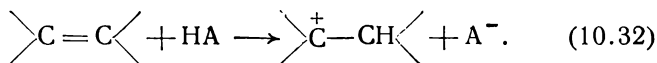
1. Инициирование или образование ионов карбония.
2. Крекинг или разложение ионов карбония.
3. Развитие или образование новых ионов карбония из существующих.
4. Обрыв или удаление ионов карбония.

Кроме того, становится достаточно хорошо понятным механизм изомеризации.

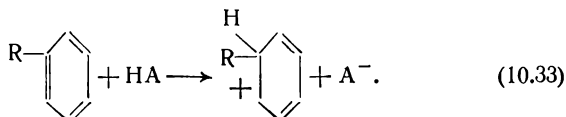
1. *Инициирование.* Ионы карбония образуются из парафинов при одновременной отдаче отрицательного иона водорода от парафина и протона от катализатора, причем, соединяясь, они дают молекулу водорода:



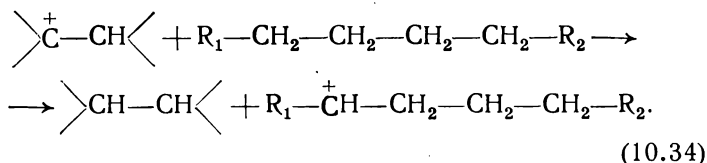
В случае с олефинами протон от катализатора передается одному из атомов углерода, образующих двойную связь:



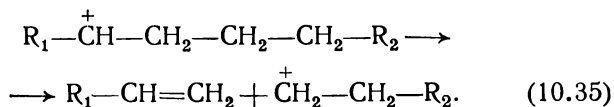
В случае с алкилароматическими углеводородами протон также передается, но положительный заряд возникает в кольце:



Олефины, как видно, дают тот же ион карбония, как и соответствующие им парафины, но легче подвергаются крекингу. Это показывает, что реакция (10.32) протекает легче реакции (10.31), причем весьма вероятно, что в промышленном крекинге инициирование происходит при наличии небольших количеств олефинов, присутствующих в нефти. Вслед за этим происходит реакция обмена с основной массой парафина:

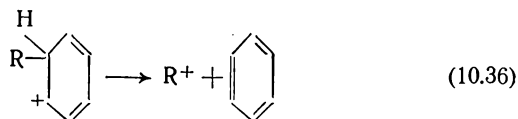


2. *Крекинг*. Разложение иона карбония подчиняется определенному правилу; между двумя атомами углерода, соседними с заряженным атомом, рвется связь:

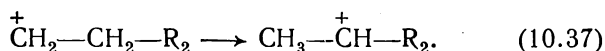


Это правило является правилом наименьшей перегруппировки, поскольку оно включает только перераспределение электронов.

В случае с алкилароматическими углеводородами применимо то же самое правило расщепления:

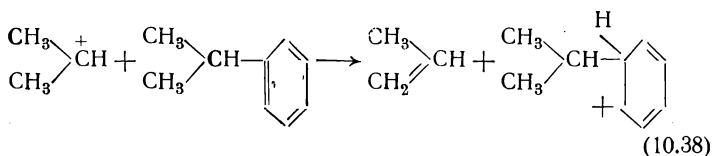


Затем происходит дальнейший крекинг нового иона карбония. Однако новый ион, получаемый по уравнению (10.35), является первичным ионом карбония, и, если бы крекинг протекал в соответствии с правилом расщепления, единственным продуктом был бы этилен. Однако часто выход углеводородов C_2 при крекинге относительно мал. Поэтому, прежде чем наступает следующая стадия крекинга, должна быть возможной изомеризация первичного иона карбония. Следующее уравнение показывает такую изомеризацию во вторичный ион карбония, включающую простое перераспределение протона:



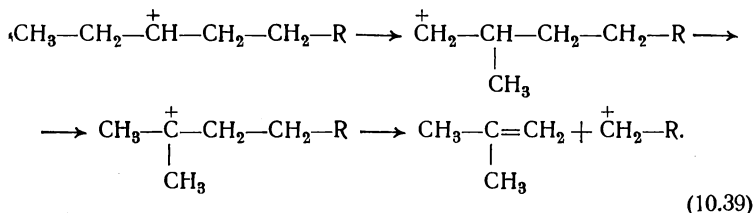
Крекинг нового вторичного иона привел бы к образованию пропилена.

3. *Развитие.* Ион карбония с низким молекулярным весом должен быть инертен при крекинге, поскольку в этом случае образуются только небольшие количества углеводородов C_1 и C_2 . Если после крекинга образуется ион с низким молекулярным весом, он может обмениваться с новой молекулой парафина в соответствии с уравнением, подобным уравнению (10.34). При этом образуется новый ион с высоким молекулярным весом, который может легче подвергаться крекингу. В случае алкилароматических углеводородов, например, изопропилбензола, развитие происходит согласно уравнению



4. *Обрыв.* В определенные промежутки времени вследствие реакции, обратной реакции (10.32), может произойти обрыв цепи этих стадий крекинга.

5. *Изомеризация.* Образование изомеров из *n*-парафинов можно объяснить тем, что ионы карбония изомеризуются до разложения. Примером является уравнение



ЛИТЕРАТУРА

1. Beeck O., Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945).
2. Laidler K. J., Wall M. C., Markham M. C., J. Chem. Phys., **20**, 1331 (1952).
3. Langmuir I., Trans. Faraday Soc., **17**, 621 (1922).
4. Bonhoeffer K. F., Farkas A., Z. phys. Chem., **B12**, 231 (1931).
5. Roberts J. K., Proc. Roy. Soc., **A152**, 445 (1935).
6. Rideal E. K., Proc. Camb. Phil. Soc., **35**, 130 (1938).
7. Rideal E. K., Chem. and Ind., **62**, 335 (1943).
8. Rideal E. K., Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A205**, 409 (1951).
9. Trapnell B. M. W., Proc. Roy. Soc., **A206**, 39 (1951).
10. Farkas L., Sachsse H., Z. physik. Chem., **B23**, 1, 19 (1933).
11. Farkas L., Sandler J. L., Trans. Faraday Soc., **35**, 337 (1939).
12. Farkas A., Farkas L., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 22 (1938).
13. Farkas A., Trans. Faraday Soc., **32**, 416 (1936).
14. Eley D. D., Proc. Roy. Soc., **A178**, 452 (1941).
15. Farkas A., Trans. Faraday Soc., **35**, 943 (1939).
16. Lennard-Jones J. E., Devonshire A. F., Proc. Roy. Soc. **A156**, 6 (1936).
17. Eley D. D., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc. **A178**, 429 (1941).
18. Porter A. S., Tompkins F. C., Proc. Roy. Soc., **A217**, 544 (1953).
19. Beebe R. A., Stevens N. P., J. Amer. Chem. Soc., **62**, 2134 (1940).
20. Beebe R. A., Dowden D. A., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2912 (1938).
21. Beeck O., Disc. Faraday Soc., **8**, 118 (1950).
22. Twigg G. H., Rideal E. K., Proc. Roy. Soc., **A171**, 55 (1939).
23. Trapnell B. M. W., Trans. Faraday Soc., **48**, 160 (1952).
24. Turkevich J., Bonner F., Schissler D., Irsa P., Disc. Faraday Soc., **8**, 352 (1950).

25. Wagner C. D., Wilson J. N., Otvos J. W., Stevenson D. P., J. Chem. Phys., **20**, 338 (1952).
26. Horiuti J., Polanyi M., Trans. Faraday Soc., **30**, 1164 (1934).
27. Farkas A., Trans. Faraday Soc., **35**, 906 (1939).
28. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., Proc. Roy. Soc., **A197**, 294 (1949).
29. Garner W. E., Gray T. J., Stone F. S., Disc. Faraday Soc., **8**, 246 (1950).
30. Garner W. E., Stone F. S., Tiley P. F., Proc. Roy. Soc., **A211**, 472 (1952).
31. Schwab G. M., Drikos G., Z. phys. Chem. **B52**, 234 (1942).
32. Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M., Ind. Eng. Chem., **41**, 2573 (1949).
33. Parravano G., Hammel E. F., Taylor H. S., J. Amer. Chem. Soc., **70**, 2269 (1948).
34. Tamele M. W., Disc. Faraday Soc., **8**, 270 (1950).
35. Thomas C. L., Ind. Eng. Chem., **41**, 2564 (1949).
36. Millikan T. H., Mills G. A., Oblad A. G., Disc. Faraday Soc., **8**, 279 (1950).
37. Гензель В., Катализ в органической химии, Издательство, 1953, стр. 164.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

- Абсорбция
 - определение 16
 - отличие от адсорбции 15—17, 74, 97
 - типы 15—16
- Адсорбции изобары 20, 21, 73, 85
- Адсорбции изостеры 20, 175
- Адсорбции изотермы 20, 142, 163—177, 298
 - общие выражения 174—176
 - пять типов 142 (см. также Гиббса изотерма, Брунауэра, Эммета и Теллера изотерма, Лэнгмюра изотерма, Темкина изотерма, Френдлиха изотерма)
- Адсорбционные центры 17, 18, 24, 98, 201
- Адсорбция
 - локализованная и нелокализованная 17—18, 251
 - мономолекулярная и полимолекулярная 11, 15, 142, 143
 - определение 11
 - подвижные и неподвижные слои 18, 251
- Азот, изотопный обмен 237
- Азота закись, разложение 289, 290
- Аккомодации коэффициенты
 - изменение при адсорбции 75—77, 227
 - измерение 59—62
- Активированная адсорбция
 - и загрязнение поверхности 74, 75, 91
 - после быстрой хемосорбции 84—87, 91
 - при перегруппировке в адсорбированных слоях 88—91
 - теория 70—74

- Алюмосиликаты, катализаторы крекинга 314—315
- Аммиак
 - разложение 151, 237—238
 - синтез 19, 271

Б

- Баландина гипотеза 274—277
- Брунауэра, Эммета и Теллера изотерма 183, 224, 229

В

- Водород
 - орто-парапревращение 96, 280
 - механизм 295—301
 - перераспределение при гидрировании 303—307
 - — крекинге 313
- Время жизни адсорбированных частиц на поверхности 122, 123

Г

- Геометрический фактор
 - при адсорбции 89—90, 103—104, 229—231, 272
 - катализе 272—279
- Гиббса изотерма адсорбции 143, 154
- Гидрирование ацетиленов 279
 - бензола 180, 275—278
 - этилена 232, 271, 273, 278, 282, 283
 - механизм 301—308

Д

- Дегидратация каталитическая 272

Дегидрирование циклогексана 275—278

Дейтеробмен с аммиаком 287, 288

— водородом 19, 271

— — механизм 275—301

— метаном 235, 284, 285, 314

— этаном 25, 235, 236

— этиленом 302, 303, 305—308

Декарбоксилирование каталитическое 272

Десорбция

константа скорости см. Скорости константа десорбции

энергия активации см. Энергия активации десорбции

И

Инфракрасная спектроскопия 65

Ионизационный манометр 41

Ионные связи при адсорбции на металлах 187, 188, 213—214

— окислах 238—247

К

Калориметры 45, 95

Карбония ионы 317—320

Катализаторы из сплавов 280—282, 286

Каталитические реакции

механизм типа Лэнгмюра 294—295

— — Ридила 294—295, 300, 301

Квантово-механическая трактовка адсорбции 121—123

Клаузиуса — Клапейрона уравнение 21, 22, 156, 157, 184

Ковалентные поверхностные связи

на графите 185, 186

— металлах 188—196, 214—219

— окислах 239—242, 244, 248—249

Конденсации коэффициенты

68—69,

вычисление 115—118, 121—123

экспериментальные значения 79, 80, 94, 124—126

Контактные потенциалы 55—58, 107, 108

Координационные связи 219—221

Крекинг углеводородов 235—236, 313—320

Кунсмана источник 258, 259

Л

Лэнгмюра изотерма адсорбции вывод 144—148

методы проверки 149—150

основные допущения 148

применение к каталитическим

реакциям 150—152, 236, 306

— — опытным данным 163—173

М

Магнитная восприимчивость 28, 64

изменение при адсорбции 216

Мак-Леода манометр 37—40, 60

Масс-спектрометр 65

Металлическая связь, *d*-характеристика

и каталитическая активность 279—285

— постоянная решетки 283

— теплота адсорбции 195, 196

Металлические нити как адсорбенты, экспериментальные методы работы с ними 33, 34, 36—45, 51, 60—62

Метанол, разложение 281

Механизм хемосорбции 23—25

азота на окислах 239, 247

аммиака на металлах 237—238

ацетилен на металлах 217,

218, 234, 274

бензола на металлах 275

водорода на металлах 24, 76,

77, 192, 217, 218, 222—226

— — окислах 24, 239, 243—245

двуокиси серы на окислах 238, 244—245

— углерода на окислах 242—243

кислорода на металлах 24, 77,

78, 191, 192, 217—219,

226—227

— — окислах 239, 245—247

окиси углерода на металлах

191, 192, 217, 218, 228, 229

— — — окислах 190—193

- парафинов на металлах 25, 235, 236
 — — окислах 239, 248
 паров металлов на металлах 213
 различных газов на угле 103, 104, 186—187
 этилена на металлах 217, 218, 232—234, 273, 274, 301
 — — окислах 239, 248
- Миграция из физически адсорбированного слоя к хемосорбированному 134, 135
- Микровесы 44—45
- Микроволновой анализ 65
- Муравьиная кислота, разложение 151, 281
- О**
- Обезгаживание адсорбентов 29—36, 95
- Окисление
 каталитическое 271
 металлов 84, 87, 286
 углерода 286, 287
- Оптический пирометр 54
- П**
- Перекись водорода, разложение 286
- Пиран манометр 39, 41, 296
- Пленки сублимированные металлов, ориентированные и неориентированные 209, 276, 277
 — — экспериментальные методы работы с ними 34, 36—45, 50
 угля 34, 98
- Поверхности чистые, приготовление 28—36
- Поверхностное взаимодействие в адсорбированных слоях 23, 26, 104, 129—133, 206—209
 статистическая теория 200—206
- Поверхностное давление 147, 153, 261
- Поверхностный дипольный момент 25
 газов на металлах 189—192, 207—208
- зависимость от величины адсорбции 25—26
 изменение работы выхода 52 и силы взаимодействия 207—208
 — тип связи 187, 213, 215
 паров металлов на металлах 26, 207, 208, 213
- Поверхность
 измерение 85, 149, 150, 167, 169, 223—226, 229
 металлических нитей 77
 неоднородность 210, 211
 — происхождение 86, 87, 197—199, 206, 210, 211
 — связь со скоростью адсорбции и десорбции 56, 137, 138
 однородность 17, 18, 87, 91, 198, 199, 206—211
 — и изотерма Лэнгмюра 148
 — — связь со скоростью адсорбции и десорбции 68, 69, 136—138
 сублимированных пленок металлов 35
- Подвижность
 воды на окиси цинка 263, 264
 газов на металлах 263, 269
 и константа скорости десорбции 118—120, 125—126
 — коэффициенты конденсации 115—118, 124
 — теплота адсорбции 251, 265—269
 — энтропия адсорбции 261—264
 паров металлов на металлах 253—260
 физически адсорбированных слоев 251
- Поляни-Вигнера уравнение 99, 123
- Порошкообразные адсорбенты, экспериментальные методы работы с ними 29—32, 36—38, 43, 46, 48, 49
- Р**
- Работа выхода 25, 28
 зависимость от кристаллографических граней 209
 измерение 52—59

и каталитическая активность
285, 288
— теплота адсорбции 187, 188
Ртуть как адсорбент 92

С

Свободная энергия адсорбции
11, 261
Серы двуокись, окисление 152
Скорости десорбции константа
68, 69, 109, 123, 125, 126
вычисление 118—124
зависимость от величины ад-
сорбции 109, 126, 140
Сопrotивление контакта 63
Статистическая механика
и изотерма адсорбции 146, 147
— скорость адсорбции
113—117, 124, 125
— десорбции 118—120,
123—126
Статистический фактор при ад-
сорбции и десорбции 68, 69,
126—135
Структурные разрывы в адсор-
бированных слоях 88—91,
128—131, 230—232

Т

Темкина изотерма адсорбции
вывод 160—162
метод проверки 162—163
применение к эксперименталь-
ным данным 166, 171—173
Теория металлов 194, 195, 214, 215
Теплота адсорбции 11, 19, 22, 23,
184, 185
калориметрические измерения
45—51
определение по скорости де-
сорбции 19
— уравнению Клаузиуса —
Клапейрона 21, 22
Теплота сублимации 194
Теплота физической адсорбции
12, 13, 70—72, 182—184
Теплота хемосорбции
азота на металлах 181, 192,
229, 268, 269
— окислах 99

аммиака на угле и графите 95,
186
ацетилена на металлах 193
водорода на металлах 13, 73,
76, 164, 179, 190, 199, 265,
267—269
— окислах 23, 72, 99, 182, 243
— угле и графите 97, 186
газов на металлах в зависимо-
сти от величины адсорбции
164, 196—199, 208, 265—269
— окислах в зависимости
от величины адсорбции 23,
196—199
двуокиси серы на окислах 244
— углерода на окислах 182,
242—243
зависимость от величины ад-
сорбции 105, 158, 160, 165,
196—210
— времени 244
— загрязнений 179, 180
— межатомных расстояний
274
— температуры 180, 181, 265,
266
и изотермы адсорбции 156, 157,
159, 160, 164, 165, 174—177
— каталитическая активность
270—274, 279—285
— подвижность 252, 256, 260,
261, 265, 269
— скорость десорбции 68—69,
105
— d -характеристика металли-
ческой связи 195, 196
кислорода на металлах 20, 77,
105—108, 192, 268
— окислах 99, 182
— угле в зависимости от
величины адсорбции 197
— и графите 70, 95, 179,
186, 197
на графите 186—187
— металлах 187—194
окиси углерода на металлах 13,
179, 191—194, 265—269
паров металлов на металлах
108—110, 188
— в зависимости от
величины адсорбции 198,
208—209

- хлора на угле и графите 95, 186
этилена на металлах 192, 193, 197
— — окислах 248
Термоионная эмиссия 53—54, 105—110, 256
Термомолекулярный эффект 38

У

- Углерода окись
окисление 152, 279
— механизм 308—313

Ф

- Фактор шероховатости 48, 77, 223
Физическая адсорбция 12
отличие от хемосорбции 12—15, 70—72, 96, 182—184
теплота см. Теплота физической адсорбции
Фишера — Тропша синтез 295
Фото эмиссия 54—55, 259
Фрейндлиха изотерма адсорбции
вывод 154—157
метод проверки 158—160
основные допущения 157—158
применение к опытным данным 153, 163—173
Функция распределения адсорбированных молекул 119—121, 146, 147, 156
— — — — зависимость от величин адсорбции 157, 158

Х

- Хемосорбция
механизм см. Механизм хемосорбции
определение 12
отличие от абсорбции 13—15
— — физической адсорбции 12—15, 70—72, 96, 182—184

- Хемосорбция
теплота см. Теплота хемосорбции
энергия активации см. Энергия активации хемосорбции

Э

- Электронные факторы при катализе
металлами 279—289
окислами 289—291
Электронов дифракция 28, 64
и поверхностная конфигурация 222, 223
Электропроводность
изменение при адсорбции 242, 245, 308
измерение 63
Эмиссионный микроскоп — проектор 58, 252—256
Энергия активации десорбции 14, 16, 19, 68, 69, 105—110
зависимость от величины адсорбции 105, 107, 109, 126, 135—140
Энергия активации миграции 17, 18, 88—91, 251—260
Энергия активации хемосорбции 14, 16, 19, 68, 69, 105
зависимость от величины адсорбции 72, 86, 87, 96, 97, 135—140
— — межатомных расстояний 104, 272
на металлах 72—95
— окислах 72—73, 98—102
— угле 70—72, 95—98, 103, 104
Энергия связи и теплота адсорбции 188—194
Энергия сублимации, зависимость от кристаллографических граней 209
Энтропия адсорбции 11, 252, 261—264

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора	5
Предисловие автора	9
<i>Глава 1.</i> Введение	11
<i>Глава 2.</i> Экспериментальные методы	28
<i>Глава 3.</i> Скорости адсорбции и десорбции. I. Энергия активации	68
<i>Глава 4.</i> Скорости адсорбции и десорбции. II. Константы скорости и зависимость скорости от степени заполнения	113
<i>Глава 5.</i> Изотермы адсорбции	142
<i>Глава 6.</i> Теплота адсорбции	179
<i>Глава 7.</i> Механизмы хемосорбции	213
<i>Глава 8.</i> Подвижность адсорбированных слоев	251
<i>Глава 9.</i> Специфичность катализа	270
<i>Глава 10.</i> Механизмы каталитических реакций	293
Предметный указатель	322

Б. Т р е п н е я
ХЕМОСОРЕБЦИЯ

Редактор *В. В. АРНОЛЬДОВ*
Художник *Е. М. Казаков*
Технический редактор *С. В. Клименко*

Сдано в производство 31/X 1957 г.

Подписано к печати 26/V 1958 г.

Бумага $84 \times 108^{1/32} = 5,1$ бум. л.

16,8 печ. л.

Уч-изд. л. 15,7. Изд. № 3/3245.

Цена 13 р. Зак. 2572.

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ИНОСТРАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
Москва, Ново-Алексеевская, 52.

Типография № 2
им. Евг. Соколовой УПП Ленсовнархоза.
Ленинград. Измайловский пр., 29

13p.