ГАЗОВЫЕ РЕАКЦИИ И АДСОРБЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПО ЛЭНГМЮРУ[1]).

Н. А. Шишаков.

Изучение кинетики газовых реакций при работе с обыкновенными давлениями связано с большими затруднениями, возникающими главным образом из-за резкого температурного градиента, конвекционного тока и медленности диффузии. Наоборот, при малых давлениях, когда соударения между молекулами становятся достаточно редкими, когда, следовательно, диффузия совершается почти с бесконечно большой скоростью и когда скорость даже самых быстрых реакций сильно замедлена, — дело чрезвычайно упрощается. При таких условиях к изучению реакций становится возможным применить статистический метод и таким образом очень просто представить себе механизм реакции.

Работы Лэнгмюра по физико-химическим процессам в лампах накаливания, по диссоциации водорода и по электронной эмиссии касаются, главным образом, низких давлений и благодаря этому ведут к очень простым представлениям сущности реакции.

Теория мономолекулярного адсорбированного слоя, занимающая центральное место в названных работах Лэнгмюра и дающая возможность объяснить громадное количество гетерогенных реакций, и явилась как раз результатом таких статистических представлений реакций при низких давлениях.

Уже в одной из первых работ по химическим реакциям в вольфрамовой лампе (реакция кислорода с вольфрамом) Лэнгмюр вынужден был допустить существование особого рода кислородной пленки на поверхности вольфрама даже при температурах, близких к точке его плавления. При температурах выше 1200° К, когда образующаяся при реакции окись WO_3 улетучивается тотчас же вслед за ее образованием, скорость исчезновения кислорода в лампе при данной температуре нити пропорциональна давлению, т.-е. это — реакция первого порядка. В уравнении реакции

$$\frac{dp}{dt} = -\varepsilon \frac{A}{V} p, \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

где $\frac{A}{V}$ — постоянная, величина ε зависит только от температуры. Основываясь на кинетической теории газов, можно подсчитать скорость, с которой молекулы газа приходят в соприкосновение с нитью. Если эту скорость выразить в *г/см*² и через M и T обозначить молекулярный вес и абсолютную температуру, то скорость выразится так:

$$m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p = 43{,}74.10^{-6} \sqrt{\frac{M}{T}} \cdot p \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

---

[1]) Langmuir, J. Amer. Ch. Soc. *35*, 105 (1913); *35*, 931 (1913); *37*, 1139 (1915); *38*, 1145 (1916); *39*, 1848 (1917); *40*, 1361 (1918); Phys. Rev *2*, 450 (1913); *8*, 149 (1916); Phys. ZS. *15*, 516 (1914).

Эта скорость пропорциональна давлению так же, как и экспериментально найденная скорость самой реакции кислорода с вольфрамом. Вычисляя по этому последнему уравнению скорость для какого-нибудь давления p и деля на нее экспериментально найденную скорость реакции при том же давлении, получаем число, выражающее собой долю вступающих в реакцию молекул из всех молекул, ударяющих нить в данный промежуток времени. Оказывается, что эта дробь очень невелика,— в пределах температур от 1270° К до 2770° К она имеет значение от 0,0011 до 0,15. Даже при такой высокой температуре, как 2770° К, только 15% всех нападающих на нить молекул реагирует.

В образовании соединения WO_3 должны принимать участие по крайней мере две молекулы O_2. Вычисление показывает, что вероятность одновременной встречи двух свободных молекул кислорода на поверхности вольфрама настолько мала, что ведет к величинам ε, значительно отличающимся от найденных экспериментально. Кроме того, при таком допущении ε не было бы независящим от давления. Поэтому приходится допустить, что к моменту удара молекулы кислорода о поверхность нити, на месте удара уже присутствует другая молекула или атом кислорода. В пользу такого допущения говорит также и тот факт, что скорость реакции от температуры колбы оказывается независящей, т.-е. что на нее влияют условия, существующие именно на поверхности нити.

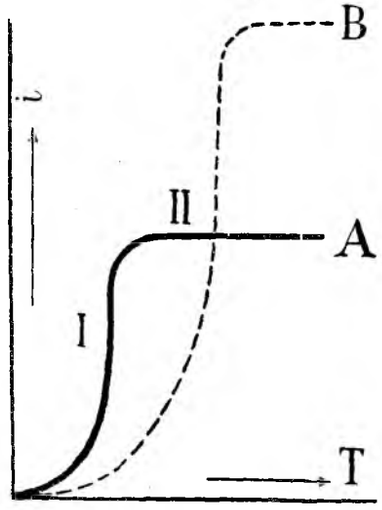


Рис. 1.

Изучение целого ряда других реакций при низких давлениях также повело Лэнгмюра к необходимости признания существования на поверхности накаленных тел газового слоя. Но самым поразительным указанием на это надо считать явление уменьшения термоэлектронной эмиссии в присутствии газов.

Кривая (А, рис. 1), выражающая термионный ток в высоком вакууме, только в известных пределах (I), растет с температурой по уравнению Ричардсона; другая часть ее (II) от температуры не зависит. Однако обе части этой кривой сильно меняются в присутствии малых количеств газа, при чем вторая часть, благодаря образованию положительных ионов и нейтрализации пространственного заряда, повышается, а первая, представляющая собой настоящую электронную эмиссию, очень сильно понижается (В, рис. 1). В то время как усиление термионного тока благодаря положительной ионизации имеет место для всех газов, на уменьшение эмиссии оказывают свое влияние только некоторые газы, именно химически активные.

Повидимому, здесь играет свою роль поверхностный слой газа, связанный с металлом химическими силами. Что окружающий газ здесь не при чем, видно из примера с азотом. Ионы азота, обрушивающиеся на раскаленную вольфрамовую нить, соединяются с нею. При достаточном анодном потенциале, когда образуется много ионов, и реакция между вольфрамом и азотом становится заметной, эмиссия убывает. Если нить охладить и откачать остатки азота, то при вторичном зажигании нити эмиссия сначала будет такая же, как в присутствии азота, и лишь потом начнет убывать. Очевидно, что это связано с постепенным испарением газовой оболочки.

Для того, чтобы получить заметный эффект, иногда бывает достаточно ничтожных количеств газа, так что такой газовый слой вряд ли может иметь более одной молекулы в толщину. Степень влияния этой оболочки на электронную эмиссию должна зависеть от того протяжения, на котором катод покрыт ею. Величина покрытой поверх-

ности зависит от скорости образования и от скорости распадения этого слоя: когда обе этих скорости равны, толщина слоя остается постоянной; наоборот, при различных скоростях, когда степень покрытия меняется, должна меняться современем и эмиссия.

Такого рода аномалии в электронной эмиссии, так называемые замедляющие эффекты (Verzögerungseffekt), имеющие место в присутствии ничтожных следов газов, особенно убедительно говорят в пользу существования поверхностной пленки. Возьмем пример. При внезапном повышении температуры катода эмиссия увеличивае ся не сразу; точно так же при уменьшении температуры уменьшение эмиссии требует известного промежутка времени. Очевидно, что при повышении температуры га овый слой стремится скорее улетучиваться, чем образовываться, при понижении — наоборот. Надо добавить к этому, что газы уменьшают электронную эмиссию при низких температурах значительно сильнее, чем при высоких, что опять указывает на стремление газовых пленок при повышении температуры скорее испаряться. Можно по скоростям убывании эмиссии при впуске газа и увеличении ее при повышении температуры получить суждение и о скорости испарения пленки при различных температурах. Так как даже при высоких температурах пленка испаряется довольно медленно, то очевидно, что она обладает необыкновенной устойчивостью.

При помощи этой теории удается изящно объяснить и более сложные факты. При 1500° K, когда вольфрамовая нить окружена смесью H_2 и O_2, нить реагирует с кислородом так, как будто водорода нет. Пока есть кислород, водород не диссоциирует и не реагирует с кислородом. Когда, однако, весь кислород в виде окиси WO_3 перелетит на стекло, внезапно начинается диссоциация водорода, которая влечет за собой реакцию его с WO_3. В этот момент эмиссия начинает возрастать. Очевидно, что даже при 0,01 барах[1]) давления кислорода, поверхность вольфрама почти целиком покрыта кислородом, причем кислород так прочно сидит на поверхности, что даже при 1500° K водород с ним не реагирует. Позже Ленгмюром было показано, что водород диссоциирует лишь после того, как он адсорбирован поверхностью вольфрама.

Совершенно то же наблюдается и при некоторых других реакциях.

Еще более поразительно поведение тория на поверхности вольфрама. Если торированный вольфрам нагреть до 2300° K, то торий диффундирует на поверхность, благодаря чему эмиссия необыкновенно сильно повышается. При более низких температурах эта диффузия незаметна, а при высших торий испаряется. Оказывается, что как бы долго вольфрам при 2300° ни держать, испарение накопленного таким образом тория при высоких температурах происходит почти мгновенно, а это и свидетельствует о том, что слой имеет не более одного атома в толщину. Поверхностная энергия тория ниже, чем у вольфрама; следовательно торий, как это и предписывается правилом Гибса, должен адсорбироваться на поверхности вольфрама. Интересно отметить, что кислород, понижая электронную эмиссию на торированной нити, оставляет ее низкой даже после его удаления. Повидимому, здесь сказывается большое взаимное сродство Th и O_2, благодаря которому поверхностный слой тория съедается кислородом.

Некоторые аномалии в явлениях фото-электрического эффекта объясняются подобным же образом.

Оставляя в стороне множество других, даваемых Ленгмюром доказательств существования мономолекулярного слоя, скажем еще несколько слов о том, как Ленгмюр понимает его структуру. Атомы или молекулы газа удерживаются на поверхности твердого тела силами, совершенно аналогичными химическим валентностям и отличающимися от них только величиною. Понятие об этих более слабых („вторичных") валентностях можно получить из рассмотрения структуры кристаллов. Подобно тому, как в кристалле каменной соли каждый атом натрия окружен шестью равноотстоящими от него атомами хлора, а хлор окружен шестью атомами натрия,— во

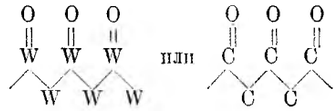
---

[1]) Бар = *дина/см*² = 0,00075 *мм* Hg.

всех других кристаллах существует такое раздробление валентностей, при чем число этих мелких валентностей у атома данного элемента в различных случаях может быть, вообще говоря, различно. Поверхности металлов и многих других твердых тел, которые являются кристаллами, так же, как и какая-нибудь внутренняя плоскость кристалла, по структуре должна быть похожа на шахматную доску. На ней в известном порядке должны быть расположены свободные валентности поверхностных атомов. Благодаря этим ненасыщенным валентностям, пространство между поверхностными атомами и над ними окружены полем электрических сил, более интенсивных, чем внутри кристалла. Вот существованием такого-то поля и можно объяснить явления адсорбции. Адсорбция с этой точки зрения есть не что иное, как связывание исходящими от наружных атомов или молекул свободными валентностями молекул или атомов, попадающих на поверхность.

Газовые молекулы, ударяющиеся о поверхность, в общем не отражаются эластически от нее, но конденсируются, если за время одного колебания молекулы на поверхности успевают потерять часть энергии. Происходящее одновременно с этим испарение адсорбированных молекул идет как независимый процесс. Если между скоростями конденсации и испарения существует различие, то происходящее вследствие этого временное задерживание молекул газа на поверхности и представляет собой адсорбцию. Адсорбция, следовательно, есть результат кинетики равновесия.

Наглядно адсорбированный слой можно представить себе так:



Степень адсорбции может зависеть от двух причин. Во-первых, от того, насколько велики силы на поверхности: если силы слабы, „жизнь“ адсорбированной молекулы коротка,— если они велики, то скорость испарения очень медленна, и поверхность может быть сплошь покрыта слоем в одну молекулу толщины. Кроме того, адсорбция зависит от температуры, которая играет ту роль, что от нее зависит только скорость испарения. Очевидно, что чем выше температура, тем величина адсорбции меньше.

До сих пор мы говорили об адсорбции на поверхности металл в. По Лэнгмюру и на поверхности аморфных тел, а также и жидкостей имеет место существование мономолекулярного слоя. Изучая явления поверхностного натяжения жидкостей, Лэнгмюр нашел, что тонкие масляные пленки на поверхности жидкости, когда масло растворено в жидкости, обыкновенно не превосходят одной молекулы в толщину.

В случае аморфных тел, у которых Лэнгмюр также рассматривает силы сцепления, как силы химические, на поверхности их также должны существовать свободные валентности, которые и обусловливают адсорбцию.

Непосредственные определения количеств газов, адсорбированных стеклом, а также слюдой и платиной, приводят Лэнгмюра к убеждению, что даже при очень низких температурах (— 183° С) адсорбция не превышает мономолекулярной толщины. Почти во всех случаях адсорбция оказалась процессом вполне и легко обратимым. Если адсорбцию рассматривать как подвижное равновесие между скоростями конденсации и испарения, то можно подсчитать количество молекул, которые нападают в одну секунду на данную поверхность, и число молекул, которые в данный момент испаряются,— и вычислить отсюда изотерму адсорбции. Элементарные ячейки, образуемые поверхностными атомами твердого тела, могут, вообще говоря, удерживать молекулы газа различным образом, но если взять простейший случай, когда на каждую ячейку приходится по одной молекуле газа, то зависимость между количеством адсорбированного газа q и давлением p будет такая:

$$q = \frac{abp}{1 + bp}, \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

где a и b — постоянные. Результаты экспериментов со стеклом, слюдой и платиной в это уравнение укладываются очень хорошо.

Надо заметить здесь, что все разобранные до сих пор случаи касались лишь гладких поверхностей. В случае поверхностей пористых соотношения будут иными,— там будет иметь место абсорбция, т.-е. удерживание газа в капиллярных пространствах. То же самое приходится сказать и о стекле, где толщина адсорбированного слоя оказывается значительно превышающей одну молекулу и где, следовательно, должны играть свою роль и другие факторы помимо адсорбции в том виде, как ее понимает Лэнгмюр.