

**П. БАРРЕ КИНЕТИКА  
ГЕТЕРОГЕННЫХ  
ПРОЦЕССОВ**



# **CINÉTIQUE HÉTÉROGÈNE**

**P. BARRET**  
Professeur à la Faculté des Sciences  
de Dijon

**GAUTHIER-VILLARS**  
Paris 1973

**П.Барре**

# **КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Перевод с французского  
канд. хим. наук Н. З. ЛЯХОВА

Под редакцией  
профессора В. В. БОЛДЫРЕВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва 1976



Книга посвящена кинетике процессов, имеющих огромное теоретическое и особенно практическое значение (например, процессов окисления металлов при высоких температурах, процессов карбидирования, азотирования, сульфидирования металлов и т. д.). Это удачное дополнение к недавно изданной монографии Б. Дельмона «Кинетика гетерогенных реакций» («Мир», 1972). Данная книга является первой попыткой развить систематический подход к рассмотрению механизма гетерогенных реакций на уровне элементарных стадий.

Книга предназначена для научных работников и инженеров, занимающихся вопросами химии твердого тела, катализа, технологии неорганических материалов. Ее можно рекомендовать в качестве учебного пособия для аспирантов и студентов, специализирующихся в указанных областях.

*Редакция литературы по химии*

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкий размах исследований в области химии твердого тела, характерный для современной физической химии, вызвал повышенный интерес к кинетике гетерогенных процессов, которая с каждым годом из экзотической и малоизвестной области науки превращается в неотъемлемую часть химической кинетики.

Возросшее значение кинетики гетерогенных процессов, естественно, ставит вопрос о создании наряду со специальными монографиями книг, которые, отражая современное состояние проблемы, одновременно были бы доступны и для неспециалиста и могли бы служить введением в кинетику гетерогенных процессов. Такой и является книга «Кинетика гетерогенных процессов» П. Барре — известного французского специалиста в области гетерогенной кинетики.

В первой части книги даны основные понятия и представления химической кинетики, в частности те из них, которые касаются кинетики гетерогенных реакций. В ней сопоставлены особенности кинетики реакций в открытых и закрытых системах, рассмотрены методы экспериментального изучения кинетики гетерогенных реакций, при этом особое внимание уделено реакциям, происходящим в системах газ — твердое тело.

Во второй части книги, посвященной детальному анализу механизма различных гетерогенных реакций, рассмотрена взаимосвязь между процессами зародышеобразования, роста зародышей и морфологией образующегося продукта реакции, подробно изложены теории роста пленок продукта реакции, причем модель этих процессов рассмотрена с выделением элементарных стадий на молекулярном уровне. Большое внимание уделено роли процессов переноса в гетерогенных реакциях.

Книга Барре может служить хорошим дополнением к вышедшей в издательстве «Мир» в 1972 г. книге Б. Дельмона «Кинетика

гетерогенных реакций», поскольку в ней основной упор сделан именно на те процессы, которым Дельмон уделил меньше внимания. Кроме того, существует и различие в подходе к кинетическому исследованию. Барре постоянно стремится вложить в константы, определяемые из формального кинетического рассмотрения, физический смысл. И хотя ему это удастся сделать более или менее последовательно, пожалуй, лишь для процессов окисления и сульфидирования металлов такое стремление автора продвинуться дальше обычных приемов формального кинетического анализа кажется нам по-настоящему интересным.

Барре стремится дать читателю практические рекомендации, начиная от выбора аппаратуры и методики исследования и кончая приемами определения кинетических параметров, иллюстрируя сказанное многочисленными примерами.

В библиографии, приводимой в конце каждой главы, заметное место занимают ссылки на работы советских ученых. В дополнение к ним можно порекомендовать читателям монографии по гетерогенной кинетике \*), вышедшие в нашей стране, а также выпущенный в ГДР сборник статей по химии твердого тела \*\*).

*В. Болдырев*

---

\*) Будников П. П., Гинстлинг А. М., Реакции в смесях твердых веществ, Стройиздат, М., 1965; Любов Б. Я., Кинетическая теория фазовых превращений, Metallurgizdat, М., 1969; Розовский А. Я., Кинетика топохимических реакций, «Химия», М., 1974.

\*\*) «Festkörperchemie», herausgeben von V. V. Boldyrev und K. Meyer, Vlg. Grundstoffindustrie, Leipzig, 1973.

## ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Считаю для себя большой честью издание этой книги на русском языке. Я с большим удовлетворением воспринимаю тот факт, что моя работа займет место в одном ряду с признанными трудами советских специалистов.

Для гетерогенной кинетики, даже если ограничить ее реакциями газ—твердое тело, характерно большое разнообразие ситуаций, что создает серьезные трудности при попытке изложить этот предмет с общих позиций и организовать его преподавание. Предлагаемая вашему вниманию книга представляет собой попытку синтезировать нечто среднее между монографией, предназначенной для исследователей, и учебником для студентов и аспирантов. По этой причине в ней, в частности, нельзя найти исчерпывающего библиографического обзора. И наоборот, чтобы избежать различных толкований в определении скорости реакции и облегчить переход к способам описания, принятым в гомогенной кинетике, нам пришлось включить в эту книгу главу, содержащую точные формулировки таких понятий, как глубина протекания и степень превращения реакции. Кроме того, одной из основных наших задач было установление связи между кинетикой гетерогенных процессов и гомогенной кинетикой, и не только с точки зрения формальных аналогий, но и по отношению к методам изучения кинетических механизмов реакций.

Такую аналогию легче всего удастся провести для случая образования достаточно толстых пленок окислов, если при этом исходить из гипотезы нейтральности диффундирующих частиц (или дефектов). Эта гипотеза противоположна другой, лежащей в основе теории Вагнера, — гипотезе о полной диссоциации дефектов. Теория Вагнера изложена во многих работах, и поэтому мы не стали воспроизводить ее еще раз во всех деталях. Основная трудность, с которой сопряжена эта теория, — необходимость включать в



рассмотрение неравновесные элементарные процессы, протекающие на границах раздела фаз. Напротив, преимущество теории, изложенной в данной книге, как раз в том и состоит, что в ней неравновесные межфазовые стадии органически входят в соответствующие уравнения; на этой основе получены выражения для полной скорости реакции как функции температуры и парциальных давлений газообразных компонентов системы.

Была сделана и другая попытка — найти общий подход к описанию систем, в которых твердый продукт реакции образует отдельные зародыши, и систем, в которых происходит формирование пленки твердого продукта, непроницаемой для молекул газа.

В этом плане мы вновь обратились к основным теориям «образования — роста», дополнив их рассмотрением элементарных стадий, предшествующих появлению отдельных зародышей. Важная роль в разработке этих теорий, как, впрочем, и других разделов гетерогенной кинетики, принадлежит советским ученым.

Издание этой книги на русском языке стало возможным благодаря широкому и плодотворному сотрудничеству между СССР и Францией, особенно в области науки, — сотрудничеству, основанному на давних дружеских традициях.

В заключение я хотел бы выразить благодарность издательству «Мир» за большую работу по осуществлению и перевода и издания моей книги.

*П. Барре*

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ФРАНЦУЗСКОМУ ИЗДАНИЮ

Во все времена химическая кинетика составляла значительную часть того раздела науки, который мы обычно называем физической химией. Стоит подчеркнуть, что физическая химия теряет свою специфичность все больше и больше по мере того, как все определеннее становится предмет химической науки как целого.

Среди многих проблем для химика существует одна из важнейших — определение времени, необходимого для протекания превращений в наблюдаемых системах. Знание этого времени особенно важно для инженеров, в чью задачу входит производство новых химических материалов за определенные промежутки времени, но не решение вопроса о механизме реакций, используемых в том или ином производстве. Именно инженеры чаще всего должны быть уверены в том, что применяемый ими материал не подвергнется никаким спонтанным превращениям в течение предполагаемого времени его использования, несмотря на термодинамическую нестабильность этого материала в условиях его применения.

Если проанализировать фундаментальные работы по кинетике, выполненные в течение последних десятилетий, то обращает на себя внимание то обстоятельство, что значительная часть из них относится к гомогенной кинетике, т. е. к кинетике, рассматривающей практически единственную газообразную или жидкую фазу. Гораздо меньшее число кинетических исследований может быть отнесено к изучению гетерогенных систем. Легко убедиться, что эта относительная «непопулярность» обусловлена отнюдь не отсутствием оригинальных исследований, которыми изобилует эта область, и еще в меньшей степени — недостатком проблем, требующих решения. Скорее разнообразие и сложность ситуаций, с которыми приходится сталкиваться в гетерогенной кинетике, обескураживают исследователей, пытающихся сформулировать основы достаточно общей теории в этой области.

Среди множества процессов с участием твердых тел реакции газов с твердыми телами стали предметом наибольшего числа теоретических и экспериментальных исследований. Тем не менее слишком часто встречаются еще «белые пятна» — теории, требующие для своего завершения введения многочисленных упрощающих предположений, что, в конце концов, делает их неприменимыми к большинству реальных систем.

В этой области, которая, как известно каждому, имеет большое значение для техники, поскольку включает среди прочих проблемы химической стойкости металлов и сплавов при повышенных температурах, имеется совокупность данных, достаточно согласующихся между собой, чтобы попытаться создать теорию, согласующуюся с экспериментальными данными и объясняющую их. Эту важную задачу и пытается решить профессор Барре, известный своими работами, выполненными в его лаборатории в Дижонском университете.

Написанная им книга подводит определенный итог его деятельности, который, несомненно, будет оценен по достоинству и теми, кого интересуют общие проблемы химической кинетики, и теми, кто, занимаясь конкретными задачами, пожелает обратиться к фундаментальным механизмам, лежащим в основе взаимодействия газ — твердое тело.

Весьма приятно также, что издательство «Готье-Виллар» приняло решение обратиться вновь, спустя десять лет после публикации монографии по окислению металлов, к этой области, имеющей столь важное значение как в научном, так и в прикладном аспекте.

*Ж. Бенар*  
Директор Парижской высшей  
национальной химической школы

*Хочу выразить искреннюю признательность  
моим сотрудникам О. Морель и Д. Бертранди  
за их вклад в создание этой книги.*

## ВВЕДЕНИЕ

Во время работы над этой книгой мы ставили задачу выдвинуть, по крайней мере в области кинетики гетерогенных реакций газ — твердое тело, единую концепцию, которая, не маскируя особенности этого раздела химической кинетики, способствовала бы упорядочению различных ее частей в единую логическую конструкцию. Мы также стремились подчеркнуть те аналогии, которые имеются между кинетикой гомогенных и кинетикой гетерогенных реакций.

В книге опущены специфические особенности кинетики реакций в системах твердое тело — твердое тело, твердое тело — жидкость или жидкость — газ. Мы сочли не относящимися к обсуждаемому предмету и гомогенные реакции, катализируемые на контакте с другими фазами. Хотя этот класс реакций имеет много общего с реакциями газ — твердое тело в той части, которая касается стадии адсорбции газа, его обычно относят к области гетерогенного катализа.

Мы считаем более целесообразным глубже рассмотреть специфические проблемы какой-то одной категории систем, чтобы сформулировать метод и придать нашим построениям некую единую форму, нежели описывать частные случаи, относящиеся ко всевозможным типам гетерогенных систем. Читатель при желании сам сможет перенести все наши рассуждения на те системы, которые интересуют его больше других.

Однако, ограничивая свои намерения таким образом, мы вынуждены были опустить многие важные вопросы. Поэтому некоторые экспериментальные результаты просто процитированы без какой-либо попытки их анализа.

Предметом наших рассмотрений мы решили сделать простейший случай изолированной реакции, которая может быть разбита на элементарные стадии.

При изложении основных идей мы стремились не задерживаться на чисто технических вопросах, представляющих интерес, по-види-



тому, лишь для узкоспециальных исследований, с таким расчетом, чтобы оставить больше места основным понятиям и представлениям, которые студенты, изучающие этот предмет, хотели бы найти в данной книге; кроме того, мы стремились обеспечить переход от сравнительно простых понятий гомогенной кинетики к более специфическим и сложным в кинетике гетерогенной.

Как отмечал Барк\*), наиболее удовлетворительный для понимания путь состоит в трактовке превращений в гетерогенных химических системах как проблемы динамики частиц и в создании термодинамики необратимых процессов, включая в нее равновесные состояния в качестве граничных условий. Применение этих методов к относительно сложным гетерогенным реакциям, по-видимому, не носило еще систематического характера.

За неимением феноменологической кинетики исследование механизмов реакций методом квазиравновесий при сохранении в качестве основы концепции переходного состояния остается фундаментом современных теорий как в гетерогенной, так и в гомогенной кинетике.

Оригинальность поведения многих гетерогенных систем заключается большей частью в том, что в ходе самой реакции в результате зародышеобразования возникает новая зона реакции на границе раздела между растущим зародышем и реагентом. В итоге реакционное пространство может оказаться разбитым на отдельные островки или разделенным на зоны в направлении пространственного развития реакции, каждая из которых отвечает локализации одной элементарной стадии. Эти однородные расширяющиеся области связаны между собой посредством диффузии активных компонентов под воздействием градиентов концентраций.

Если воспользоваться морфологическими моделями, учитывающими распределение твердого продукта в матрице исходного твердого реагента, то размеры этих зон можно выразить в виде функции полной степени превращения некоторой системы.

Для установления степени соответствия законов в гомогенной и гетерогенной кинетике мы предложили следующую общую идею: «Скорость любой изолированной реакции является произведением эффективной удельной скорости на величину эффективной реакционной поверхности». Это правило хорошо проверено и основывается на законе заполнения среды продуктами реакции при условии, что зона реакции единственна и однородна. Если же она подразделяется на несколько подзон, каждая из которых отвечает некоторой элементарной стадии и может изменять свою глубину или протяженность в ходе реакции, то удельную скорость нельзя определить путем простого отнесения суммарной скорости к еди-

---

\*) *Burke J.*, La cinétique des changements de phase dans les métaux, Traduction par M. Moral, Masson, Paris, 1968.

нице площади одной из областей. Отсюда возникает необходимость введения двойного квазистационарного приближения, т. е. приходится полагать равными нулю не только временные производные концентраций активных компонентов в каждой из зон, но и временные производные протяженности этих зон.

Другими словами, явление, которому обычно уделяется внимание при изучении зависимости скорости реакции от времени в гетерогенной системе, есть не что иное, как прямое проявление квазистационарного режима в данной системе.

Две другие особенности еще более усложняют изучение кинетики реакций в гетерогенных системах. Первая из них — это большое число элементарных микроскопических процессов, участвующих в таких реакциях. Они имеют активационную природу и, как правило, не могут быть выделены в чистом виде или наблюдаться экспериментально.

Это часто приводит к построению более или менее вероятных моделей процесса на молекулярном уровне, которые основаны на классических представлениях физики твердого тела и в которых для простоты рассмотрены только предельные случаи. Анализ последовательности стадий, записанных таким образом, позволяет предсказать, в рамках сделанных предположений, зависимость скорости роста зародышей от давления и состава газовой фазы.

Вторая трудность состоит в том, что процесс образования зародышей растянут во времени. Скорость зародышеобразования связана с интенсивными переменными с помощью законов, отличающихся от тех, которые связывают эти же переменные со скоростью роста зародышей. Предсказать эти законы теоретически удастся крайне редко.

Основной целью наших исследований будем считать поиски одной или нескольких элементарных стадий, определяющих процесс. При этом классическим изменениям молекулярности реакции при изменении константы равновесия в кинетике гомогенных реакций или в кинетике гетерогенных каталитических реакций будут соответствовать изменения кинетического режима первого рода. Изменениями режима второго рода будем считать такие, которые являются результатом различного влияния интенсивных переменных на скорости образования и роста зародышей в отдельности.

В последующих главах будет сделана попытка показать, в какой мере можно приблизиться к пониманию механизма реакции, сопоставляя теоретические предсказания с изменениями, происходящими в системе при варьировании экспериментальных условий.



# Часть первая

---

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ. МЕТОДЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### Глава 1

#### СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

##### 1. ЗАКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ

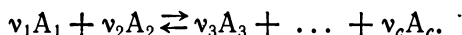
###### 1. РЕАКЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ

Химическую систему считают закрытой (или замкнутой), если в ней в течение всего времени химических превращений отсутствует массообмен с окружающей средой. Все изменения массы различных компонентов в такой системе происходят исключительно в результате химических реакций или других физико-химических превращений (например, изменений состояния), начинающихся самопроизвольно.

##### А. Гомогенные системы

###### *а. Простая химическая реакция*

Сначала рассмотрим изолированную химическую реакцию в монофазной закрытой системе:



Основной постулат химической кинетики предполагает, что изменение массы всех компонентов  $i$ , участвующих в реакции, пропорционально их молярным концентрациям  $M_i$  и стехиометрическим коэффициентам  $\nu_i$ , взятым со знаком «минус» для всех исходных реагентов и со знаком «плюс» для всех продуктов реакции:

$$m_i - m_i^0 = \nu_i M_i \xi \quad (i = 1, 2 \dots c), \quad (1.1)$$

где  $\xi$  — величина, характеризующая глубину протекания реакции от условного начала  $\xi = 0$ . Эта переменная, введенная впервые Жуге [1] и систематически использовавшаяся де Донде [2], получила впоследствии наименование «химическая переменная». Обычно ее называют «глубиной протекания» реакции. Значения  $m_1^0, m_2^0 \dots m_c^0$  соответствуют начальным количествам компонентов 1, 2 ...  $c$  в момент времени  $t = 0$ .



Таким образом, для закрытой реагирующей системы переменные  $m_1, m_2 \dots m_c$  могут быть заменены их выражениями через величины  $m_1^0, m_2^0 \dots m_c^0$  и  $\xi$ . Учитывая, что общая масса всех веществ в закрытой системе остается постоянной (по определению), и сложив почленно все уравнения системы (1.1), можно получить

$$0 = \sum_i \nu_i M_i. \quad (1.2)$$

Соотношение (1.2) выражает закон сохранения массы в ходе реакции, стехиометрическое уравнение которой можно записать в аналогичном виде:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (1.3)$$

или в несколько иной форме:

$$0 = \nu_3 A_3 + \dots + \nu_c A_c - |\nu_1| A_1 - |\nu_2| A_2.$$

Так появляется знак «минус» в соотношениях (1.1) и (1.2), а также в выводимых из них соотношениях (1.4) и (1.5) перед стехиометрическими коэффициентами первых членов химического уравнения, записанного в традиционной форме.

Если обозначить через  $n_i$  всегда положительное число молей каждого компонента, то  $n_i = m_i/M_i$  и соотношение (1.1) перепишется в виде

$$n_i - n_i^0 = \nu_i \xi \quad (i = 1, 2 \dots c). \quad (1.4)$$

Дифференцируя эти выражения, можно получить

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_c}{\nu_c} = d\xi. \quad (1.5)$$

В общем случае исходные реагенты не обязательно присутствуют в стехиометрических начальных количествах. Тогда тот из компонентов, который присутствует в меньшем количестве, будет определять максимально возможную глубину протекания  $\xi_{\max}$ . Этот реагент, называемый «лимитирующим» ( $l$  в индексе), оказывается полностью прореагировавшим, когда  $\xi$  достигает своего максимального значения, т. е.

$$0 - n_l^0 = \nu_l \xi_{\max},$$

откуда

$$\xi_{\max} = - \frac{n_l^0}{\nu_l}. \quad (1.6)$$

Можно теперь определить другую реакционную переменную — степень превращения  $\alpha$ , представляющую собой отношение

$$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = - \nu_l \frac{\xi}{n_l^0}. \quad (1.7)$$

Для реагента  $l$  соотношение (1.4) имеет вид

$$n_l - n_l^0 = \nu_l \xi.$$

Заменяя  $\xi$  в соотношении (1.7) этим выражением, получим

$$\alpha = \frac{n_l - n_l^0}{0 - n_l^0} = 1 - \frac{n_l}{n_l^0}. \quad (1.8)$$

Может случиться так, что превращение определяется состоянием равновесия в системе. Тогда  $\xi$  не достигает своего максимального значения  $\xi_{\max}$ , а лишь приближается к своему равновесному значению  $\xi_e$ . Таким ситуациям отвечает третья реакционная переменная  $\eta$ , иногда называемая «степенью завершенности» реакции [3]. Для ее определения положим

$$\eta = \frac{\xi}{\xi_e}. \quad (1.9)$$

Число молей реагента будет стремиться к равновесному значению  $n_i^e$ , такому, что

$$n_i^e - n_i^0 = \nu_i \xi_e,$$

тогда

$$\eta = \frac{n_i - n_i^0}{n_i^e - n_i^0}. \quad (1.10)$$

Степень завершенности стремится к единице при приближении системы к состоянию равновесия. Реакция называется необратимой, если при всех условиях  $\xi_e = \xi_{\max}$ .

**Примечание.** Если  $\xi=0$  для всех компонентов, то  $n_i = n_i^0$ . Это исходное состояние системы.

Если реакция прошла полностью слева направо согласно стехиометрическому уравнению и  $\xi_{\max} = 1$ , то для всех реагентов

$$\begin{aligned} n_1 - n_1^0 &= -|\nu_1|, \\ n_2 - n_2^0 &= -|\nu_2| \end{aligned}$$

и для всех продуктов

$$\begin{aligned} n_3 - n_3^0 &= |\nu_3|, \\ \cdot &\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \\ n_c - n_c^0 &= |\nu_c|. \end{aligned}$$

Следовательно, для всех компонентов реагирующей системы

$$n_i - n_i^0 = \nu_i \quad (i = 1, 2 \dots c).$$

Что же касается лимитирующего реагента, то

$$(n_i)_{\max} = 0$$

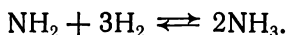
и

$$-n_i^0 = -|v_i|.$$

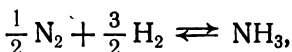
Итак, в прошедшей до конца реакции  $\xi_{\max} = 1$ , если полное число молей лимитирующего реагента равно численному значению стехиометрического коэффициента при этом реагенте в химическом уравнении.

В случае, когда  $n_i^0 \gg |v_i|$ , переход от  $\xi = 0$  к  $\xi = 1$  означает, что реакция в той форме, в какой она представлена стехиометрическим уравнением, прошла один раз, начиная с условного начала  $\xi = 0$ .

В качестве примера рассмотрим реакцию



Каждый раз, когда  $\Delta\xi = 1$ , образуется 2 моля аммиака. Но если выбрать стехиометрию в форме



то  $\Delta\xi = 1$  будет соответствовать образованию лишь одного моля аммиака.

Допустим, что состояние замкнутой системы полностью определено значениями переменных  $T, P, n_1, n_2 \dots n_c$ . Благодаря наличию соотношений (1.4) любые промежуточные состояния системы, в которой идет химическая реакция и для которой определены начальные количества молей всех компонентов  $n_1^0, n_2^0 \dots n_c^0$ , могут быть описаны с помощью всего лишь трех переменных  $T, P, \xi$ . Но если физические переменные  $T$  и  $P$  являются интенсивными, то химическая переменная  $\xi$  относится к экстенсивным. В самом деле, поскольку всегда остается свобода в выборе стехиометрических коэффициентов (можно их поделить или домножить все вместе на одно и то же постоянное число), глубина протекания реакции, выражаемая величиной  $\Delta\xi = 1$ , пропорциональна числу молей, участвующих в реакции согласно стехиометрическому уравнению.

Так, в приведенном выше примере, когда образуются либо два, либо один моль аммиака,  $\Delta\xi = 1$ .

Степень превращения  $\alpha$  свободна от этих недостатков. Именно поэтому чаще предпочитают пользоваться переменной  $\alpha$ .

Следует упомянуть еще одну реакционную переменную — удельную глубину протекания  $x$ , определяемую соотношением

$$x = \xi/V, \quad (1.11)$$

где  $V$  — объем системы. Этой переменной можно пользоваться лишь тогда, когда объем системы не меняется в ходе реакции.

Таблица 1.1

Реакционные переменные, связанные с протеканием реакции в замкнутой гомогенной химической системе

Химическая переменная Жуге — де Донде, или глубина протекания $\xi$	$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi$
Удельная глубина протекания $x$	$x = \xi/V$
Степень превращения $\alpha$	$\alpha = \frac{\xi}{\xi_{\max}} = -\nu_i \frac{\xi}{n_i^0} = \frac{n_i - n_i^0}{-n_i^0}$
Степень завершенности $\eta$	$\eta = \frac{\xi}{\xi_e} = \frac{n_i - n_i^0}{n_i^e - n_i^0}$

В табл. 1.1 собраны реакционные переменные, характеризующие глубину протекания выделенной реакции в замкнутой системе.

### б. Одновременные реакции

Если в гомогенной системе одновременно идут несколько реакций, каждая из которых характеризуется собственным превращением  $\xi_\rho$  ( $\rho = 1, 2 \dots r$ ) и собственным стехиометрическим уравнением  $0 = \sum_i \nu_{i\rho} A_i$ , то дифференциальные соотношения (1.5) справедливы для каждой из реакций:

$$\frac{d_\rho n_i}{\nu_{i\rho}} = \frac{d_\rho n_2}{\nu_{2\rho}} = \dots = \frac{d_\rho n_c}{\nu_{c\rho}} = d\xi_\rho \quad (\rho = 1, 2 \dots r), \quad (1.12)$$

где  $d_\rho n_i$  представляет собой число молей  $n_i$  компонента  $i$ , соответствующих изменению на  $d\xi_\rho$  глубины протекания  $\rho$ -й реакции.

Полное изменение  $dn_i$  числа молей  $n_i$  компонента  $i$  в результате протекания  $r$  одновременных реакций равно

$$dn_i = d_1 n_i + d_2 n_i + \dots + d_r n_i = \sum_\rho d_\rho n_i$$

или с учетом соотношения (1.12)

$$dn_i = \sum_\rho \nu_{i\rho} d\xi_\rho \quad (i = 1, 2 \dots c). \quad (1.13)$$

Интегрируя от  $t^0$  с учетом  $\xi_\rho^0 = 0$  ( $\rho = 1, 2 \dots r$ ) до момента времени  $t$ , получим соотношение

$$n_i = n_i^0 + \sum_\rho \nu_{i\rho} \xi_\rho \quad (i = 1, 2 \dots c), \quad (1.14)$$

которое заменяет выражение (1.5), справедливое для случая единственной реакции.



## Б. Гетерогенные системы

### а. Общий случай

Результаты предыдущего раздела, полученные для случая протекания  $r$  одновременных химических реакций в замкнутой гомогенной системе, легко обобщаются на случай гетерогенных систем. Пусть компоненты, каждый из которых принадлежит к нескольким фазам 1, 2 ...  $\phi$ , участвуют одновременно в реакциях, описываемых  $r$  стехиометрическими уравнениями

$$0 = \sum_i \sum_{\alpha} v_{i\alpha}^{\alpha} A_i \quad (\rho = 1, 2 \dots r). \quad (1.15)$$

Применение соотношений (1.5) к каждому из этих уравнений в итоге дает

$$\frac{d_{\rho} n_1^1}{v_{1\rho}^1} = \frac{d_{\rho} n_1^2}{v_{1\rho}^2} = \dots = \frac{d_{\rho} n_1^{\phi}}{v_{1\rho}^{\phi}} = \frac{d_{\rho} n_2^1}{v_{2\rho}^1} = \dots = \frac{d_{\rho} n_c^{\phi}}{v_{c\rho}^{\phi}} = d\xi_{\rho}. \quad (1.16)$$

Вклад  $r$  реакций в увеличение числа молей компонента  $i$  в состоянии  $\alpha$  равен

$$dn_i^{\alpha} = \sum_{\rho=1}^r d_{\rho} n_i^{\alpha} = \sum_{\rho} v_{i\rho}^{\alpha} d\xi_{\rho}. \quad (1.17)$$

Если все  $\xi_{\rho}$  первоначально равны нулю, то интегрирование уравнения (1.17) приводит к выражению для общего числа молей  $i$ -го компонента в  $\alpha$ -й фазе:

$$n_i^{\alpha} = (n_i^{\alpha})^0 + \sum_{\rho} v_{i\rho}^{\alpha} \xi_{\rho}. \quad (1.18)$$

В то же время, суммируя в уравнении (1.16) почленно числители и знаменатели, относящиеся к одной фазе, получим

$$\frac{d_{\rho} n_1}{\sum_{\alpha} v_{1\rho}^{\alpha}} = \frac{d_{\rho} n_2}{\sum_{\alpha} v_{2\rho}^{\alpha}} = \dots = \frac{d_{\rho} n_c}{\sum_{\alpha} v_{c\rho}^{\alpha}} = d\xi_{\rho}. \quad (1.19)$$

Если принять

$$\sum_{\alpha} v_{i\rho}^{\alpha} = v_{i\rho}, \quad (1.20)$$

что весьма удобно, то соотношение (1.17) можно переписать в форме

$$\frac{d_{\rho} n_1}{v_{1\rho}} = \frac{d_{\rho} n_2}{v_{2\rho}} = \dots = \frac{d_{\rho} n_c}{v_{c\rho}} = d\xi_{\rho}. \quad (1.21)$$

Тогда полное изменение  $dn_i$  числа молей  $n_i$  компонента  $i$  при одновременном протекании  $r$  реакций будет иметь тот же вид, что

и для гомогенной системы:

$$dn_i = \sum_{\rho=1}^r d_{\rho} n_i.$$

Отметим, что если среди  $r$  реакций существуют такие, которые приводят лишь к изменению фазового состояния, то соответствующие им коэффициенты  $v_{i\rho} = \sum_{\alpha} v_{i\rho}^{\alpha}$  будут равны нулю и такой переход из одной фазы в другую не изменит массы рассматриваемого компонента. Можно, следовательно, уменьшить число членов в сумме на величину  $r - r'$ , равную числу реакций, отвечающих простым фазовым изменениям. Тогда

$$dn_i = \sum_{\rho=1}^{r'} d_{\rho} n_i. \quad (1.22)$$

Интегрируя, как и прежде, в интервале времени от  $t^0$  до  $t$  и учитывая соотношение (1.19), получим для  $n_i$  выражение в той же форме, что и соотношение (1.14):

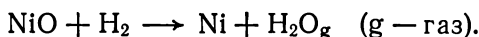
$$n_i = n_i^0 + \sum_{\rho=1}^{r'} v_{i\rho} \xi_{\rho} \quad (i = 1, 2 \dots c). \quad (1.23)$$

Здесь учтено, что  $\xi_{\rho} = 0$  при  $t = t^0$  и  $v_{i\rho} = \sum_{\alpha} v_{i\rho}^{\alpha}$ .

### б. Пример реакции в системе твердое тело — газ

Все общие результаты, полученные выше, легко применить к гетерогенной системе, в которой протекает одна-единственная реакция и каждый компонент которой принадлежит лишь к одной фазе.

Рассмотрим реакцию



Для обозначения компонентов NiO, H<sub>2</sub>, Ni и H<sub>2</sub>O<sub>g</sub> будем использовать индексы 1, 2, 3 и 4 соответственно. Система включает три фазы:

твердая фаза NiO: 1;

твердая фаза Ni: 3;

газовая фаза H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O: 2, 4;

$$v_1^1 = -1, \quad v_2^2 = -1, \quad v_3^3 = 1, \quad v_4^4 = 1.$$

Имеем

$$\frac{dn_1^1}{-1} = \frac{dn_2^2}{-1} = \frac{dn_3^3}{+1} = \frac{dn_4^4}{+1} = d\xi.$$

Следует заметить, что в частном и простейшем случае, когда каждый компонент существует лишь в виде одной фазы и в системе протекает единственная реакция, коэффициенты  $\nu_{i\rho} = \sum_{\alpha} \nu_{i\rho}^{\alpha}$  представляют собой стехиометрические коэффициенты веществ, входящих в химическое уравнение, независимо от фазы, к которой эти вещества принадлежат. В рассматриваемом примере

$$\nu_1^1 = \nu_1 = -1, \quad \nu_2^2 = \nu_2 = -1, \quad \nu_3^3 = \nu_3 = 1, \quad \nu_4^4 = \nu_4 = 1.$$

Предположим, что в реакцию вступают 10 молей NiO с 3 молями  $H_2$  в присутствии в начальный момент 1,5 моля Ni и 0,8 моля  $H_2O$ .

Лимитирующим реагентом в данном случае является водород. Максимальная глубина протекания этой реакции  $\xi_{\max}$  определяется по формуле (1.5):

$$-3 = -\xi_{\max}.$$

Расчет числа молей других компонентов при максимальной степени превращения дает

$$\text{для NiO: } n_1 - 10 = -3, \quad n_1 = 7;$$

$$\text{для Ni: } n_3 = 4,5;$$

$$\text{для } H_2O_g: n_4 = 3,8.$$

Количества веществ, претерпевших превращение, соответствуют тем, которые получились бы для утроенного стехиометрического уравнения.

При тех же начальных условиях, но для случая протекания реакции по тому же стехиометрическому уравнению до конечного состояния, соответствующего значению  $\xi = 1$ , число молей каждого компонента может быть рассчитано на основе дополнительно появившегося в реагирующей смеси одного грамм-атома никеля или моля паров воды:

$$\text{для Ni: } n_3 - 1,5 = 1, \quad n_3 = 2,5;$$

$$\text{для } H_2O_g: n_4 - 0,8 = 1, \quad n_4 = 1,8;$$

$$\text{для NiO: } n_1 - 10 = -1, \quad n_1 = 9;$$

$$\text{для } H_2: n_2 - 3 = -1, \quad n_2 = 2.$$

Этот пример наглядно показывает, что при заданном исходном состоянии системы конечное состояние, соответствующее  $\Delta\xi = 1$ , оказывается неопределенным. Чтобы полностью определить конечное состояние, можно, например, уточнить, что оно соответствует полному исчезновению лимитирующего реагента. Для конечного состояния, определенного таким способом, будем иметь  $\xi = 1$ , если условиться принять за исходное такое количество молей лимити-

рующего реагента, которое равно его стехиометрическому коэффициенту в химическом уравнении  $n_i^0 = \nu_i$ . Кроме этого частного случая, для которого  $\xi = \alpha$ , во всех других случаях приходится прибегать к степени превращения, если необходимо оперировать с реакционной переменной, изменяющейся от 0 до 1 при переходе системы из начального состояния в конечное при любом исходном количестве лимитирующего реагента.

С точки зрения кинетики протяженность границ рассматриваемой реакции, как будет показано позднее, является очень важным понятием. Требуются точные определения начального и конечного состояний, поскольку эти состояния в принципе могут быть выбраны произвольно. Так, например, наблюдаемые зависимости превращения от времени не обязательно будут одинаковыми, если при изучении кинетики исходить из толщины пленки на поверхности зерна или из полного числа зерен вплоть до полного исчезновения окиси никеля.

Использование степени превращения  $\alpha$  в том виде, в каком эта переменная определена формулой (1.8), предусматривает определение конечного состояния как полное исчезновение лимитирующего реагента. Этому соответствует значение  $\alpha = 1$ . Однако нужно отметить, что в закрытой гетерогенной системе лимитирующий реагент не обязательно должен быть твердой фазой; он может быть и газом. В последнем случае, как и в рассмотренном только что примере, степени превращения  $\alpha = 1$  будет соответствовать лишь частичное превращение окиси никеля.

Чтобы облегчить описание рассматриваемых в дальнейшем реакций в системах твердое тело — газ, условимся, что, как и в предыдущем примере, нечетные индексы всегда будут соответствовать различным твердым фазам, а четные — газообразным компонентам.

## 2. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

### А. Определение

Примем в качестве общего определения скорости реакции определение, предложенное де Донде:

скорость реакции  $v$  есть отношение изменения  $d\xi$  глубины протекания  $\xi$  реакции ко времени  $dt$ , необходимого для того, чтобы в системе произошло это изменение:

$$v = \frac{d\xi}{dt}. \quad (1.24)$$

Это совершенно общее определение справедливо для любой части системы, в которой давление, температура и состав однородны. Такая однородная подсистема, или часть пространства, если она трехмерна, имеет в выбранный момент  $t$  объем  $V$ . Тогда становится

возможным в каждый момент времени скорость  $v$  отнести к величине этого объема  $V$  и определить удельную скорость:

$$\mathcal{V} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (1.25)$$

Однородная область, в которой протекает реакция, может быть в принципе и двумерной, как в большинстве гетерогенных реакций, идущих на границе раздела фаз жидкость — жидкость, жидкость — твердое тело или твердое тело — твердое тело. Если обозначить через  $A$  площадь двумерной области, в которой, как и прежде, давление, температура и состав однородны, то для удельной скорости получается аналогичное выражение:

$$\mathcal{V} = \frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt}, \quad (1.26)$$

так как общее определение скорости  $v = d\xi/dt$  справедливо и в этом случае.

В общем случае, какой бы ни была область — трехмерной или двумерной, часть пространства, однородную по температуре, давлению и составу и изменяющую во времени свою протяженность, мы будем впредь называть «однородной областью (или зоной) распространения» реакции.

Поскольку глубина протекания реакции является термодинамической величиной, скорость реакции, которая дается выражением (1.24), также следует считать величиной термодинамической; причем, как отмечалось на стр. 18,  $\xi$  — экстенсивная переменная, и, следовательно, то же самое относится к  $d\xi/dt$ .

Степень превращения  $\alpha$  свободна от этих неудобств, так же как и скорость, определяемая дифференцированием соотношения (1.7):

$$v_\alpha = \frac{d\alpha}{dt} = - \frac{\nu_i}{n_i^0} \frac{d\xi}{dt}, \quad (1.27)$$

что делает предпочтительным использование этой величины для описания экспериментальных результатов при кинетических исследованиях.

В тех случаях, когда глубина протекания реакции ограничена положением равновесия, используют (вместо  $\alpha$ ) степень завершенности реакции  $\eta$  и скорость  $v_\eta$ , получаемую дифференцированием выражения (1.9):

$$v_\eta = \frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{\xi_e} v = \frac{\nu_i}{n_i^e - n_i^0} v. \quad (1.28)$$

Наконец, предполагается, что объем  $V$  системы (или площадь  $A$ , если речь идет о двумерной зоне реакции) не изменяется во времени. Чтобы подчеркнуть, что мы имеем дело именно с такой си-

стемой, будем обозначать скорость в этом случае через  $\mathcal{V}_V$ . Но при  $V = \text{const}$  соотношение (1.25) можно переписать в форме

$$\mathcal{V}_V = \frac{d}{dt} \left( \frac{\xi}{V} \right) = \frac{dx}{dt} = v_x, \quad (1.29)$$

т. е.  $v_x$  является временной производной соотношения (1.11), которым определяется удельная глубина протекания. Аналогичное выражение можно получить при условии  $A = \text{const}$ .

### Б. Соотношение между скоростью реакции и скоростью изменения числа молей какого-либо компонента

Так же как и выход реакции, соответствующий  $\Delta\xi = 1$ , пропорционален числу молей, участвующих в реакции по стехиометрическому уравнению, скорость реакции или удельная скорость, определенные соотношениями (1.24), (1.25) и (1.26), зависят одновременно от экспериментально определяемой скорости прироста числа молей того или иного компонента системы и от коэффициентов выбранного для данной реакции стехиометрического уравнения.

Поскольку все другие выражения для скорости реакции могут быть получены из  $v$  или  $\mathcal{V}$ , очень важно связать эти последние со скоростью прироста числа молей компонентов системы, учитывая при этом выбор того или иного стехиометрического уравнения. Из экспериментальных данных известно, что скорость реакции можно измерить по изменению некоторых других параметров, кроме числа молей компонента: обычно это молярная концентрация в единице объема или поверхности, масса вещества и т. п.

#### а. Закрытая гомогенная система. Случай единственной реакции

Дифференцированием соотношения (1.4) можно получить

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{\nu_i M_i} \frac{dm_i}{dt} \quad (i = 1, 2 \dots c). \quad (1.30)$$

Однако нельзя так просто заменить в выражении (1.30)  $n_i$  на произведение  $V \cdot C_i$ , так как изменение объема (или площади в двумерном случае) приведет к нарушению однородности системы по концентрациям и как следствие этого к возникновению диффузии, стремящейся выровнять концентрации. За время  $dt$ , в течение которого объем системы изменится на величину  $dV$ , концентрация  $i$ -го компонента в выбранной точке изменится на  $dC_i$  за счет изменений объема, диффузии и химической реакции:

$$dC_i = \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{V,D} dt + \left( \frac{\partial C_i}{\partial V} \right)_{\mathcal{R},D} dV + \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{V,\mathcal{R}} dt. \quad (1.31)$$

Индексы  $V$ ,  $D$ ,  $\mathcal{R}$  означают постоянство объема, отсутствие диффузии или химической реакции соответственно. Аналогичное

выражение можно получить и для поверхностной концентрации, заменив  $V$  на  $A$ .

Использование концентраций имеет смысл лишь тогда, когда объем фазы остается постоянным во времени, так как в этом случае удельная скорость выражается достаточно просто:

$$\mathcal{V}_V = v_x = \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt}. \quad (1.32)$$

**Примечание.** Если известна удельная скорость  $\mathcal{V}$ , то полная скорость  $v$  всегда является произведением:  $v = V \cdot \mathcal{V}$  для объемной реакции или  $v = A \cdot \mathcal{V}$  для поверхностной реакции независимо от того, меняются или нет  $V$  и  $A$  со временем. Но при изменяющихся  $V$  или  $A$  удельную скорость следует представлять в виде

$$\mathcal{V} = \frac{1}{V} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt} \quad \text{или} \quad \mathcal{V} = \frac{1}{A} \frac{1}{v_i} \frac{dn_i}{dt},$$

а не в виде

$$\mathcal{V} = \frac{1}{v_i} \frac{dC_i}{dt} \quad \text{или} \quad \mathcal{V} = \frac{1}{v_i} \frac{dc_i}{dt}$$

(концентрация на единицу объема обозначена через  $C$ , а на единицу площади — через  $c$ ).

Вернемся к выражению (1.31), чтобы уточнить смысл входящих в него членов:

$$\left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{V,D} = v_i \mathcal{V}_V, \quad \left( \frac{\partial C_i}{\partial V} \right)_{\mathcal{R},D} = - \frac{n_i}{V^2}.$$

Согласно второму закону Фика,

$$\left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right)_{\mathcal{R},V} = \nabla^2 (D_i C_i).$$

Тогда выражение (1.31) можно переписать в виде

$$\frac{dC_i}{dt} = v_i \mathcal{V}_V - \frac{n_i}{V^2} \frac{dV}{dt} + \nabla^2 (D_i C_i).$$

Если выражать скорость посредством  $v_a$ , то с помощью соотношений (1.27) и (1.30) получим

$$v_a = - \frac{1}{n_i^0} \frac{v_i}{v_i} \frac{dn_i}{dt}. \quad (1.33)$$

Полагая  $i = l$  или дифференцируя выражение (1.8), находим

$$v_a = - \frac{1}{n_l^0} \frac{dn_l}{dt}. \quad (1.34)$$

Для случая, когда протекание реакции лимитировано равновесием, имеем

$$v_{\eta} = \frac{1}{n_i^e - n_i^0} \frac{dn_i}{dt}. \quad (1.35)$$

### б. Закрытая гомогенная система.

#### Случай нескольких параллельных реакций

Если обратиться к равенствам (1.12), то становится очевидным, что точно такие же соотношения могут быть записаны для каждой из  $r$  реакций, протекающих в системе одновременно:

$$v_{\rho} = \frac{d\xi_{\rho}}{dt} = \frac{1}{v_{i\rho}} \frac{d_{\rho}n_i}{dt} \quad (\rho = 1, 2 \dots r). \quad (1.36)$$

Полная скорость изменения числа молей компонента  $i$  в результате одновременного протекания  $r$  реакций сразу же получается дифференцированием по времени соотношения (1.14):

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{\rho=1}^r v_{i\rho} \frac{d\xi_{\rho}}{dt}. \quad (1.37)$$

### в. Закрытая гетерогенная система.

#### Случай нескольких параллельных реакций

Скорость каждой из  $r$  реакций получается дифференцированием соотношений (1.16) и (1.19):

$$\frac{d\xi_{\rho}}{dt} = \frac{1}{v_{i\rho}^1} \frac{d_{\rho}n_i^1}{dt} = \dots = \frac{1}{v_{i\rho}^{\Phi}} \frac{d_{\rho}n_i^{\Phi}}{dt} \quad (1.38)$$

или с учетом соотношения (1.20):

$$\frac{d\xi_{\rho}}{dt} = \frac{1}{v_{i\rho}} \frac{d_{\rho}n_i}{dt} \quad (\rho = 1, 2 \dots r). \quad (1.39)$$

Для  $r - r'$  реакций, соответствующих лишь изменениям состояния,  $v_{i\rho} = 0$ , и тогда можно записать

$$\frac{d\xi_{\rho}}{dt} = \frac{1}{0} \frac{d_{\rho}n_i}{dt}.$$

Поскольку, согласно сделанному предположению,  $d\xi_{\rho}/dt$  есть величина конечная, не равная нулю, имеем

$$\frac{d_{\rho}n_i}{dt} = 0. \quad (1.40)$$

Иными словами, изменение состояния не приводит к изменению полного числа молей или массы компонента  $i$  в закрытой системе.



Полная скорость прироста числа молей компонента  $i$  в результате  $r'$  реакций, не являющихся изменениями состояния, равна

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{\rho=1}^{r'} v_{i\rho} \frac{d\xi_\rho}{dt}.$$

**Пример.** Рассмотрим закрытую гетерогенную систему, состоящую из металла  $M$ , его паров, кислорода и окисла металла  $MO$ .

Фаза $\alpha$ : газ (индекс 1)	твердый металл (2)	окисел (3)
Компонент $i$ : кислород (1)	металл (пары) (2)	окисел (3)
Реакция: окисление (1)	изменение состояния (2)	

С учетом соотношения (1.15) запишем стехиометрическое уравнение:

$$(1) \quad 0 = 4MO - 2O_2 - 2M^g - 2M^s,$$

$$(2) \quad 0 = M^g - M^s \quad (g - \text{газ}, s - \text{твердая фаза}).$$

В реакции  $\rho = 1$  для металла имеем

$$\sum_{\alpha} v_{i\rho}^{\alpha} = -2 - 2 = v_{2,1} = -4,$$

$$\frac{d\xi_1}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d_1 n_2^1}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d_1 n_2^2}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d_1 n_3^3}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d_1 n_1^1}{dt},$$

$$\frac{d\xi_1}{dt} = -\frac{1}{4} \frac{d_1 n_2}{dt}.$$

Попытаемся выразить скорость реакции  $\rho = 1$  через степень превращения  $\alpha$ .

Предположим сначала, что лимитирующим реагентом в этой системе является кислород:

$$v_{1,1} = -2,$$

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{2}{(n_1^1)^0} \left( -\frac{1}{4} \frac{d_1 n_2}{dt} \right) = -\frac{1}{2(n_1^1)^0} \frac{d_1 n_2}{dt}.$$

Если же принять в качестве лимитирующего реагента металл, то получим

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = \frac{4}{n_2^0} \left( -\frac{1}{4} \frac{d_1 n_2}{dt} \right) = -\frac{1}{n_2^0} \frac{d_1 n_2}{dt}.$$

Конечно, можно по-иному выбрать коэффициенты в стехиометрическом уравнении, что приведет к пропорциональному измене-

нию числа молей, соответствующих  $\Delta\xi = 1$ , но скорость, выраженная через степень превращения, при этом не изменится.

Рассмотрим теперь скорость изменения состояния  $\rho = 2$ :

$$\frac{d\xi_2}{dt} = \frac{d_2 n_2^1}{dt} = - \frac{d_2 n_2}{dt}.$$

Здесь мы имеем

$$\sum_{\alpha} v_{22}^{\alpha} = 1 - 1 = 0$$

и

$$\frac{d\xi_2}{dt} = \frac{1}{0} \frac{d_2 n_2}{dt}.$$

В общем случае  $d\xi_2/dt \neq 0$ , поэтому  $d_2 n_2/dt = 0$ , т. е. изменение состояния не вносит вклада в изменение полного числа молей, или массы металла, в закрытой системе.

Следовательно, полная скорость изменения числа молей металла равна

$$\frac{dn_2}{dt} = \sum_{\rho=1}^{r'} v_{1\rho} \frac{d\xi_{\rho}}{dt} = -4 \frac{d\xi_1}{dt}.$$

В табл. 1.2 можно найти наиболее часто используемые выражения для скорости и удельной скорости.

Таблица 1.2

Выражения, используемые для различных способов определения скорости реакции

Скорость	Удельная скорость
$v = \frac{d\xi}{dt}$	$\gamma = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ (или $\frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt}$ )
	$\gamma_V = v_x = \frac{d}{dt} \left( \frac{\xi}{V} \right) = \frac{dx}{dt}$ (при $V = \text{const}$ )
$v = n_l^{\gamma} \frac{d\alpha}{dt} = -v_l \frac{d\xi}{dt}$	$\tilde{v} = \frac{v}{V}$ (или $\frac{v}{A}$ )
	$= -\frac{v_l}{A} \frac{d\xi}{dt} = -v_l \gamma$
$v_{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt}$	$\tilde{v}_{\alpha} = -\frac{v_l}{n_l^0 A} \frac{d\xi}{dt} = -\frac{v_l}{n_l^0} \gamma$

## В. Кинетическое уравнение

### а. Изолированная реакция в закрытой гомогенной системе

Система предполагается однородной по температуре, давлению и составу. Представим в виде

$$V = V(T, P; n_1 \dots n_c) \quad (1.41)$$

уравнение состояния, связывающее полный объем данной фазы с независимыми переменными: температурой, давлением и числом молей каждого компонента.

Система, состояние которой полностью определено значениями переменных  $T, P, n_1 \dots n_c$ , является местом протекания изолированной химической реакции, т. е. такой реакции, глубина протекания которой может быть описана с помощью одной-единственной химической переменной  $\xi$ .

Согласно соотношениям (1.4), состояние системы в каждый момент времени  $t$  будет определено, если заданы значения трех переменных:  $T, P, \xi$ . Пусть все три переменные изменяются во времени, что можно выразить следующим образом:

$$T = T(t), \quad P = P(t), \quad \xi = \xi(t). \quad (1.42)$$

Мы можем приписать двум первым функциям любые законы изменения во времени, придав им смысл «функций-программ».

Программа изменения температуры должна быть применена к термостату, в котором находится система. Программирование давления может быть осуществлено, например, с помощью системы поршня, способного перемещаться.

Что же касается третьей функции  $\xi(t)$ , ее форма не может быть выбрана произвольно, поскольку определение скорости [уравнение (1.24)]

$$\frac{d\xi}{dt} = v$$

предполагает, что сама эта скорость является функцией состояния системы, т. е. функцией тех же переменных  $T, P, \xi$ :

$$\frac{d\xi}{dt} = v(T, P; \xi). \quad (1.43)$$

Таким образом, функция  $\xi(t)$  удовлетворяет дифференциальному уравнению (1.43), в котором значения  $T, P$  заменены их временными функциями:

$$\frac{d\xi}{dt} = v[T(t), P(t); \xi] = \bar{v}(t; \xi). \quad (1.44)$$

Последнее уравнение имеет решение, и оно является единственным [4], если задано значение  $\xi$  при  $t = 0$  (теорема Коши — Липшица).

Следовательно, мы получаем хорошо сформулированную задачу: найти это единственное решение. В этом можно усмотреть также подтверждение соотношения (1.43), в котором за переменной  $\xi$  скрываются исходные константы  $n_1^0 \dots n_c^0$  и которое означает, что скорость реакции  $v$  является функцией состояния системы.

#### б. Параллельные реакции в закрытой гомогенной системе

Все сказанное выше для одной реакции легко переносится на случай, когда в закрытой гомогенной системе идут одновременно  $r$  реакций, причем скорость каждой из них выражается соотношением (1.36):

$$v_\rho = \frac{d\xi_\rho}{dt} \quad (\rho = 1, 2 \dots r).$$

Примем снова, что скорость каждой реакции есть функция состояния системы:

$$\frac{d\xi_\rho}{dt} = v_\rho(T, P; n_1 \dots n_c). \quad (1.45)$$

Подставляя вместо числа молей  $n_1 \dots n_c$  их значения из выражения (1.14), получим

$$\frac{d\xi_\rho}{dt} = v_\rho\left(T, P; n_1^0 + \sum_{\rho} v_{i\rho} \xi_\rho \dots n_c^0 + \sum_{\rho} v_{c\rho} \xi_\rho\right). \quad (1.46)$$

Запись этого соотношения можно упростить, опустив константы  $n_1^0 \dots n_c^0$ , но подразумевая, что они входят в уравнение скорости в качестве начальных условий:

$$\frac{d\xi_\rho}{dt} = v_\rho(T, P; \xi_1 \dots \xi_r) \quad (\rho = 1, 2 \dots r). \quad (1.47)$$

При произвольно выбранных «функциях-программах» физических переменных  $P$  и  $T$  система уравнений (1.47) имеет единственное решение (теорема Коши — Липшица). Этим опять-таки подтверждается, что все  $r$  скоростей  $v_\rho$  являются функциями состояния системы [5].

#### в. Параллельные реакции в закрытой гетерогенной системе

Рассмотрим теперь  $r$  одновременных реакций в закрытой гетерогенной системе, из которых  $r - r'$  реакций описывают лишь изменения состояния входящих в систему веществ. В этом случае получаются идентичные выражения для скорости, так как соотношение (1.18) имеет для каждой фазы в гетерогенной системе ту же форму, что и соотношение (1.14) в гомогенной.

Однако в данном случае приходится предполагать, что известно уравнение состояния для каждой фазы рассматриваемой системы:

$$V^{\alpha} = V^{\alpha}(T^{\alpha}, P^{\alpha}; n_1^{\alpha} \dots n_c^{\alpha}). \quad (1.48)$$

Кроме того, считается, что каждая из этих фаз однородна по составу, давлению и температуре, а вся система в целом равновесна по давлению и температуре \*).

При этих условиях полный объем системы равен

$$V = \sum_{\alpha} V^{\alpha} = V(T, P; n_1^1 \dots n_{c-1}^{\rho}, n_c^{\rho}) \quad (\rho = 1, 2 \dots r), \quad (1.49)$$

где  $T$  и  $P$  — независимые физические переменные.

Если учесть, что скорость каждой из  $r$  реакций является функцией состояния системы, то можно записать

$$\frac{d\xi_{\rho}}{dt} = v_{\rho}(T, P; n_1^1 \dots n_{c-1}^{\rho}, n_c^{\rho}) \quad (\rho = 1, 2 \dots r). \quad (1.50)$$

Заменяя число молей каждого компонента в каждой фазе его выражением (1.18), получим

$$\frac{d\xi_{\rho}}{dt} = v_{\rho} \left[ T, P; (n_1^1)^0 + \sum_{\rho} v_{1\rho}^1 \xi_{\rho} \dots (n_c^{\rho})^0 + \sum_{\rho} v_{c\rho}^{\rho} \xi_{\rho} \right] \quad (1.51)$$

( $\rho = 1, 2 \dots r$ )

или (опуская исходные константы)

$$\frac{d\xi_{\rho}}{dt} = v_{\rho}(T, P; \xi_1 \dots \xi_r) \quad (\rho = 1, 2 \dots r). \quad (1.52)$$

Как в предыдущем случае, система уравнений (1.52) допускает единственное решение, и, следовательно, можно рассматривать  $r$  скоростей  $v_{\rho}$  как функции состояния системы.

Основной проблемой химической кинетики для любых систем (с одной или несколькими реакциями, гомогенных или гетерогенных) следует считать установление формы кинетического уравнения или, иными словами, выяснение вида функции

$$v_{\rho} = v_{\rho}(T, P; \xi_1 \dots \xi_r).$$

## II. ОТКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ

По определению открытые системы — это такие системы, в которых, помимо обмена энергией с окружающей средой, может происходить массообмен по одному или нескольким компонентам, входящим в систему.

\*) Равновесие по давлению и температуре не следует понимать как термодинамическое, поскольку в системе идут реакции. В данном случае равновесие означает равенство давлений и температур во всех точках системы. — Прим. перев.

## 1. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

## а. Случай одной реакции

Увеличение  $dm_i$  массы компонента  $i$  за время  $dt$  определяется теперь протеканием химической реакции в системе и подводом того же компонента извне за то же время. Обозначим этот дополнительный подвод вещества через  $d_e m_i$  [6].

Изменение массы или числа молей компонента  $i$ , обусловленное собственно химическим превращением, может быть вычислено по формулам для закрытых систем:

$$dm_i = \nu_i M_i d\xi + d_e m_i \quad (1.53)$$

или

$$dn_i = \nu_i d\xi + d_e n_i. \quad (1.54)$$

Скорость реакции, определенная, как и для закрытых систем, с помощью соотношения

$$v = \frac{d\xi}{dt},$$

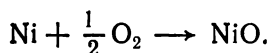
связана со скоростью изменения числа молей компонента  $i$  выражением

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \left( \frac{dn_i}{dt} - \frac{d_e n_i}{dt} \right). \quad (1.55)$$

Эта скорость оказывается пропорциональной разнице между скоростью изменения числа молей компонента  $i$  в целом в системе и скоростью подвода того же компонента извне.

Рассмотрим примеры некоторых реакций в гетерогенных системах.

## 1) Окисление металла:



Если за счет подвода кислорода поддерживать давление его в системе постоянным, то

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = 0.$$

Тогда скорость реакции равна

$$\frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{\nu_{\text{O}_2}} \frac{d_e n_{\text{O}_2}}{dt} = 2 \frac{d_e n_{\text{O}_2}}{dt}.$$

Как видно, она определяется скоростью подвода кислорода извне, необходимой для компенсации его убыли за счет поглощения металлом.

При желании или необходимости выразить скорость реакции через изменение количества  $Ni$ , скорость подвода которого извне равна нулю,

$$\frac{d_e n_{Ni}}{dt} = 0,$$

получают то же соотношение, что и для закрытой системы:

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{v_{Ni}} \frac{dn_{Ni}}{dt} = - \frac{dn_{Ni}}{dt}.$$

Поскольку никель в этом случае — лимитирующий реагент, для скорости, выраженной через степень превращения  $\alpha$ , можно записать

$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{v_{Ni}}{n_{Ni}^0} \frac{d\xi}{dt} = - \frac{1}{n_{Ni}^0} \frac{dn_{Ni}}{dt} = \frac{2}{n_{Ni}^0} \frac{d_e n_{O_2}}{dt}.$$

Полное изменение массы в системе за время  $dt$  определяется соотношением

$$\sum_i dm_i = \sum_i v_i M_i d\xi + \sum_i d_e m_i. \quad (1.56)$$

Однако член, характеризующий изменение массы в системе за счет химической реакции, как и в случае закрытой системы, равен нулю:

$$0 = \sum_i v_i M_i.$$

Это соотношение выражает закон сохранения массы в ходе химической реакции, описываемой стехиометрическим уравнением

$$0 = \sum_i v_i A_i.$$

Следовательно,

$$dm = \sum_i dm_i = \sum_i d_e m_i = d_e m. \quad (1.57)$$

Закон сохранения массы для случая открытой системы с одной реакцией будет формулироваться следующим образом: полное изменение массы в системе за время  $dt$  равно количеству вещества, поступившему в систему за то же время из окружающей среды.

Для реакции окисления  $Ni$  кислород — единственный компонент, по которому происходит обмен со средой. Поэтому полное изменение массы в системе таково:

$$dm = M_{O_2} d_e n_{O_2}.$$

Тогда можно записать

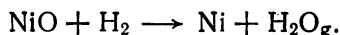
$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2}{M_{O_2}} \frac{dm}{dt}$$

и

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{2}{n_{Ni}^0 M_{O_2}} \frac{dm}{dt}.$$

Таким образом, в данном случае можно следить за протеканием реакции с помощью термовесов с непрерывной регистрацией изменения массы системы во времени.

2) В качестве другого примера возьмем систему с двумя газообразными компонентами:



Предположим, что восстановление NiO проводится таким образом, что парциальные давления водорода и паров воды остаются постоянными во времени. Практически это можно осуществить, подводя извне водород и удаляя из системы образующуюся в ходе реакции воду. Тогда

$$\frac{dn_{H_2}}{dt} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{dn_{H_2O}}{dt} = 0.$$

Скорость реакции будет определяться скоростью обмена того или другого газообразного компонента со средой:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_{H_2}} \frac{d_e n_{H_2}}{dt} = \frac{d_e n_{H_2}}{dt}$$

или

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\nu_{H_2O_g}} \frac{d_e n_{H_2O_g}}{dt} = -\frac{d_e n_{H_2O_g}}{dt}.$$

Изменение массы системы во времени равно

$$dm = \sum_i d_e m_i = M_{H_2} d_e n_{H_2} + M_{H_2O} d_e n_{H_2O_g} = d_e m.$$

Следовательно,

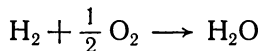
$$\frac{dm}{dt} = M_{H_2} \frac{d_e n_{H_2}}{dt} + M_{H_2O} \frac{d_e n_{H_2O_g}}{dt}.$$

Заменяя производные их значениями, выраженными через  $d\xi/dt$ , получим

$$\frac{dm}{dt} = (M_{H_2} - M_{H_2O}) \frac{d\xi}{dt}.$$



Если рассмотреть реакцию



и записать для нее закон сохранения массы:

$$0 = -M_{\text{H}_2} - \frac{1}{2} M_{\text{O}_2} + M_{\text{H}_2\text{O}},$$

то получим

$$M_{\text{H}_2} - M_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{1}{2} M_{\text{O}_2}.$$

Если учесть, что лимитирующим реагентом является NiO, то скорость реакции, выраженная как функция степени превращения, будет иметь следующий вид:

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{n_{\text{NiO}}^0 (M_{\text{H}_2} - M_{\text{H}_2\text{O}})} \frac{dm}{dt}$$

или

$$\frac{da}{dt} = \frac{-2}{n_{\text{NiO}}^0 M_{\text{O}_2}} \frac{dm}{dt}.$$

Скорость реакции связана с изменением массы системы, обусловленным удалением кислорода из окисла.

Если экспериментальные условия позволяют поддерживать постоянными парциальные давления водорода и паров воды, то кинетика реакции, как и в предыдущем примере, может быть прослежена по изменению массы образца во времени.

### б. Случай нескольких реакций

С учетом проведенного выше рассмотрения для изменения массы  $i$ -го компонента можно записать

$$dm_i = \sum_{\rho} v_{i\rho} M_i d\xi_{\rho} + d_e m_i. \quad (1.58)$$

Если речь идет о гетерогенной системе, то справедливо соотношение (1.20):

$$v_{i\rho} = \sum_{\alpha} v_{i\rho}^{\alpha}.$$

Следовательно, между скоростями  $(d\xi_{\rho}/dt)$   $r$  реакций и скоростями изменения числа молей компонентов за счет реакций и подвода реагентов извне существует соотношение

$$\sum_{\rho} v_{i\rho} \frac{d\xi_{\rho}}{dt} = \frac{dn_i}{dt} - \frac{d_e n_i}{dt}. \quad (1.59)$$

Число молей, обменивающихся со средой, распределяется между реакциями и фазами, что можно символически представить следующим образом:

изменение массы компонента  $i$  за время  $dt$  во всех фазах одновременно за счет реакции  $\rho$  и подвода реагентов, участвующих в той же реакции:

$$d_{\rho}m_i = v_{i\rho}M_i d\xi_{\rho} + d_e m_i; \quad (1.60)$$

изменение массы того же компонента  $i$  за время  $dt$  только в одной фазе  $\alpha$  в результате протекания всех реакций и подвода компонента  $i$  извне к этой фазе:

$$dm_i^{\alpha} = \sum_{\rho} v_{i\rho}^{\alpha} M_i d\xi_{\rho} + d_e m_i^{\alpha}. \quad (1.61)$$

Полное изменение массы в открытой системе за время  $dt$  можно записать в виде

$$dm = \sum_i \sum_{\rho} d_{\rho}m_i = \sum_i \sum_{\rho} v_{i\rho} M_i d\xi_{\rho} + \sum_i d_e m_i. \quad (1.62)$$

Легко убедиться в том, что

$$\sum_i \sum_{\rho} v_{i\rho} M_i d\xi_{\rho} = \sum_{\rho} \left( \sum_i v_{i\rho} M_i \right) d\xi_{\rho}$$

Как и для закрытых систем, в этом случае имеем

$$0 = \sum_i v_{i\rho} M_i.$$

Это соотношение выражает закон сохранения массы при протекании  $r$  реакций, каждая из которых описывается стехиометрическим уравнением (1.15):

$$0 = \sum_i \sum_{\alpha} v_{i\alpha}^{\alpha} A_i = \sum_i v_{i\rho} A_i \quad (\rho = 1, 2 \dots r),$$

откуда следует, что

$$\sum_i \sum_{\rho} v_{i\rho} M_i d\xi_{\rho} = 0. \quad (1.63)$$

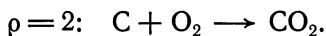
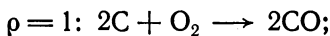
Окончательно для открытой системы со многими реакциями получается выражение, аналогичное соотношению (1.57):

$$dm = \sum_i d_e m_i = d_e m.$$

Полное изменение массы в системе за время  $dt$  равно массе, приобретённой этой системой извне, независимо от числа одновременно протекающих в системе реакций. В общем случае для всех компонентов системы, которые не участвуют в обмене со средой,

справедливы те соотношения, которые установлены для закрытых систем без каких-либо видоизменений.

**Пример.** Окисление углерода:



Предположим, что экспериментальная методика позволяет вводить в реакционный объем кислород и выводить из него окись и двуокись углерода таким образом, что парциальные давления всех трех компонентов при этом остаются постоянными, т. е.

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = 0, \quad \frac{dn_{CO}}{dt} = 0, \quad \frac{dn_{CO_2}}{dt} = 0.$$

Для  $O_2$  имеем

$$-\frac{d_e n_{O_2}}{dt} = v_{O_2, 1} \frac{d\xi_1}{dt} + v_{O_2, 2} \frac{d\xi_2}{dt} \quad \text{или} \quad \frac{d_e n_{O_2}}{dt} = \frac{d\xi_1}{dt} + \frac{d\xi_2}{dt}.$$

Для CO

$$\frac{d_e n_{CO}}{dt} = -2 \frac{d\xi_1}{dt}.$$

Для  $CO_2$

$$\frac{d_e n_{CO_2}}{dt} = -\frac{d\xi_1}{dt}.$$

Для C

$$\frac{d_1 n_C}{dt} = -2 \frac{d\xi_1}{dt}, \quad \frac{d_2 n_C}{dt} = -\frac{d\xi_2}{dt},$$

а в целом

$$\frac{dn_C}{dt} = -2 \frac{d\xi_1}{dt} - \frac{d\xi_2}{dt}.$$

Скорость изменения массы углерода определяется с помощью формул для закрытых систем, поскольку для этого компонента отсутствует массообмен со средой:

$$\frac{dm_C}{dt} = -M_C \left( 2 \frac{d\xi_1}{dt} + \frac{d\xi_2}{dt} \right).$$

Точно такое же выражение можно получить, записав изменение массы в открытой системе за время  $dt$  следующим образом:

$$dm = \sum_i d_e m_i = M_{O_2} d_e n_{O_2} + M_{CO} d_e n_{CO} + M_{CO_2} d_e n_{CO_2}.$$

Отсюда следует, что

$$\begin{aligned}\frac{dm}{dt} &= M_{O_2} \frac{d_e n_{O_2}}{dt} + M_{CO} \frac{d_e n_{CO}}{dt} + M_{CO_2} \frac{d_e n_{CO_2}}{dt} = \\ &= (M_{O_2} - 2M_{CO}) \frac{d\xi_1}{dt} + (M_{O_2} - M_{CO_2}) \frac{d\xi_2}{dt}.\end{aligned}$$

С учетом стехиометрического уравнения окончательно получим

$$\frac{dm}{dt} = -M_C \left( 2 \frac{d\xi_1}{dt} + \frac{d\xi_2}{dt} \right).$$

Изменение массы за время  $dt$  в открытой системе за счет газообразных компонентов равно изменению массы углерода за счет двух реакций.

Справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned}\frac{d_e n_{O_2}}{dt} &= -\frac{1}{2} \frac{d_e n_{CO}}{dt} - \frac{d_e n_{CO_2}}{dt}, \\ \frac{dn_C}{dt} &= \frac{d_e n_{CO}}{dt} + \frac{d_e n_{CO_2}}{dt}.\end{aligned}$$

Лимитирующим реагентом является углерод. Скорости двух реакций, выраженные через степень превращения, запишутся в виде

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha_1}{dt} &= \frac{2}{n_C^0} \frac{d\xi_1}{dt}, \\ \frac{d\alpha_2}{dt} &= \frac{1}{n_C^0} \frac{d\xi_2}{dt}.\end{aligned}$$

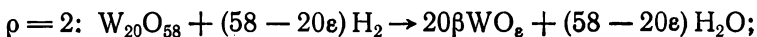
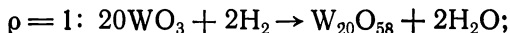
Отсюда можно получить

$$\begin{aligned}\frac{dn_C}{dt} &= -n_C^0 \left( \frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt} \right), \\ \frac{d_e n_{O_2}}{dt} &= n_C^0 \left( \frac{1}{2} \frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt} \right), \\ \frac{d_e n_{CO}}{dt} &= -n_C^0 \frac{d\alpha_1}{dt}, \quad \frac{d_e n_{CO_2}}{dt} = -n_C^0 \frac{d\alpha_2}{dt}.\end{aligned}$$

Эти последние соотношения, очевидно, не зависят от выбора коэффициентов в стехиометрическом уравнении.

В предыдущем примере речь шла о двух параллельных реакциях. Однако, как и в гомогенной кинетике, могут встретиться случаи, когда в гетерогенной системе одновременно протекают последовательные и параллельные реакции, образуя некую систему реакций. Поэтому первоочередной задачей всегда является идентификация реакций и приведение их в систему надлежащим образом.

Так, при исследовании процесса восстановления вольфрамового ангидрида  $WO_3$  водородом с помощью сочетания термовесового и рентгеновского методов анализа Дюфур [7] нашел, что в системе протекают следующие реакции:



Две первые реакции идут параллельно с поглощением одного и того же реагента — водорода. Однако в них присутствуют элементы последовательных процессов, поскольку при этом образуется промежуточное соединение  $WO_{2,9}$ . Чисто последовательными можно считать лишь две последние реакции.

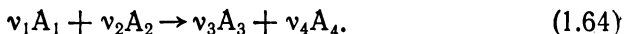
Если никакими экспериментальными методами нельзя выявить существование промежуточных продуктов в заметных количествах, то кинетика может характеризоваться одной переменной  $\xi$ , и в этом случае фактически имеют дело с единственной реакцией. Однако это не означает, что такая реакция будет идентична элементарной стадии.

Точно так же, как и в гомогенной кинетике или в кинетике гетерогенных каталитических реакций, каждую отдельно взятую реакцию можно представить определенным числом элементарных стадий. Позже мы подробно рассмотрим этот аспект химической кинетики в гетерогенных системах.

С экспериментальной точки зрения, когда при изучении гетерогенной реакции, например в системе газ — твердое тело, имеется возможность поддерживать постоянными парциальные давления газообразных компонентов, удобнее работать в открытых системах. В этом случае твердый реагент всегда является лимитирующим, и степень превращения  $\alpha$  легко определять и использовать в расчетах. Влияние величины парциального давления газа на кинетику может стать при этом предметом систематического исследования.

## 2. УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В ОТКРЫТОЙ СИСТЕМЕ ГАЗ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО

Рассмотрим систему газ — твердое тело, в которой протекает реакция



Как мы условились раньше, нечетные индексы соответствуют твердым компонентам (предполагается, что они не смешиваются), четные — газообразным.

В такой системе, если она открытая, лимитирующий реагент — всегда твердое вещество с индексом 1, и полную скорость превра-

щения всей системы можно выразить через скорость изменения числа молей этого лимитирующего реагента:

$$v = -\frac{dn_l}{dt} = -\nu_l \frac{d\xi}{dt} = n_l^0 \frac{d\alpha}{dt}. \quad (1.65)$$

Мы уже видели, что состояние закрытой системы полностью определено, если заданы значения переменных  $T, P, n_1, n_2 \dots n_i, n_j \dots$ . Однако рассматриваемая система является открытой.

Если парциальные давления газообразных компонентов  $P_2, P_4 \dots P_j \dots$  поддерживаются постоянными, то они представляют собой действующие факторы, которые можно задавать произвольно. В этих условиях мы говорим, что состояние системы полностью определено значениями переменных  $T, P_j \dots, n_i \dots$  или переменных  $T, P, x_j \dots x_i \dots$ .

Заменяя переменные в уравнении (1.52), используя соотношения (1.1) и (1.7) для глубины протекания  $\xi$  и степени превращения  $\alpha$  соответственно, можно выразить полную скорость реакции как функцию состояния системы

$$v = n_l^0 \frac{d\alpha}{dt} = v(T, P_j \dots; \alpha), \quad (1.66)$$

в которой подразумевается, что начальное количество молей лимитирующего реагента  $n_l^0$  уже учтено:

$$\nu(T, P_j \dots; \alpha) = n_l^0 v_\alpha(T, P_j \dots; \alpha).$$

Основная задача химической кинетики в системах газ — твердое тело состоит в выявлении смысла этой функции и в определении ее аналитического вида.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jouguet E., Mécanique des explosifs, Doin, 1917.
2. De Donder Th., Leçons de Thermodynamique et de Chimie Physique, rédigées par F. H. van den Dungen et C. van Lerberghe, Paris, Gauthier-Villars, 1920, p. 117.
3. Boudart M., Kinetics of Chemical Processes, Prentice-Hall, Inc., 1968, p. 9.
4. De Donder Th., Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), 23, 936 (1937).
5. De Donder Th., Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc.), 24, 15 (1938).
6. Prigogine I., Defay R., Thermodynamique Chimique, Desoer, Liège, 1950, p. 18.
7. Dufour L. C., Thèse d'état, Dijon, 1965, p. 66.

## Глава 2

### ВЫБОР АППАРАТУРЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

Как отмечалось в гл. 1, определение скорости реакции  $v = d\xi/dt$  и удельной скорости  $\mathcal{V} = (1/A) (d\xi/dt)$  является общим и справедливо для любой части системы, в которой давление, температура и состав однородны. Именно этими условиями — обеспечить однородность по всем параметрам — определяется выбор аппаратуры для экспериментальных исследований и условий проведения реакции.

Между тем в гетерогенных системах, в особенности в системах газ — твердое тело, реакционное пространство часто ограничено поверхностью раздела, которая более или менее доступна для газообразных реагентов. Вследствие этого часто бывает трудно избежать возникновения градиентов давления или концентрации. Твердые тела имеют самую различную теплопроводность. Многие неорганические соединения являются теплоизоляторами, в то время как реакции, в которых они принимают участие, сопровождаются значительными тепловыми эффектами. Отсюда следует возможность возникновения температурных градиентов в образце.

При выборе реактора в принципе необходимо руководствоваться теми же общими правилами, что и в гомогенной кинетике или в кинетике гетерогенных каталитических реакций. Теоретическое рассмотрение этого вопроса можно найти, например, в монографии Будара [1].

Идеальное функционирование реактора возможно лишь в том случае, когда будут соблюдены некоторые требования в отношении различных его характеристик, важнейшими из которых являются следующие:

*Массообмен с окружающей средой.* Если обмен отсутствует, то говорят о статической системе или о реакторе закрытого типа. Наоборот, если система открытая, то речь идет о реакторе непрерывного действия.

*Теплообмен с окружающей средой.* Если система термически изолирована, то реактор называется адиабатическим. В другом предельном случае, когда реактор имеет хороший тепловой контакт с термостатом, реализуется изотермический режим.

*Функционирование реактора при постоянном объеме или постоянном давлении* — в зависимости от выбора динамических переменных.

*Время пребывания реагента в реакторе.* Оно должно быть одинаковым для любого элемента массы реагента в любом элементе объема реактора. Другая возможность — создание определенного распределения по временам пребывания, например экспоненциального.

*Все свойства любого выбранного элемента объема реактора должны быть постоянны во времени.* В этом случае реактор работает в непрерывном (стационарном) режиме. В противном случае имеет место переходный режим (нестационарный). Обе эти возможности представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

## Классификация по Будару [1]

Предельные случаи функционирования реактора по отношению к:		
массообмену	закрытого типа	непрерывного действия
теплообмену	изотермический	адиабатический
динамическим переменным	постоянного объема	постоянного давления
времени пребывания	одинаковое	экспоненциальное распределение
пространственно-временным характеристикам	переходный режим (нестационарный)	непрерывный режим (стационарный)

Идеальным реактором для прямого измерения скорости реакции следует считать реактор открытого типа (изотермический) постоянного давления, который работает в непрерывном режиме и в котором состав в каждой точке одинаков благодаря тщательному перемешиванию\*). Такой реактор называется «реактором непрерывного типа с перемешиванием».

Проблема состоит в том, чтобы выяснить, насколько близко можно подойти к реализации этого идеального реактора для измерения скорости реакции в гетерогенной системе. Естественно, реактор должен быть приспособлен к характеристикам образца. В частности, для реакций газ — твердое тело способы решения этой проблемы будут различными в зависимости от того, идет ли речь об образце, состоящем из одного монокристалла, или же об образце, представляющем собой слой порошкообразного вещества.

## I. СЛУЧАЙ ПОРОШКООБРАЗНЫХ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ

Ограниченные рамки этой книги не позволяют нам систематически рассмотреть все типы реакторов, используемых обычно в

\*) Реактор идеального смешения (в гомогенной кинетике). — *Прим. перев.*



практике. Описание большого числа различных вариантов реакторов, а также наиболее существенных деталей их монтажа можно найти, например, в книге Болдырева [2].

В монографии Дельмона [3] дан подробный анализ различных моделей реакторов с неподвижным или кипящим слоем. Термины «статический» или «динамический» будут использованы для характеристики состояния газа в реакторе. В статическом реакторе отсутствует поток газа через твердый порошкообразный образец, в динамическом — газовый поток пересекает образец или омывает его.

Ниже будут рассмотрены некоторые примеры, в которых показаны основные детали расчетов переноса тепла и массы в реакторах.

## 1. ДИНАМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

Известно большое число работ, в которых обсуждаются преимущества и недостатки различных типов реакторов. В частности, Гофф, Боннетен и Летор [4] выявили две группы факторов, которые необходимо контролировать. В первую группу этих факторов, относящейся к характеристикам образца, можно выделить те из них, которые зависят от текстуры образца (компактной или пористой), от переноса тепла реакции, структуры поверхности, диффузионных процессов в твердой фазе и др. Вторая группа факторов характеризует реактор и объединяет различные свойства динамических реакторов с неподвижным, проходным или псевдооживленным слоем. Авторы перечисляют также достоинства и недостатки реакторов, работающих при очень низких давлениях.

Среди различных реакторов динамического типа, для которых вообще всегда существует проблема подогрева газа, поступающего на контакт с твердым телом, наибольшими преимуществами перед остальными обладает реактор с псевдооживленным слоем, во всяком случае в отношении однородности состава газа и равномерности распределения температуры по твердому образцу [5]. Однако, несмотря на эти преимущества, реакторы с псевдооживленным слоем сравнительно редко применяются в практике кинетических исследований. Причиной этого, несомненно, являются некоторые экспериментальные трудности, возникающие при эксплуатации таких реакторов (постоянство расхода газа, стабильность ожигения в тонком слое, вынос из реактора малых частиц и т. п.) [6].

Компромиссным решением было создание реактора, который по существу является промежуточным между реактором с неподвижным слоем \*) и реактором с псевдооживленным слоем. В реакторе

---

\*) Следует различать реактор с неподвижным слоем и реактор с проходным слоем [3]. — *Прим. перев.*

с подвижным слоем, предложенном Дельмоном [3], реакционная камера (рис. 1) по ходу процесса встряхивается с помощью несложного механического приспособления, вследствие чего порошок подвергается слабому ожигению и каждая его частичка постепенно перемещается по всему реактору. По мнению автора, предложенная система позволяет не только достичь равномерного превращения по всему образцу, но и устранить диффузионные затруднения. Если форма такого реактора выбрана удачно, то он позволяет почти полностью устранить градиенты состава газа благо-

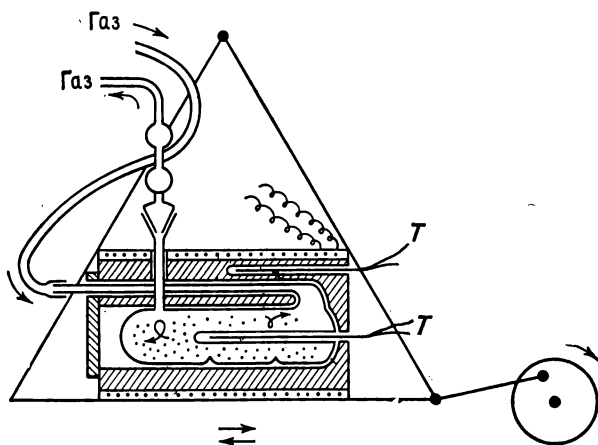


Рис. 1. Реактор с перемешиванием и с полуюкисленным слоем [3, 78].

даря его постоянному перемешиванию. Что же касается переноса тепла, то в данном случае он происходит в наилучших условиях.

В некоторых вариантах этого типа реакторов диспергирование и перемешивание образца производятся с помощью вибраторов [7]. Мы сохраним для такого типа аппаратов термин «реактор с подвижным слоем», имея в виду их качественное отличие от реакторов с псевдоожигенным слоем.

Каковы условия работы этого типа реакторов? Согласно классификации табл. 2.1, они могут функционировать как в непрерывном режиме с постоянной продувкой газом, так и в режиме с циркуляцией газа. В последнем случае реактор будет относиться к закрытым системам. При определенных ограничениях, накладываемых на скорость реакции и ее экзотермичность, рассмотренные реакторы могут быть изотермическими и функционировать с равным успехом как при постоянном объеме, так и при постоянном давлении (в широкой области давлений).

Однако в литературе отсутствуют какие бы то ни было указания относительно эффективности переноса вещества и тепла в

образце. С помощью специальных исследований следует всегда ограничивать область условий, в которых процессы переноса газа к поверхности зерен реагента не оказывают влияния на скорость реакции.

## 2. СТАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

### А. Закрытые системы

Статический режим может быть реализован в закрытой системе, если в ней отсутствуют перемещения газообразных компонентов. Простейший тип такого реактора представляет собой трубку или резервуар, куда помещен твердый образец в атмосфере газообразных реагентов и продуктов реакции. Стенки реактора поддерживаются при постоянной температуре либо с помощью термостата, либо с помощью регулируемого обогрева. Согласно табл. 2.1 в этом случае протекает реакция в закрытой системе при постоянном объеме и в изотермических условиях.

#### *а. Прямые измерения в объеме реактора*

Для проведения измерения степени превращения как функции времени в статической системе необходимо либо осуществить серию перерывов по ходу опыта, чтобы иметь возможность проанализировать состав газовой атмосферы, либо разместить измерительное устройство непосредственно в объеме реактора. В частности, если реакция протекает без изменения числа молей газообразных компонентов, как это имеет место при восстановлении окислов металлов водородом, то манометрические измерения оказываются невозможными и в этом случае периодический отбор проб для анализа состава газа является простейшим способом определения степени превращения по ходу реакции.

Однако методы непрерывной регистрации изменений в системе предпочтительнее. Идеальной можно считать возможность размещения измерительной системы непосредственно в реакторе. Часто в реактор помещают металлическую или кварцевую спираль, за растяжением которой (для измерения веса) следят с помощью катетометра, оптической или магнитной системы. Устройства такого типа, в которых весы Мак-Бена размещались полностью в термостате, описаны в работах [8—10].

Ниже обсуждаются некоторые вопросы, связанные с применением метода непрерывного взвешивания.

#### *б. Измерения в сообщающейся с реактором ячейке*

Если необходимая аппаратура для размещения датчика в самом реакторе отсутствует, то можно обратиться к методу измерения в ячейке, сообщающейся с реактором.

Манометр, сообщаящийся с реактором, позволяет следить за изменением степени превращения во времени согласно соотношению

$$\alpha(t) = \frac{P(t) - P_0}{P_f - P_0},$$

где  $P_0$  — начальное давление,  $P_f$  — конечное давление, соответствующее полному превращению твердого образца.

Этот метод предполагает, что выделяемое в результате реакции число молей газа отличается от поглощаемого. Если это условие не выполняется, то можно применить детектор, чувствительный к изменениям состава газа, например детектор по теплопроводности [11]. Точность измерений при этом во многом будет зависеть от скорости выравнивания состава газовой смеси между объемом реактора и объемом измерительной ячейки. Поддержание удовлетворительного равновесия возможно лишь в том случае, когда скорость диффузии велика по сравнению со скоростью изменения состава газа вблизи поверхности твердого реагента.

Главные неудобства статического режима в закрытых системах связаны со следующими характеристиками метода.

Поскольку система закрытая, реакция идет при переменных давлении и составе газообразных компонентов. Это существенно затрудняет интерпретацию получаемых результатов, что связано с воздействием на скорость процесса концентраций исходных газообразных реагентов и газообразных продуктов реакции.

Поскольку режим статический, не исключена возможность установления постоянных градиентов давления и состава газа внутри слоя твердого образца и особенно внутри зерен, если они пористые. Кроме того, как уже отмечалось, в случае быстрых реакций нельзя пренебрегать возможностью возникновения разрыва по составу между объемом реактора и объемом измерительной ячейки.

Каким образом можно преодолеть эти затруднения? Чтобы свести до минимума влияние изменений давления газообразных компонентов в системе, надо найти способ поддержания парциальных давлений постоянными. Обычно это достигается, например, при окислении металлических порошков или при термическом разложении некоторых твердых веществ, применением реакторов большого объема по сравнению с объемом твердого реагента. В этом случае даже полное превращение образца не приводит к существенным изменениям давления газообразных компонентов. Тем не менее с помощью очень чувствительных дифференциальных манометров можно следить по изменению давления в системе за протеканием химической реакции [12].

Однако нужно отметить, что использование реакторов большого объема сильно затрудняет их термостатирование, за исключением

тех случаев, когда не требуются достаточно высокие температуры и возможно применение водяных или воздушных термостатов.

Другое решение той же проблемы состоит в отказе от поддержания всего объема реакционной ячейки при одинаковой температуре. В этом случае в термостат помещают лишь собственно реактор с твердым образцом, соединяющимся с помощью трубки с газовым резервуаром большого объема, который находится уже при комнатной температуре или при температуре, отличающейся от температуры реактора [13].

Между тем такая модификация понятия реакционного объема не соответствует определению понятия закрытой системы. Описанная система скорее ближе к открытой, чем к закрытой, поскольку существует поток газа из реактора в дополнительный сообщающийся объем.

## **Б. Открытые системы**

### *а. Смесь газообразных реагента и продукта реакции*

Если в системе присутствуют одновременно газообразные реагент и продукт реакции, то можно так видоизменить предыдущую методику, что она будет эквивалентна открытой системе и позволит поддерживать постоянными выбранные значения парциальных давлений газообразных реагента и продукта.

Для этого обычно соединяют реактор, как и в предыдущем случае, с резервуаром, содержащим газ в количестве, достаточном для пополнения его убыли за счет реакции без заметных изменений полного давления в системе. Влияние выделяющегося газообразного продукта можно легко устранить путем его удаления из реактора с помощью вымораживания в ловушке, помещенной в жидкий азот (либо в охлаждающую смесь, если нужно получить заданное парциальное давление).

Однако в статическом режиме постоянство состава газовой смеси может поддерживаться лишь за счет взаимной диффузии реагента и продукта. Эта задача количественно исследована Дельмоном [14] для реактора с боковой ловушкой при восстановлении окиси никеля водородом.

Если диффузия не слишком велика по сравнению со скоростью самой реакции, то возникает ситуация, когда концентрация газообразного продукта в объеме реактора намного выше ожидаемой на основе температуры ловушки. Более того, эта концентрация не остается постоянной во времени.

Условия вблизи поверхности твердого реагента можно довольно легко рассчитать в квазистационарном приближении, если в рассматриваемой реакции одна молекула газа-реагента замещается

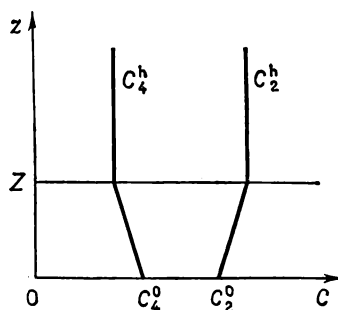
одной молекулой газа-продукта реакции. В таком случае речь пойдет об очень простой задаче эквимольарной диффузии.

Обозначим, как обычно, индексами 2 и 4 газообразные компоненты реагента и продукта. Тогда можно записать уравнение для потока вещества [15]:

$$\phi_2 = -CD \frac{dx_2}{dz} + x_2(\phi_2 + \phi_4), \quad (2.1)$$

где  $D$  — коэффициент взаимной диффузии компонентов 2 и 4,  $\phi_2$  и  $\phi_4$  — числа молей компонентов смеси газов, пересекающих единицу площади в единицу времени. Мы рассмотрим здесь одномерную задачу для потока, перпендикулярного плоской поверхности и направленного по оси  $Oz$  в сторону возрастающих положительных значений  $z$  (рис. 2).

Рис. 2. Профиль концентраций вблизи внешней поверхности образца для случая одновременного участия в реакции газообразных реагента и продукта.



Величина  $C$  представляет собой полную молярную концентрацию. В соответствии с этим  $x_2 = C_2/C$  и  $x_4 = C_4/C$  — мольные доли компонентов 2 и 4.

В случае эквимольарной стационарной диффузии

$$\phi_2 + \phi_4 = 0$$

и, следовательно,

$$\phi_2 = -CD \frac{dx_2}{dz}. \quad (2.2)$$

В квазистационарном режиме остается постоянной также полная молярная концентрация, и на основании этого можно записать

$$-\phi_2 = \phi_4 = D \frac{dC_2}{dz} = -D \frac{dC_4}{dz}. \quad (2.3)$$

Фактически все свелось к закону Фика для каждого компонента в отдельности.

Пусть  $Z$  — расстояние от поверхности твердого вещества, начиная с которого газовая смесь может рассматриваться как вполне

гомогенная. В предположении квазистационарного режима (рис. 2) имеем

$$-\phi_2 = \phi_4 = D \frac{C_2^h - C_2^0}{Z} = D \frac{C_4^0 - C_4^h}{Z}. \quad (2.4)$$

Обозначим через  $\delta_2$  и  $\delta_4$  относительные изменения концентраций, такие, что

$$\delta_2 = \frac{C_2^h - C_2^0}{C_2^h} \quad \text{и} \quad \delta_4 = \frac{C_4^0 - C_4^h}{C_4^h}. \quad (2.5)$$

Легко показать, что

$$\frac{\delta_4}{\delta_2} = \frac{C_2^h}{C_4^h}, \quad (2.6)$$

т. е. отношение перепадов концентраций обратно пропорционально отношению самих концентраций в гомогенной смеси.

Таким образом, режим проведения реакции, при котором скорость удаления газообразного продукта определяется его диффузией через газообразный реагент, во всех отношениях неудовлетворителен и его следует избегать.

*б. Случай, когда в реакторе присутствует один газ-реагент или продукт, разбавленный инертным газом*

Обозначим через  $C_1$  концентрацию инертного газа и примем для определенности, что в химической реакции участвует лишь газ-реагент. Тогда в уравнении (2.1) следует заменить индекс 4 индексом 1 и, кроме того, предположить  $\phi_1 = 0$ , так как инертный газ неподвижен.

После этих уточнений уравнение (2.1) примет вид

$$\phi_2 = -CD \frac{dx_2}{dz} + x_2 \phi_2. \quad (2.7)$$

В квазистационарном режиме полная молярная концентрация считается постоянной, и тогда уравнение (2.7) можно записать в форме

$$\phi_2 = -\frac{C}{C - C_2} D \frac{dC_2}{dz}. \quad (2.8)$$

Интегрируя это уравнение в пределах слоя толщиной  $Z$ , окончательно получим

$$\phi_2 = \frac{CD}{Z} \lg \frac{C - C_2^h}{C - C_2^0}. \quad (2.9)$$

Аналогичное выражение получается, если в уравнении (2.1) заменить индекс 4 индексом 2, т. е. для случая, когда в системе присутствует только газообразный продукт.

Если задать относительные перепады концентраций, определяемые соотношениями (2.5), то расчет приведет к профилям концентраций, представленным на рис. 3, а, б, причем

$$\delta_2 = \frac{C_1}{C_2^h} \left[ \exp\left(\frac{|\phi_2| Z}{CD}\right) - 1 \right], \quad (2.10)$$

$$\delta_4 = \frac{C_1}{C_4^h} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\phi_4 Z}{CD}\right) \right]. \quad (2.11)$$

Выводы те же, что и в предыдущем случае: следует избегать статических систем, в которых хотя бы один из газообразных ком-

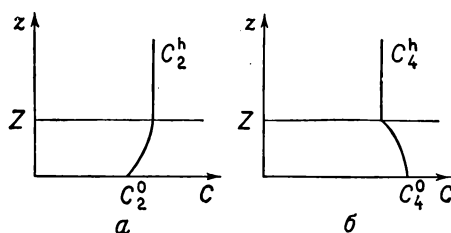


Рис. 3. а — Профиль концентраций вблизи поверхности образца для случая диффузии газообразного реагента в среде инертного газа. б — Профиль концентраций вблизи поверхности образца для случая диффузии газообразного продукта реакции в среде инертного газа.

понентов, участвующих в реакции, разбавлен инертным газом. Здесь возникает перепад концентраций, измеренных вдали от поверхности твердого образца и вблизи этой поверхности.

*в. Случай, когда в реакторе присутствует только один газ-реагент или продукт*

Отмеченные выше сложности не возникают, когда в системе присутствует лишь один газ, участвующий в реакции. В этом случае давление газа у поверхности образца не отличается от давления в объеме реактора. Применение статического реактора в открытом режиме не вызывает никаких затруднений. Исключение составляют очень низкие давления газа, если они задаются конденсацией пара в жидкость. Здесь может возникнуть ситуация, когда скорость конденсации может оказаться недостаточной для поддержания давления на постоянном уровне [14]. Однако такая возможность реализуется обычно лишь при очень низких давлениях или при крайне высоких скоростях реакции.



Применение термовесовых методов (рис. 6) вызывает меньше возражений при наличии в реакторе смеси газов. В этих же условиях можно использовать другие типы реакторов, позволяющие размещать в них устройства для рентгеноструктурного, дифференциального термического анализа и др. (рис. 7) (одна из моделей будет описана позднее).

Однако все реакторы обладают одним недостатком — наличием неподвижного слоя твердого порошкообразного образца. Вследствие этого устанавливаются градиенты давления газа от внешней границы слоя к его внутренним частям. Барре и Боннетен [16] исследовали эту задачу в деталях, а Перре [17] проиллюстрировал ее экспериментально.

**Течение газа в порошкообразном образце в начальной стадии реакции.** Для рассмотрения слоя твердых частиц авторы работ [16, 17] использовали представления, аналогичные развитым Тье-лем [18] и Вилером [19] для случая пористых зерен.

В нашем случае зерна твердого реагента предполагаются не пористыми, а имеющими форму пластинок с размерами, существенно малыми по сравнению с толщиной самого слоя. Слой порошка будем считать расположенным в «тупике» (рис. 4), т. е. имеющим лишь одну свободную поверхность. Кроме того, слой предполагается плоским и имеющим всюду одинаковую толщину  $E$ . В этом случае задача молекулярного течения газа в образце в направлении  $Ox$  является одномерной.

За исключением направления потока газа, решение будет одинаковым для реагента и продукта реакции. Вполне естественно, что скорость реакции должна быть чувствительной к изменениям давления.

Рассмотрим простой пример реакции термического разложения, в которой твердый продукт реакции не образует защитной пленки и скорость которой при заданных температуре и давлении газообразного продукта в пересчете на единицу площади поверхности раздела постоянна. Поскольку мы предположили форму зерен в виде пластинок, величина площади поверхности раздела не будет изменяться во времени при неизменных внешних условиях. Предположим, что удельная скорость реакции связана с давлением соотношением

$$\tilde{v} = k_T (P^e - P), \quad (2.12)$$

где  $k_T$  — константа скорости, зависящая только от температуры.

Скорость реакции, согласно этому выражению, будет равна нулю, как только давление в слое (или на некоторой его глубине) станет равным  $P^e$ . В действительности же равновесное давление не достигается ни в какой точке образца, но скорость реакции уменьшается по мере уменьшения отклонения от равновесного давления.

На основе закона Дарси [20, 21] легко записать уравнение для стационарного режима с источником.

Пусть  $q$  — число молей газа, выделяющихся за счет реакции в единицу времени в объеме  $\epsilon Adx$  межзеренного пространства ( $\epsilon$  — пористость слоя). Режим будет стационарным, если молярный поток в элементе объема  $\epsilon Adx$  равен  $-q$ . Тогда

$$A \frac{\partial}{\partial x} \left( B \frac{\partial P}{\partial x} \right) dx = -q, \quad (2.13)$$

где  $B$  — коэффициент проницаемости, фигурирующий в законе Дарси.

Обозначим поверхность единицы массы зерен до реакции через  $\sigma$  и плотность слоя через  $\rho$ .

В элементе объема  $Adx$  величина активной поверхности раздела равна  $\sigma \rho Adx$ . С этой поверхности в межзеренный объем  $\epsilon Adx$  в единицу времени выделяется число молей газа, равное

$$q = \frac{v_4}{|v_l|} \sigma \rho A k_T (P^e - P) dx, \quad (2.14)$$

где  $v_4$  и  $v_l$  — соответственно стехиометрические коэффициенты газообразного продукта и твердого реагента, который предполагается лимитирующим.

Если пренебречь изменениями коэффициента  $B$  в зависимости от  $x$ , то окончательно получим уравнение

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = - \frac{v_4}{|v_l|} \frac{\sigma \rho k_T}{B} (P^e - P). \quad (2.15)$$

Решение этого дифференциального уравнения второго порядка легко найти при следующих граничных условиях:

в глубине ячейки ( $x = 0$ ) стенка непроницаема и газовый поток равен нулю:  $(dP/dx)_{x=0} = 0$ ; на внешней поверхности слоя ( $x = E$ ) давление равно тому, которое задано в реакторе:  $P = P^0$ .

Если принять, что

$$\lambda = \sqrt{\frac{v_4 \sigma \rho k_T}{|v_l| B}}, \quad (2.16)$$

то решение запишется в виде

$$\frac{P^e - P}{P^e - P^0} = \frac{\text{ch}(\lambda x)}{\text{ch}(\lambda E)}. \quad (2.17)$$

Профиль давлений внутри слоя, рассчитанный по формуле (2.17), представлен на рис. 4. Поскольку  $\lambda E$  положительно, давление достигает своего максимального значения в глубине реакционного сосуда:

$$P_{(x=0)} = \frac{P^0 + P^e [\text{ch}(\lambda E) - 1]}{\text{ch}(\lambda E)}. \quad (2.18)$$

По всей толщине слоя давление оказывается выше, чем давление  $P^0$  у поверхности слоя, но эта разница тем меньше, чем меньше  $\lambda E$ .

Можно рассчитать также полную скорость превращений по всему слою, вычисляя поток газа, пересекающий внешнюю поверхность образца:

$$v_g = \int_{x=0}^{x=E} \frac{v_4}{|v_l|} \sigma \rho A \sigma dx = - \int_0^E AB \frac{d^2 P}{dx^2} dx = - AB \left| \frac{dP}{dx} \right|_{x=0}^{x=E}. \quad (2.19)$$

Дифференцированием выражения (2.17) находим

$$v_g = AB (P^e - P^0) \lambda \operatorname{th}(\lambda E). \quad (2.20)$$

Наличие в этом соотношении  $\operatorname{th}(\lambda E)$  сильно усложняет его использование. Однако в двух предельных случаях ( $\lambda E \ll 1$  и  $\lambda E \gtrsim 1$ )

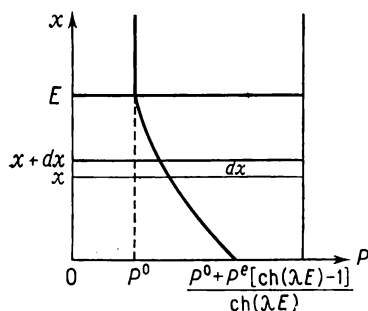


Рис. 4. Изменение давления в толще пористого слоя с плоской симметрией.

получаются относительно простые результаты. При малых  $\lambda E$   $\operatorname{th}(\lambda E) \sim \lambda E$ , при больших —  $\operatorname{th}(\lambda E) \sim 1$ .

Рассмотрим случай малых  $\lambda E$  ( $\lambda E < 0,2$ ). Это означает [формула (2.16)], что

$$k_T < \frac{0,04B}{\sigma \rho E^2} \frac{|v_l|}{v_4}, \quad (2.21)$$

т. е. константа скорости реакции относительно мала; с помощью формулы (2.17) находим, что  $P \approx P^0$  на любой глубине слоя. Тогда полная скорость реакции равна

$$v_g = AB (P^e - P^0) \lambda^2 E. \quad (2.22)$$

В этом выражении

$$AE \lambda^2 = \frac{v_4}{|v_l|} \frac{AE \sigma \rho}{B} k_T, \quad (2.23)$$

где в свою очередь

$$AE \sigma \rho = m \sigma = S. \quad (2.24)$$

Следовательно,

$$v_g = \frac{v_4}{|v_l|} Sk_T (P^e - P^0). \quad (2.25)$$

В этом предельном случае, согласно формуле (2.25), полная скорость реакции в образце пропорциональна суммарной площади поверхности раздела. Таким образом, все частицы в слое участвуют в реакции одновременно, причем поверхности раздела всех зерен образуют однородную зону большой протяженности. Мы будем характеризовать ситуацию, соответствующую этому предельному случаю, «режимом однородного контакта». Если зерна, предполагающиеся здесь плоскими, имеют разную толщину, то степень превращения каждой частицы в отдельности будет отличаться от степени превращения других частиц и всего образца в целом. Поскольку толщина зерен является единственным параметром, который характеризует их превращение, можно утверждать, что граница раздела в данный момент времени будет на одинаковой глубине для каждой частицы лишь в том случае, если все они имеют одинаковую толщину.

В общем случае, если условие однородного контакта и условие равенства размеров зерен выполняются одновременно, можно говорить, что реакция протекает в режиме одновременного вступления частиц в реакцию\*), т. е. в «режиме однородного инициирования».

Когда реализуются условия однородного контакта, из кинетических исследований допустимо извлекать те же выводы, которые можно было бы сделать, если бы наблюдение велось за процессом превращения (при давлении  $P^0$ ) одного-единственного зерна, а также выводы о характере определяющей стадии (гл. 6—8). Поэтому описанный выше режим протекания твердофазной реакции иногда называют «кинетическим».

На практике для осуществления такого режима требуется соблюдение условия (2.21). Поскольку толщина слоя стоит в знаменателе в квадрате, имеет смысл работать, в пределе, с монослоем непористых частиц, достаточно разделенных между собой для увеличения коэффициента проницаемости  $B$ , который входит в числитель; одновременно уменьшается  $\rho$ . Константа скорости реакции, зависящая от температуры, может быть довольно большой, но ни при каких условиях температура не должна превышать предела, выше которого перестает выполняться неравенство (2.21).

---

\*) Хотя это не оговаривается особо, здесь рассматривается случай, когда каждая частица реагирует одновременно со всей поверхностью. Для топокхимических реакций одновременность вступления в реакцию и равенство геометрических размеров частиц являются условиями необходимыми, но недостаточными для того, чтобы степень превращения каждой отдельно взятой частицы была равна степени превращения всего образца. — *Прим. през.*

При работе с монослоем частиц порошка масса образца оказывается очень маленькой, что предъявляет повышенные требования к чувствительности измерительной аппаратуры. Наиболее оправданно при этом применение микротермовесовых методов.

Необходимо отметить, что те же самые требования к образцу уменьшают риск возникновения перегрева или переохлаждения образца за счет собственных тепловых эффектов реакции, и, таким образом, процесс будет идти при температуре, близкой к температуре термостата.

Рассмотрим теперь другой предельный случай:  $\lambda E > 2$ , т. е.

$$k_T > \frac{4B}{\sigma \rho E^2} \frac{|v_l|}{v_4}. \quad (2.26)$$

Здесь константа скорости  $k_T$  по крайней мере в сто раз больше, чем в предыдущем случае.

Из соотношения (2.17) следует, что давление быстро возрастает с увеличением расстояния от поверхности в глубь слоя. Полная скорость реакции равна

$$v_g = AB(P^e - P^0)\lambda, \quad (2.27)$$

или, подставляя  $\lambda$  из формулы (2.16),

$$v_g = A \sqrt{\frac{v_4}{|v_l|} B \sigma \rho k_T (P^e - P^0)}. \quad (2.28)$$

Это выражение означает, что полная скорость реакции в рассматриваемом пределе пропорциональна не полной поверхности зерен, а площади  $A$  сечения пористого слоя.

Можно вычислить толщину  $E'$ , для которой в режиме однородного контакта и при тех же температуре и давлении будет наблюдаться тот же поток газа через внешнюю поверхность слоя. Для этого достаточно приравнять выражения (2.22) и (2.27), заменив в выражении (2.22)  $E$  на  $E'$ . Результат получается немедленно:

$$E' = \frac{1}{\lambda}. \quad (2.29)$$

Эта эквивалентная толщина не должна восприниматься как толщина реакционной зоны, установившейся в слое. Очевидно, это фиктивный параметр, поскольку для установления режима однородного контакта требуется, чтобы  $E'\lambda < 0,2$ .

В действительности в каждой зоне толщиной  $dx$  скорость реакции определяется потоком газа  $q$ , равным

$$q = \frac{v_4}{|v_l|} A \sigma \rho k_T (P^e - P^0) \frac{\text{ch}(\lambda x)}{\text{ch}(\lambda E)} dx. \quad (2.30)$$

Вблизи внешней поверхности слоя ( $x = E$ )

$$q_E = \frac{v_4}{|v_l|} A \sigma \rho k_T (P^e - P^0) dx. \quad (2.31)$$

Вблизи дна «лодочки» ( $x = 0$ ), так как  $\text{ch}(\lambda E) > 3,76$  при  $E\lambda > 2$ , скорость в зоне той же толщины  $dx$  примерно вчетверо меньше, чем у внешней поверхности.

Итак, степень превращения частиц порошка, расположенных на разной глубине, будет различной. В этом случае монодисперсность порошка не обеспечивает больше ни режима однородного контакта, ни режима однородного инициирования. Для характеристики таких ситуаций применяют обычно термин «диффузионный режим» \*); последний устанавливается тем быстрее, чем больше толщина слоя и чем меньше его проницаемость.

Для лучшего усвоения изложенного попробуем вычислить отношение толщин и констант скоростей двух слоев одинакового сечения, из которых один реагирует в режиме однородного инициирования, другой — в диффузионном режиме.

Соответствующие условия примем следующими:

$$\lambda' E' = 0,2, \quad \lambda E = 4.$$

Тогда

$$\frac{E'}{E} = 0,05 \frac{\lambda}{\lambda'}. \quad (2.32)$$

Равенство скоростей в обоих режимах [выражения (2.22) и (2.27)] приводит к другому соотношению:

$$E' \lambda' = \frac{\lambda}{\lambda'} = 0,2. \quad (2.33)$$

Объединяя соотношения (2.32) и (2.33), получим

$$\frac{E'}{E} = 0,01.$$

Если насыпная плотность слоев и удельная поверхность составляющих их реагентов одинаковы, то из выражения (2.33) можно найти

$$k' = 25k.$$

Если энергия активации равна примерно 20 ккал/моль при температуре 500 К, то разность температур составит

$$T' - T = 80\text{К}.$$

Таким образом, используя толщину слоя, в сто раз меньшую, работая с одним и тем же веществом при температуре существенно более высокой, можно получить одинаковую кажущуюся

\*) Внутридиффузионный режим (по общепринятой терминологии). — Прим. перев.

скорость для обоих образцов. При этом тонкий слой реагирует в кинетическом режиме, а более толстый — в диффузионном.

Удобным экспериментальным критерием определения режима протекания реакции являются опыты со слоями твердого реагента возрастающей толщины. До тех пор пока не будет достигнута граничная толщина, скорость реакции, выраженная через степень превращения, не должна зависеть от массы навески. Пренебрежение точной информацией о граничной толщине может привести к серьезным погрешностям не только в определении абсолютной величины скорости реакции, но и в определении энергии активации начального участка кинетической кривой.

В самом деле, выражение (2.28), полученное для диффузионного режима, показывает, что из зависимости  $\lg v_g$  от  $1/T$  можно найти кажущееся значение энергии активации

$$E_D = \frac{E}{2}. \quad (2.34)$$

Закон, определяющий зависимость скорости от давления, очевидно, при этом не изменится, но следует напомнить, что предыдущее рассмотрение выполнено для низких степеней превращения. По этой причине все выводы останутся справедливыми и для образцов, состоящих из зерен цилиндрической или сферической симметрии, при условии, что толщина слоя продукта (при малых  $\alpha$ ) много меньше радиуса таких частиц, чтобы можно было считать его плоским.

**Обобщение предыдущей задачи на случай произвольных степеней превращения.** Если реакция протекает в режиме однородного контакта, то скорость ее либо остается постоянной — в случае образца, состоящего из пластинок, либо изменяется пропорционально величине поверхности раздела — в случае сферических или цилиндрических частиц, составляющих образец. При этом должно быть принято допущение, что проницаемость  $B'$  твердого продукта, образующегося в результате реакции, лишь слабо отличается от проницаемости всего слоя.

Однако если реакция протекает в диффузионном режиме, то твердый продукт образует зону в верхней части слоя (рис. 5). Следствием этого будет изменение давления на внешней поверхности неразложившейся части образца: вместо  $P^0$  оно будет равно  $P_X^0$ , где  $X$  — толщина зоны, образованной продуктом реакции. Соотношение между  $P^0$  и  $P_X^0$  определяется величиной молекулярного потока в квазистационарном режиме при условии, что в зоне продукта толщиной  $X$  не происходит выделения газа. Интересующий нас поток дается выражением

$$v_g = AB' \frac{(P_X^0 - P^0)}{X}. \quad (2.35)$$

Полная скорость превращения внутренней неразложившейся части слоя, толщина которой равна  $E - X$ , может быть вычислена по формуле (2.20) с той лишь разницей, что  $E$  в ней надо заменить на  $E - X$ :

$$v_g = AB (P^e - P_X^0) \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]. \quad (2.36)$$

Объединяя выражения (2.35) и (2.36), получим

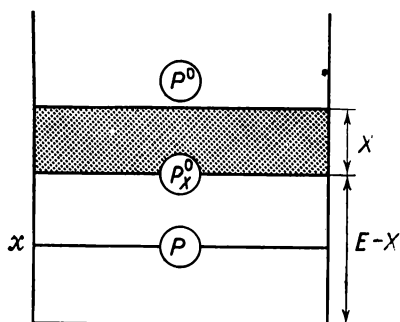
$$v_g = \frac{AB (P^e - P^0) \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]}{1 + (B/B') X \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]}. \quad (2.37)$$

Это выражение можно записать в форме закона сложения сопротивлений (импедансов):

$$\frac{1}{v_g} = \frac{1}{AB (P^e - P^0) \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]} + \frac{X}{AB' (P^e - P^0)}. \quad (2.38)$$

Отсюда следует, что полное сопротивление протеканию реакции  $1/v_g$  складывается из сопротивления реакции при постоянном

Рис. 5. Влияние слоя твердого продукта разложения (случай об- разца с плоской симметрией).



внешнем давлении  $P^0$  и из сопротивления стационарному течению газа через слой продукта толщиной  $X$  под воздействием перепада давления  $P^e - P^0$ .

Легко найти также  $P_X^0$ :

$$P_X^0 = \frac{B' P^0 + X B P^e \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]}{B' + X B \lambda \operatorname{th} [\lambda (E - X)]}. \quad (2.39)$$

Поскольку по предположению диффузионный режим считается установившимся, это означает, что в оставшемся реагирующем слое толщиной  $E - X$  автоматически выполняется условие  $\lambda(E - X) > 2$ , т. е. для любых значений  $X$ :

$$k_T > \frac{4B}{\sigma_p (E - X)^2} \frac{|v_I|}{v_4}. \quad (2.40)$$

Из этого неравенства формально следует, что  $k_T \rightarrow \infty$  при  $X \rightarrow E$ . Фактически же существует предел  $X_l$ , после которого оставшаяся



тонкая часть слоя толщиной  $E - X_l$  продолжает реагировать сначала в переходном, а затем и в кинетическом режиме.

Например, если принять  $X_l/E = 0,8$ , то для поддержания диффузионного режима необходимо, чтобы

$$k_T > \frac{4B |v_l|}{0,04\sigma p E^2 v_4}. \quad (2.41)$$

Иными словами, в данном случае константа скорости должна быть в 25 раз выше, чем этого требовалось для установления диффузионного режима в начальный период реакции.

Таким образом, во всей области, для которой выполняется неравенство (2.40),  $\text{th}[\lambda(E - X)] \sim 1$  и выражения (2.39) и (2.38) для  $P_X^0$  и  $1/v_g$  сильно упрощаются:

$$P_X^0 = \frac{P^0 + (B/B') P^e X}{1 + (B/B') X}. \quad (2.42)$$

Видно, что  $P_X^0$  постоянно растет по гиперболе с горизонтальной асимптотой  $P_X^0 = P^e$ .

Соппротивление реакции при том же условии равно

$$\frac{1}{v_g} = \frac{1}{A(P^e - P^0)} \left( \frac{1}{B\lambda} + \frac{X}{B'} \right), \quad (2.43)$$

т. е. полное сопротивление реакции является линейной функцией толщины  $X$  слоя продукта. При этом скорость будет гомографической функцией  $X$ . Очевидно, большой интерес представляет возможность установления связи между параметром  $X$  и полной степенью превращения образца.

Давление  $P^0$  — это такое давление, которое измеряется непосредственно в самом реакторе. Допустим, что оно измеряется в дополнительной сообщающейся ячейке или же вместо измерения просто полагаются на давление паров  $P^*$ , конденсирующихся в ловушке при заданной температуре. Если  $F$  — пропускная способность трубопровода, соединяющего объем реактора с объемом ловушки, т. е. величина, характеризующая скорость отвода газообразного продукта, то для скорости реакции можно записать выражение

$$v_g = F(P^0 - P^*). \quad (2.44)$$

Комбинируя его с выражением (2.43), получим

$$\frac{1}{v_g} = \frac{1}{(P^e - P^*)} \left[ \frac{1}{A} \left( \frac{1}{B\lambda} + \frac{X}{B'} \right) + \frac{1}{F} \right]. \quad (2.45)$$

Последнее уравнение резюмирует все наши выводы относительно диффузионного режима.

Если пропускная способность  $F$  велика, то она не оказывает практически никакого влияния, и давление у поверхности слоя в

точности равно  $P^*$ . Если проницаемость слоя продукта намного выше первоначальной проницаемости образца, то скорость определяется выражением (2.27), которое соответствует диффузионному режиму при малых степенях превращения. В рамках этого предположения скорость не зависит от толщины слоя.

Наконец, если  $B$  и  $B'$  — величины одного порядка, а  $F$  велика, то

$$\frac{1}{v_g} = \frac{1}{AB(P^e - P^*)\lambda} (1 + \lambda X). \quad (2.46)$$

При  $X \rightarrow E$ , поскольку в диффузионном режиме  $\lambda E > 2$ , сопротивление реакции минимум в три раза выше (скорость реакции в три раза ниже), чем при  $X \ll E$ .

Определение энергии активации, как мы видели, приводит к значениям, заниженным в два раза. Зависимость от давления может быть найдена корректно при условии, что ее определение производится в начальной стадии реакции или же методом выделения (гл. 4, стр. 145).

Приведенное исследование дает некоторые правила, которых следует придерживаться, чтобы получать результаты, имеющие конкретный смысл и легко поддающиеся интерпретации. В особенности это касается тех случаев, когда применяются термовесовые или другие методы с использованием неподвижных слоев в статическом режиме.

**Пример реактора с внутренним расположением измерительных устройств.** Установка, схематически представленная на рис. 6, включает как составную часть микровесы типа Мак-Бена, снабженные оптической системой регистрации растяжения кварцевой спирали [22]. Спираль размещена в водяной рубашке, термостатируемой с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$ . Собственно реактор ограничен частью трубы, располагающейся внутри регулируемой печи. Остальная часть трубы, так же как и трубопроводы от качки и подвода газа, снабжена подогревом, что позволяет работать с легко конденсирующимися газами.

Гравиметрические измерения удельной поверхности образцов с помощью адсорбции криптона могут производиться в этой установке без извлечения образцов из реактора. Принцип работы весов Мак-Бена не позволяет размещать спай термпары непосредственно в образце, который помещается тонким слоем на дне чашечки. Однако датчики дифференциального термического микроанализа [23], размещенные под чашечкой в непосредственной близости от нее, позволяют все же регистрировать изменения во времени теплообмена образцов со средой. Так же легко можно осуществить регистрацию магнитной восприимчивости образцов по ходу реакции. Весовой метод с применением кварцевых спиралей может быть в принципе заменен любым другим при условии, что

измерительная система устойчива к воздействию агрессивных газовых сред, которые могут присутствовать в системе при проведении некоторых реакций [24—27]. Если толщина порошкообразного твердого образца мала, то мала и его масса, и в этом случае следует выбирать микровесы с пределом измерения, не слишком превышающим величину обычно используемых навесок.

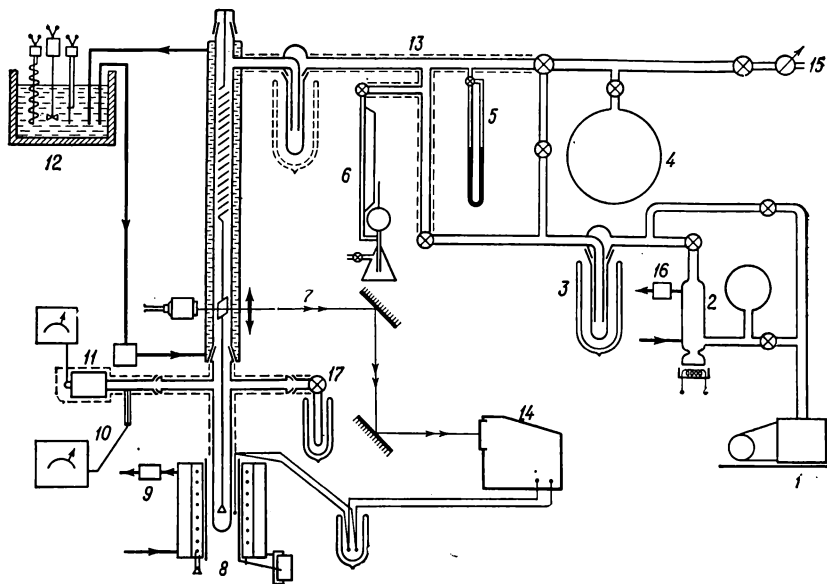


Рис. 6. Термовесовая установка с кварцевой спиралью.

1—ротационный насос; 2—ртутный диффузионный насос; 3—ловушка с жидким азотом; 4—газовый резервуар; 5—ртутный манометр; 6—манометр Мак-Леода; 7—оптическая система регистрации; 8—печь с дилатометрическим регулятором и водяным охлаждением; 9—система защиты печи; 10—датчик манометра Пеннинга и измерительное устройство; 11—датчик манометра Пеннинга и измерительное устройство; 12—система термостатирования кварцевой спирали (водно-циркуляционная); 13—обогреваемый газопровод; 14—регистратор перемещений спирали—измеритель температуры печи; 15—система напуска газа; 16—система защиты ртутного диффузионного насоса; 17—азотная ловушка или система напуска паров воды при заданном давлении.

Для точного определения начального момента реакции образец необходимо максимально быстро помещать в условия, соответствующие выбранным для данного опыта давлению и температуре. Быстрый напуск подогретого газообразного реагента малопригоден для этой цели в случае систем типа Мак-Бена, поскольку вызывает длительные колебания спирали с большой амплитудой.

Если исследуется реакция термического разложения, то быстрое удаление из реактора образующегося газа не представляет труда, но период прогрева образца в этом случае удлиняется, и в течение этого времени начало реакции и ее развитие на ранних стадиях

протекают при переменной температуре. Следовательно, результаты, относящиеся к начальному участку кинетической кривой, которые часто представляют наибольший интерес, будут искажены или вовсе потеряны. Поэтому в каждом конкретном случае ищут компромиссное решение, наиболее приемлемое с точки зрения поставленной задачи. Обычно либо применяют метод прогрева образца при давлении газа, превышающем равновесное, с последующим его понижением до требуемой величины, либо снабжают реактор устройством для подьема образца. В последнем случае стабилизация температуры печи происходит без образца, который в это время расположен в холодной части реактора. Фиксирование времени начала реакции производится простым опусканием образца в прогретую печь [28], избегая при этом по мере возможности возникновения колебаний спирали.

Остановимся также на некоторых особенностях реактора, в котором сочетаются различные методы исследования образцов. Речь идет о дифрактометрической ячейке, снабженной приспособлением дифференциального термического анализа и позволяющей проводить кинетические исследования при постоянных температуре и давлении исследуемого газа [29, 30]. Установка рассчитана на работу с горизонтальным гониометром, но ее можно приспособить и для работы с вертикальным  $\theta - \theta$ -гониометром, причем так, чтобы образец оставался неподвижным, а углы падения рентгеновского луча и направления пропорционального счетчика изменялись симметрично относительно образца. При этих условиях удастся даже использовать держатель образца, соединенный с термовесовым устройством (рис. 7).

Представляют интерес две области применения указанного сочетания методов в одном реакторе:

1. Поиски и идентификация промежуточных твердых фаз с целью определения, является ли исследуемая реакция простой или же имеет место последовательность стадий, которые необходимо выявить.

2. Распознавание последовательности состояний, через которые может проходить конечная твердая фаза и которые могут остаться незамеченными, если кинетика исследуется по выделению или поглощению газа. Примером таких переходов может служить кристаллизация аморфного или нестабильного продукта.

Так, например, при восстановлении вольфрамового ангидрида водородом в определенных пределах по температуре и давлению вольфрам образуется сначала в  $\beta$ -форме и затем уже переходит в  $\alpha$ -форму [70].

За изменениями фазовых состояний можно следить с помощью дифрактограмм качания, которые представляют собой группы линий, получаемых при возвратно-поступательном движении пропорционального счетчика в заранее выбранной области брэгговских

углов, отвечающей наиболее выраженным изменениям межплоскостных расстояний.

Кривые дифференциального термического анализа (ДТА), получаемые одновременно, позволяют с хорошей точностью соотнести наблюдаемые тепловые эффекты с превращениями структуры.

Кроме того, с помощью специального устройства, состоящего из дифференциального манометра, соединенного с регулирующим

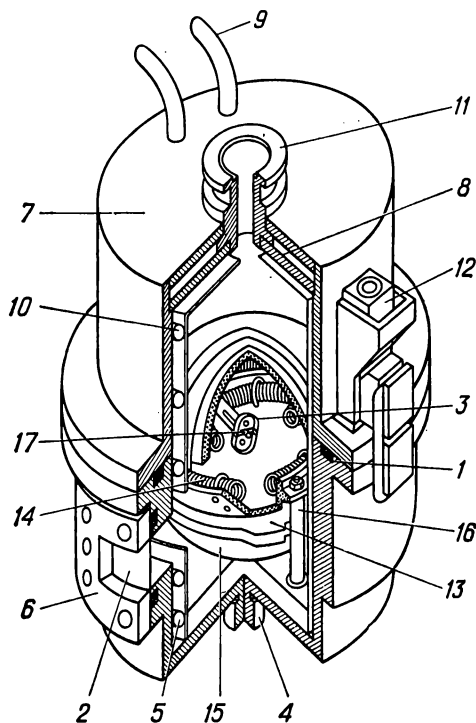


Рис. 7. Схематический разрез нагревательной ячейки со встроенным дифференциальным термическим анализатором [30].

1—соединение; 2—бериллиевое окно; 3—держатель образца; 4—центрирующая головка; 5—змеевик для охлаждения нижней части; 6—уплотнение для бериллиевых окон; 7—крышка ячейки; 8—двойные стенки для охлаждения водой; 9—отвод охлаждающей воды; 10—змеевик для охлаждения верхней части; 11—основной вакуумный вывод; 12—фиксатор обоймы крышки; 13—нагревательный элемент; 14—электрическое сопротивление; 15—тепловые отражательные экраны; 16—опора для экранов; 17—тарелка держателя образца, разделенная шелью на две полукруглые части с тремя термодарами (по одной в каждой половине тарелки, одна в щели) для дифференциального термоанализа.

клапаном, можно поддерживать постоянным давление газообразного продукта в системе, а по частоте пульсаций давления (рис. 8) можно судить о скорости газовой выделения.

Описанный реактор имеет систему одновременной регистрации на одну и ту же диаграмму тепловых эффектов, изменений структуры, изменений скорости газовой выделения при постоянном давлении, а иногда — еще и изменения массы образца во времени. В этом случае образец размещается в чашке, как и в термовесовом методе, и поэтому следует принимать все меры предосторожности в отношении градиентов давления и состава, о чем говорилось выше, а также в отношении перепадов температур, что является предметом дальнейшего рассмотрения.

Отметим, что из-за очень малой толщины поверхностного слоя порошка, от которого получается вся информация о структурных превращениях при съемке «на отражение», всякое несовпадение во времени между газовыделением, тепловыми эффектами и изменениями структуры должно рассматриваться в первую очередь как результат смещения спаев термопар относительно зоны реакции и как указание на недостаточную однородность протекания реакции по образцу (вследствие существования градиентов температуры, давления и состава). Лишь после тщательного анализа возможных возмущающих факторов и их исключения из рассмотрения

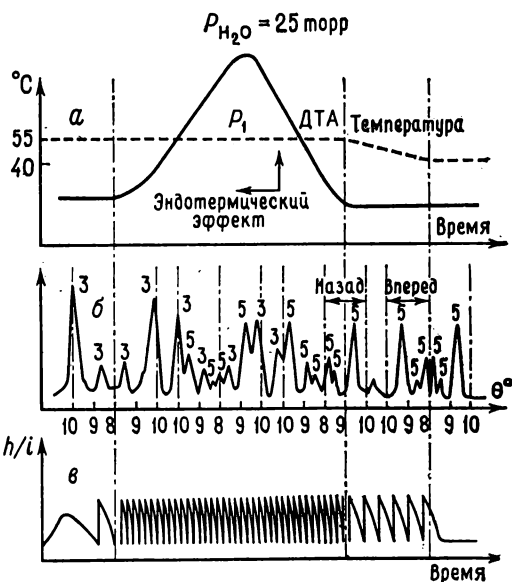


Рис. 8. Диаграммы, полученные с помощью реактора, представленного на рис. 7, с одновременной регистрацией ДТА (а), дифрактограммы качания (б) и волюметрии при постоянном давлении (в).

Можно отметить синхронизм выделения воды, изменения структуры и теплового эффекта при дегидратации тригидрата сульфата меди в моногидрат (стр. 133..

надлежащим выбором экспериментальных условий можно делать выводы об особенностях протекания процесса, выявленных с помощью этой методики.

**Перенос тепла.** Если передача тепла осуществляется в основном за счет теплопроводности из глубины слоя к его поверхности, то задача может быть решена способом, аналогичным использованному при анализе диффузии газа в порошкообразном образце, так как практически любая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла.

В действительности же приходится учитывать не только тепловыделение (или теплопоглощение) в результате реакции, но и многие другие способы передачи тепла, помимо теплопроводности.

Теплообмен может осуществляться как посредством контакта с подложкой, так и с помощью газовой фазы — в последнем

случае за счет конвекции или теплопроводности газа. При повышенных температурах и низких давлениях значительная часть тепла переносится излучением. Более того, поскольку скорость реакции зависит от температуры, приходится учитывать взаимное влияние процессов тепло- и массообмена в системе. Поэтому полное решение этой задачи представляется крайне сложным.

Резюмируя, можно сказать, что основными путями теплоотвода (например, в экзотермической реакции) являются теплопроводность и конвекция газа, перенос за счет контакта с подложкой и тепловое излучение.

Поскольку общую теорию создать невозможно, мы ограничимся последовательной оценкой перепадов температур, обусловленных каждый раз лишь одним из названных выше механизмов теплопередачи. Если расчет дает перепад температур за счет какого-либо механизма, значительно меньший, чем все другие, то, значит, им и будет определяться температура образца (перенос тепла осуществляется по тому из механизмов, который приводит к наименьшему перепаду температур). Если все полученные перепады имеют одинаковый порядок величины, то реальная разница температур может быть оценена перемножением рассчитанного для данного механизма перепада температур и доли тепла, переносимой тем же путем.

Если при расчете исходить из максимальной скорости реакции с учетом возможностей реактора, то получаемый таким образом перепад температур будет верхней границей любых перепадов, которые могут возникнуть в системе при нормальных условиях эксплуатации реактора.

Обозначим через  $\Delta H$  энтальпию реакции



Тогда максимальное количество тепла, выделяющееся в единицу времени, равно

$$\left( \frac{dQ}{dt} \right)_{\max} = \frac{n_i^0}{|\nu_i|} |\Delta H| \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\max}. \quad (2.47)$$

**Теплообмен по механизму теплопроводности.** Если обозначить через  $Z$  расстояние, на которое передается тепло, через  $S$  — площадь, через которую оно течет в установившемся режиме, то, согласно закону Фурье, можно записать

$$\Delta T = \frac{1}{S} \left( \frac{dQ}{dt} \right)_{\max} \frac{Z}{\lambda}, \quad (2.48)$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности среды.

**Теплообмен излучением.** Если предположить, что образец со всех сторон окружен стенками реактора, то изменение количества

тепла в единицу времени равно разнице потоков тепла за счет излучения образцом через его внешнюю поверхность и за счет излучения стенками реактора.

Обозначая через  $\epsilon_s$  константу излучения образца, через  $\epsilon_p$  — то же для стенок реактора, изменение количества тепла можно найти из закона Стефана — Больцмана [31]:

$$\frac{dQ}{dt} = \pm \sigma S_e (T_s^4 - T^4) \frac{1}{\frac{1}{\epsilon_s} + \frac{1}{\epsilon_p} - 1}. \quad (2.49)$$

Здесь  $S_e$  — внешняя поверхность образца,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-12}$  Дж/(см<sup>2</sup>·с·К<sup>4</sup>) — константа Стефана — Больцмана.

Отсюда можно получить приближенное выражение для перепада температур  $\Delta T_r$ , обусловленного излучением:

$$\Delta T_r = \frac{1}{\sigma S_e} \left( \frac{dQ}{dt} \right)_{\max} \frac{1}{T^3} \left( \frac{1}{\epsilon_s} + \frac{1}{\epsilon_p} - 1 \right). \quad (2.50)$$

Если исключить теплообмен между твердым телом и газом за счет вынужденной конвекции, которой вполне можно пренебречь при малой скорости потока газа, а также теплообмен за счет естественной конвекции, играющей вторичную роль в процессах теплопередачи [31], то можно сделать вывод, что теплоотвод от образца через газовую атмосферу определяется в основном теплопроводностью газа. Соотношения (2.48) и (2.50) позволяют осуществить все необходимые расчеты, многочисленные примеры которых можно найти в книге Дельмона [3].

Таким образом, можно вычислить последовательно:

1. Перепад температуры  $\Delta T_r$ , обусловленный излучением [формула (2.50)].

2. Перепад температуры  $\Delta T_g$ , обусловленный теплопроводностью газа. Для этого принимают модель переноса тепла в системе, представляющей собой слой неподвижного газа, ограниченный двумя плоскими поверхностями общей площадью, равной площади контакта  $S_e$  твердого образца с газом. Толщина слоя газа  $Z$  предполагается равной диаметру реакционной трубки. Тогда перепад температур вычисляется по формуле (2.48), в которой  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности газа.

3. Перепад температуры  $\Delta T_c$ , определяемый теплоотводом за счет прямого контакта образца со стенками реактора. Чтобы оценить вклад этого процесса, обычно не хватает необходимых данных о тепловом сопротивлении контакта, который зависит, кроме всего прочего, и от способа его осуществления. Считается, что нормальный порядок величины перепада температуры на контакте может быть найден, если предположить, что теплопередача в области касания твердых частиц со стенками реактора осуществляется



через неподвижную пленку газа толщиной около 0,1 мм [формула (2.48), где  $Z = 0,1$  мм].

Если одно из значений  $\Delta T$ , полученных таким образом, существенно меньше других, то, как уже отмечалось, основным в теплопередаче будет именно этот процесс.

В тех случаях, когда образец расположен в глубине реактора в непосредственном контакте со стенками и подложкой, наименьшее значение  $\Delta T$  соответствует переносу тепла от стенок к образцу, и, следовательно, этот механизм теплопередачи будет иметь решающее значение для теплообмена образца со средой. Однако необходимо убедиться, воспользовавшись еще раз формулой (2.48), что перепад температуры между внутренней и внешней поверхностями стенок реактора не является слишком большим.

Когда слой порошка размещен на дне чашки, которая в свою очередь подвешена в реакторе на тонкой нити (что весьма характерно для термовесовых методов), обычно приходят к совершенно иным заключениям. В этом случае теплообмен между стенками чашки и внутренней поверхностью реактора, так же как и теплообмен между образцом и реактором, осуществляется либо путем излучения — при низких давлениях, либо целиком за счет теплопроводности газа — при повышенных давлениях.

При наличии газа в реакторе в некоторых случаях возможен также теплообмен за счет естественной конвекции. По этой причине при использовании термовесовых методов необходим тщательный контроль однородности распределения температуры по образцу, в особенности в условиях низких температур и низких давлений, когда теплопередача путем излучения, а также за счет теплопроводности и конвекции газа может оказаться неэффективной.

Если тепловой эффект реакции значителен, то экспериментальные условия должны быть подобраны таким образом, чтобы химические превращения в системе протекали относительно медленно. Заметим, что условия, обеспечивающие минимальный градиент давления в слое — очень тонкий слой реагента, размещенный на достаточно широкой плоской поверхности (тарелка диаметром в несколько сантиметров), — являются одновременно и условиями наилучшего теплообмена. Кроме того, следует отметить, что прямой контакт с реактором гораздо менее эффективен для таблеток или кристаллов больших размеров, чем для тонкоизмельченного порошка [32, 33].

Наконец, очень важно оценить перепад температуры  $\Delta T_i$ , который установится в самом слое порошка. Если допустить, что перенос тепла осуществляется в основном за счет теплопроводности газа, заполняющего поры в слое порошка, то можно опять воспользоваться формулой (2.48), вводя в нее теплопроводность газа  $\lambda$  и принимая в качестве  $S$  величину внешней поверхности образца, а в качестве  $Z$  средний путь, который проходят молекулы газа

в образце, прежде чем его покинуть. В результате получится несколько завышенное значение, так как при этом не учитывается передача тепла частицами образца.

Другой путь оценки величины  $\Delta T_i$  состоит в том, чтобы ввести в формулу (2.48) эффективный коэффициент теплопроводности порошка, в котором поры заполнены воздухом. Для большинства порошков, рассматриваемых как теплоизоляторы, экспериментально определенный коэффициент теплопроводности превышает значение  $10^{-4}$  кал/(с·см·°С). Исходя из этого значения получают величину  $\Delta T_i$ , приближенную по избытку.

Эти оценки очень полезны и дают возможность выбрать наиболее рациональный тип реактора, поскольку позволяют определить экспериментальные условия, за пределами которых скорость может стать очень высокой и привести к установлению неконтролируемых градиентов давления или температуры.

### 3. СМЕШАННЫЙ РЕЖИМ

Если реактор с неподвижным тонким слоем неподпрессованных частиц одинакового размера можно считать пригодным для статических систем с единственным газовым компонентом, то в случае смесей газов часто бывает более предпочтительным применение реактора с перемешиванием, позволяющим создавать полужижженный слой реагента, в динамическом режиме (если нельзя создать кипящий слой). При этом, естественно, исчезает всякая возможность использования любых методов непрерывного взвешивания, как, впрочем, и других внутренних способов регистрации кинетики, требующих наличия неподвижного слоя.

Эта трудность может быть обойдена, если применить смешанный режим. Его можно создать, обеспечив подходящим способом циркуляцию газа в системе. В этом случае улучшаются либо условия гомогенизации газовой смеси, либо условия отвода продукта реакции от образца к ловушке или к химическому поглотителю. Это решение часто применяется на практике, как правило, в сочетании с термовесовым методом. Однако эффективность смешанного режима в отношении устранения градиентов концентрации у поверхности твердого образца не очевидна и требует тщательной проверки в каждом конкретном случае. Более того, сила, действующая на чашку весов со стороны циркулирующего газа, должна оставаться постоянной во времени, иначе возможны искажения получаемых результатов.

### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Очевидно, что, прежде чем начать собственно кинетическое исследование, необходимо получить подробные характеристики всех компонентов, входящих в химическую систему. Эти характеристики

могут изменяться, если вещество поместить в условия, в которых протекает реакция. Возможные изменения в свою очередь могут влиять на реакционную способность веществ, и пренебрежение этими факторами создает опасность некорректной интерпретации кинетических результатов.

## **А. Характеристики компонентов системы и их изменений**

### *а. Структура и морфология*

**Рассмотрение особенностей структуры.** Очень важно иметь представление о структуре твердых фаз, участвующих в реакции, — как исходных, так и конечных. Полученная информация обычно позволяет отнести элементарную ячейку к одному из структурных типов, выявить основной мотив структуры в соответствии с типом связей, реализуемых в твердом веществе, причем не только при комнатной температуре, но и при любых других, которые предполагается использовать в кинетическом исследовании. Возможно, что в исследуемой области температур окажется одна или несколько точек фазовых переходов.

Более тщательное сравнение структур исходной и конечной твердых фаз даст возможность судить о наиболее вероятных путях перехода атомов или ионов из одной структуры в другую, в том числе об эпитаксиальном \*) наращивании фазы продукта на исходной. Знание участвующих в реакции структур позволяет также предвидеть анизотропию реакционных свойств на различных кристаллографических гранях. По изменениям удельных объемов можно судить о возникновении в ходе реакции структурных напряжений между исходной фазой и фазой продукта. Возникновение напряжений на границе раздела часто играет важную роль в механизме реакции, способствуя образованию свежей поверхности за счет растрескивания исходной фазы или отслаивания фазы продукта, что приводит в конечном счете к улучшению условий распространения зоны реакции в глубь реагента. Структурные напряжения могут вызвать также разрыв связей между слоями в слоистых структурах, могут быть ответственными за специфическую морфологию продукта и как следствие влиять на форму кинетических кривых. Такого рода примеры можно найти в гл. 3 (стр. 104 и 126).

Изменение удельного объема при переходе от исходной фазы к конечной выражается коэффициентом Пиллинга — Бедворта  $\Delta$  [34]:

$$\Delta = \frac{V'}{V},$$

---

\*) Правильнее говорить о топотаксиальном наращивании. — Прим. ред.

где  $V'$  — объем конечной фазы,  $V$  — объем исходной фазы [подробнее об этом см. в гл. 8, формула (8.32)]. Значение коэффициента  $\Delta$  используют для предсказания, будут ли окислы, сульфиды или другие соединения, образующиеся с металлом, играть роль защитных пленок или нет. Необходимым, но недостаточным условием для этого должно быть

$$\Delta \geq 1.$$

С позиций структурного подхода кристалл рассматривается как совершенно упорядоченная система неподвижных точек. Динамические аспекты поведения кристалла предполагают учет роли дефектов структуры. К ним относятся в первую очередь поверхностные дефекты: наружные грани кристалла, ограничивающие периодичность решетки в пространстве (простые поверхности с низкими индексами, вицинальные поверхности, ориентированные совершенно иначе, чем предыдущие, поверхности произвольной ориентации и т. д.). Кроме того, важное значение имеют внутренние поверхности (трещины, поры, включения), границы блоков, линейные дефекты (краевые дислокации, границы неполных атомных плоскостей, ступени и сколы, винтовые дислокации и их выходы на поверхность); точечные дефекты (вакансии и межузельные атомы). Отсюда возникает необходимость знать природу, концентрацию, распределение всех типов дефектов и возможные способы их перемещения по кристаллу [71].

**Морфологическое рассмотрение.** Как было показано выше, в случае порошкообразных реагентов кинетическое рассмотрение существенно упрощается, если образец состоит из зерен одинаковых формы и размера. Следовательно, процесс приготовления образцов должен включать как одну из стадий исследование гранулометрического состава реагента. Его более или менее легко осуществить исходя из условий кристаллизации и размера зерен. Можно выделить несколько случаев (в порядке возрастающей их сложности):

1. Зерна представляют собой маленькие однородные кристаллы размером от нескольких десятков до нескольких сотен микрон. Их получают обычно либо сублимацией (в этом случае плоскость с определенной ориентацией может оказаться более развитой, чем другие), либо осаждением. Отбор кристалликов под микроскопом после предварительного их отсеивания позволяет получать образец, состоящий из частиц с требуемыми характеристиками (гл. 3, стр. 110).

2. Зерна представляют собой фрагменты компактных поликристаллических образований. Они состоят из скоплений микрокристаллов и при исследовании рентгеноструктурными методами дают характерные для порошков рентгенограммы. Если степень дробления такова, что размер частиц меньше размеров ячеек сит, то применяют метод седиментации эмульсии в жидкости, не раство-

ряющей твердую фазу, что позволяет затем легко удалить остатки жидкости. Зерна-агломераты можно легко разделить с помощью ультразвуковых аппаратов. Наблюдение в электронный сканирующий микроскоп позволяет получить кривую распределения частиц в порошке по их размерам. Желательно, чтобы распределение было настолько узким, насколько это возможно. Электронный сканирующий микроскоп, увеличение которого может достигать 40 000, дает возможность наблюдать форму частиц и совершенство их поверхности. Сравнение удельной поверхности образцов, измеренной обычными методами и вычисленной на основе среднего размера частиц, позволяет оценить открытую пористость частиц. Эти измерения могут быть дополнены определением реальной плотности образцов.

3. Зерна представляют собой очень рыхлые агломераты аморфного порошка. Обычно это продукты, получающиеся при дегидратации гелей гидроокисей, при кальцинировании нитратов, карбонатов и т. п. Рентгенограммы таких образцов либо имеют очень широкие, размытые полосы, либо вообще не дают никаких полос; упорядоченность, если она есть, проявляется лишь на малых расстояниях. Результаты, полученные на образцах такого типа, как правило, наиболее трудно интерпретируемы. Образование более или менее пористых сростков частиц делает понятия размера и формы весьма неопределенными. Удельная поверхность образцов обычно велика, однако очень трудно получить однородную проницаемость слоя. Сравнительные исследования все-таки возможны и в этом случае либо на образцах, подвергнутых воздействию ультразвуком для получения максимальной дисперсности, либо, наоборот, на таблетированных препаратах (или подвергнутых спеканию). В последнем варианте исследование кинетики проводится так же, как и на компактном образце: измеряется скорость распространения зоны реакции.

Если в исследуемом интервале температур приходится остерегаться влияния на кинетику возможного полиморфизма компонентов системы, то в не меньшей мере следует обращать внимание и на изменения проницаемости слоя или размеров зерен за счет спекания. В таких случаях полезно иметь информацию об изменениях удельной поверхности, которая может оказаться весьма интересной при интерпретации кинетических данных.

## **6. Состав**

**Твердые вещества.** Состав твердых фаз должен быть точно известен независимо от того, идет ли речь о природе и количестве примесей или о концентрациях компонентов твердого раствора.

Если имеют дело с ионными соединениями, такими, как окислы, сульфиды и т. п., или с полупроводниками, то любые отклонения от

стехиометрии и связанные с ними изменения свойств веществ важны для реакционной способности гетерогенных систем (примерно такие же выводы были сделаны ранее о влиянии дефектов). От этих изменений непосредственно зависят хемосорбция газов на поверхности, диффузия ионов и вакансий, миграция электронов и дырок, связанных с различными типами разупорядочения структуры.

Примеси могут влиять на скорость реакций и форму кинетических кривых самыми разными способами, начиная с прямого влияния на полупроводниковые свойства реагента и способность поверхности раздела к хемосорбции и кончая их ролью в стабильности решетки, образовании дислокаций, зародышеобразовании и т. д.

**Газы.** В дополнение к тем примесям, которые существуют в твердом теле с самого начала, они могут также привноситься из реакционной среды, а именно из газовой атмосферы: пары воды, пары смазки трущихся частей и кранов, пары ртути и т. п. Может оказаться, что газообразные реагенты или продукты способны растворяться в каком-нибудь твердом компоненте.

Состав газовой фазы является параметром первостепенной важности, когда она состоит из смеси реагента и продукта реакции. Мы видели в предыдущем разделе, с какими трудностями приходится сталкиваться при определении истинных парциальных давлений газообразных компонентов в непосредственной близости от поверхности образца и какие усилия требуются для поддержания этих давлений постоянными. Тем более важно принимать все меры против загрязнения газовой фазы посторонними примесями: конструировать системы, свободные от паров масла, предусматривать возможность вымораживания паров воды и ртути в ловушках, исключать натекание воздуха из атмосферы, чаще промывать и подвергать дегазации трубопроводы.

#### *в. Термодинамические данные*

**Стабильность компонентов системы.** Когда исследуется взаимодействие газа с твердым веществом с образованием стабильного или метастабильного при обычных условиях продукта, необходимо убедиться в том, что этот продукт не будет иметь тенденции распадаться при температурах и давлениях, используемых для кинетических экспериментов. Те же предосторожности не будут лишними и в отношении газовых компонентов, для которых известны равновесные давления диссоциации ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. д.). Точно так же молекулярный вес газов и паров (например, паров серы) способен изменяться при изменении температуры.

**Изменения состояния.** Этот последний случай близок к аллотропным переходам. Что касается структурных переходов, мы о

них уже упоминали. Здесь же будут рассмотрены фазовые переходы второго рода ( $\lambda$ -точки, точки Кюри и т. п.), монокотропные или энантиотропные, которые иногда попадают в исследуемую область температур. Согласно многочисленным экспериментальным данным [35, 72], при переходе через эти точки реакционная способность твердых тел претерпевает внезапные изменения (эффект Хедвалла [74, 75]).

Не следует также пренебрегать давлением паров твердых реагентов при температурах опытов. Сублимация может быть причиной некоторых осложнений. Во-первых, она приводит к дополнительной потере веса и тем самым искажает гравиметрические данные. Во-вторых, часть твердого вещества может прореагировать в газовой фазе и за счет транспорта вещества образовавшийся в газе продукт будет влиять на процессы зародышеобразования на поверхности твердого реагента. Испарение твердого продукта реакции по тем же причинам приведет к изменению кинетики его образования.

В разделе, относящемся к составу, мы отмечали, насколько важно знать степень отклонения от стехиометрии. С точки зрения термодинамики эти отклонения (при равновесии) изменяются в зависимости от температуры и давления газа (кислорода для окислов,  $H_2S$  для сульфидов). То же самое относится к растворимости газов в твердых телах или взаимной растворимости твердых фаз. По мере возможности все эти эффекты должны учитываться при интерпретации экспериментальных результатов.

Поэтому кинетическому исследованию всегда должно предшествовать термодинамическое. Последнее не должно ограничиваться областью предполагаемого изучения кинетики (по давлению и температуре). Например, если намечается исследование кинетики окисления вольфрама при давлении кислорода выше 1 торр, то полезно поинтересоваться равновесиями между различными окислами вольфрама при давлениях порядка  $10^{-16}$  торр, так как эти окислы возникают в системе в качестве промежуточных соединений [36]. Старое правило ступеней реакции Оствальда, согласно которому метастабильные фазы появляются всегда раньше стабильных, получило многочисленные подтверждения при исследовании систем газ — твердое тело [73].

### *г. Электрические и магнитные свойства*

Определение *n*- или *p*-типа электропроводности твердых тел может быть выполнено классическими физическими методами, в частности, с помощью эффекта Холла [37]. Некоторые сведения можно получить также при исследовании изменений проводимости порошкообразных веществ в зависимости от температуры при хемосорбции различных газов на поверхности образца [38, 39]. Эти же ре-

зультаты представляют интерес при обсуждении свойств поверхности твердых веществ.

В тех случаях, когда твердая фаза является соединением переходного металла, кинетические данные, полученные методом непрерывного взвешивания, могут быть с успехом дополнены результатами одновременных измерений магнитной восприимчивости образцов по ходу реакции.

#### *д. Характеристика поверхности*

Поверхность зерен порошка, если они являются монокристаллическими, можно исследовать с помощью оптического или электронного сканирующего микроскопа. Сканирующий микроскоп имеет существенно меньшее разрешение, чем классический электронный микроскоп, однако техника реплик, применяемая в последнем случае, малоэффективна для порошков, чаще даже невозможна. Кроме того, поверхности зерен имеют случайную природу и нет возможности ее улучшить. Обычно эти поверхности ориентированы произвольно, хотя возможны случаи, когда одна из граней с определенным индексом встречается чаще, чем другие, и лучше развита.

Таким образом, о поверхности зерен, как правило, известно гораздо меньше, чем о поверхности монокристаллов больших размеров, которые всегда можно приготовить, ориентировать и отшлифовать самым тщательным образом.

Различие еще более усугубляется, если зерна порошка не являются монокристаллическими. Наиболее достоверную информацию о свойствах поверхности раздела с газом в таких случаях получают с помощью классических методов измерения удельной поверхности и методов определения общей пористости и распределения пор по размерам [40]. Очень полезно, как мы видели раньше (стр. 52), знать также проницаемость слоя по отношению к газу [41]. Делались попытки определения методом БЭТ площади поверхности раздела между твердым реагентом и твердым продуктом реакции в зависимости от степени превращения [42]. Если существует возможность избирательно растворять одну из твердых фаз — реагент или продукт, то можно определить площадь контакта между двумя фазами при разных степенях превращения, что само по себе очень важно, так как позволяет проверить, действительно ли скорость реакции пропорциональна площади поверхности раздела.

В разд. II мы рассмотрим некоторые методы изучения поверхностей с определенной кристаллографической ориентацией на отдельных монокристаллах.

В случае порошкообразных образцов, в которых зерна могут быть любыми — моно- или поликристаллическими, компактными



или рыхлыми, пористыми или непористыми, применение всех методов, обычно используемых при исследовании катализаторов, может дать информацию о реакционной способности твердых тел не менее интересную, чем в случае катализа [43].

**Изучение хемосорбции.** Из упомянутых методов гетерогенного катализа на первом месте стоит исследование термодинамики и кинетики хемосорбции, приводящее к полезным результатам. Если процесс хемосорбции обратим, то получение семейства изотерм и изостер позволяет определить область давлений и температур, в которой протекает хемосорбция, а также рассчитать значения энthalпии и энтропии адсорбции. Используя затем эти данные в расчетах методами статистической термодинамики, можно получить ценные сведения о числе степеней свободы хемосорбированных молекул.

По заполнению монослоя, зная поверхность твердого тела и площадь, занимаемую одной молекулой, можно рассчитать число активных центров на единицу поверхности.

По теплоте адсорбции можно судить об энергиях связи адсорбент—адсорбат. Если одновременно протекает хемосорбция нескольких газов, то величина разности между теплотами их адсорбции свидетельствует о возможности вытеснения одного газа с поверхности другим (вытеснительная адсорбция). Разногласия между предсказаниями и экспериментом указывают либо на специфичность центров адсорбции, либо на существование взаимодействия между адсорбированными молекулами (синергическая адсорбция). Отсюда понятен интерес к использованию в таких измерениях микрокалориметров, например, типа Кальве [44].

Из исследований кинетики хемосорбции в первую очередь привлекают значения энергий активации адсорбции и десорбции. Сравнение их с соответствующими теплотами позволяет сделать выводы о том, являются ли эти процессы активированными или нет. Кинетические исследования полезны также с точки зрения определения закона изменения скорости адсорбции в зависимости от внешнего давления и состава газовой фазы [43].

**Термодесорбция.** Метод термодесорбции [45] заключается в следующем: сначала газу дают возможность хемосорбироваться на поверхности, например СО на грани (110) кристалла вольфрама [46], после чего образец подвергается линейному нагреву в вакууме. Если допустить, что исследуемая поверхность энергетически неоднородна, т. е. включает два или больше типов центров адсорбции, каждому из которых соответствует своя теплота адсорбции, то мы вправе ожидать при повышении температуры появления нескольких пиков десорбции.

Температура десорбции будет тем более низкой, чем меньше соответствующая теплота адсорбции. В качестве детектирующих

устройств можно применять газовые хроматографы или масс-спектрометры.

**Поверхностная электропроводность.** Если адсорбент — полупроводник, для которого известен тип проводимости ( $n$  или  $p$ ), то методы измерения поверхностной проводимости порошков [47] позволяют выяснить, оказывает ли влияние адсорбция газов — акцепторов электронов, таких, как  $O_2$ , или доноров электронов, таких, как  $CO$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$  и т. д., — на электропроводность порошка, иными словами, образуют ли названные газы сильную или слабую связь. Перенос заряда обусловлен изменениями проводящих свойств поверхности и энергии активации электропроводности, являющейся функцией концентрации носителей.

**Электронный парамагнитный резонанс.** Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) — чувствительный метод, применяемый для обнаружения в образце неспаренных электронов. Этим методом можно получить ценные сведения о природе соединений, таких, как  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $OH^-$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , хемосорбированных на поверхности твердых парамагнетиков. В случае соединений, образующихся при адсорбции радикалов или ион-радикалов на поверхности твердого тела, анализ анизотропии  $g$ -фактора позволяет определить ориентацию радикала относительно поверхности и оценить окислительно-восстановительную способность центров хемосорбции [48—50].

Другая область применения ЭПР — исследование валентных состояний катионов соединений переходных металлов.

**Инфракрасная спектроскопия.** Техника записи инфракрасных спектров адсорбированных молекул [43, 51, 52] представляет большой интерес для химии поверхности, так как позволяет исследовать состояние адсорбированной фазы и характер связи молекул с поверхностью. Центрам с различной энергией, расположенным на разных кристаллографических гранях, соответствует несколько полос поглощения в ИК-спектрах. Исследуемые частицы твердого образца могут иметь сравнительно небольшие размеры (150—200 Å).

**Работа выхода электронов.** Если слой адсорбата на поверхности твердого тела характеризуется некоторой степенью ионности, то он может оказывать влияние на величину работы выхода электрона с поверхности адсорбента. Слой адсорбента можно представить в виде плоского конденсатора. Кажущийся дипольный момент слоя  $\mu$  связан с падением напряжения  $\Delta V$  в слое уравнением Гельмгольца

$$\Delta V = 4\pi c_s^0 \theta \mu.$$

Здесь  $c_s^0$  — число центров адсорбции на единицу поверхности,  $\theta$  — степень заполнения поверхности,  $e\Delta V$  — изменение энергии электрона при его удалении из твердого тела через адсорбированный слой. В этом смысле  $e\Delta V$  тождественно  $\Delta\phi$  — изменению работы

выхода. Таким образом, принципиально возможно определение дипольных моментов адсорбционных связей на основе измерений потенциала поверхности [54].

**Элементарный поверхностный микроанализ.** Идентификация твердых фаз, входящих в исследуемую систему, с помощью дифракции электронов часто бывает очень полезной. Кроме того, процесс наблюдения поверхности зерен в электронном сканирующем микроскопе может быть дополнен количественным элементарным микроанализом, если в аппаратуру включить рентгеновский спектрометр с пропорциональным счетчиком. Такое сочетание, использующее принцип микронда Кастэна [55], позволяет производить либо точечный анализ серии элементов, либо распределение одного из элементов вдоль линии сканирования. Исследования порошкообразных образцов с помощью этого метода могут стать хорошим дополнением к собственно кинетическим измерениям.

## **Б. Предварительная обработка образцов**

Предыдущее рассмотрение показывает, что необходимо знать в деталях не только свойства исходных веществ, в особенности твердых, но и изменения этих свойств в ходе эксперимента. В то же время характеристики образца можно по желанию изменять с помощью различных способов предварительной обработки. Примеры можно найти в гл. 3.

Некоторые виды обработки направлены на изменение кристаллического состояния образцов. К ним относятся старение, отжиг, различные виды термической обработки. В последнем случае следует избегать возможности спекания частиц в порошкообразном образце, так как спекание в значительно большей степени модифицирует характеристики слоя, чем характеристики зерен порошка. Спекание может происходить также в ходе самой реакции, и пренебрежение этим обстоятельством может привести к ошибочной интерпретации результатов.

Если твердый реагент подвергнут предварительной закалке, то нужно помнить, что при температурах опыта такой образец, являясь метастабильным, может претерпевать изменения со скоростью, сравнимой со скоростью самой реакции. Изменение будет идти в направлении увеличения стабильности фазы и может сопровождаться изменениями реакционной способности.

Можно указать на многочисленные другие виды предварительной обработки: допирование примесями, искусственное зародышеобразование, облучение, деформации. Последние два вида воздействия на вещество могут поддерживаться и в ходе реакции, если требуется исследовать зависимость скорости от облучения или величины напряжений в твердом теле. Облучение производится как электромагнитным излучением — от ультрафиолетовой до  $\gamma$ - радиа-

ции, так и различными видами нейтральных и заряженных частиц высоких энергий: нейтронов, протонов, электронов и т. д.

Для целей конкретного эксперимента можно придумать многие другие виды предварительной обработки, некоторые примеры которых можно найти в работах [48—50].

## **II. СЛУЧАЙ КОМПАКТНЫХ ПОЛИ- ИЛИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ**

### **A. Исследование поверхности**

Использование компактных образцов значительно облегчает микроскопические наблюдения. В области оптической микроскопии классическим примером может служить применение металлографических микроскопов. Специальные печи, komponующиеся с любой аппаратурой, позволяют вести наблюдения за поверхностью металлов непосредственно в условиях реакции. В области электронной микроскопии техника реплик, с трудом применимая к порошкообразным образцам, в случае компактных поли- или монокристаллических образцов с гладкими поверхностями может использоваться во всей своей полноте.

Электронная сканирующая микроскопия, одной из наиболее интересных характеристик которой является большая глубина резкости, с ее широкими возможностями проводить прямые наблюдения становится дополнительным методом по отношению к классической электронной микроскопии, как только зародыши на какой-либо из граней достигают определенного размера.

### **Б. Микроанализ поверхностных процессов**

Компактные образцы дают возможность использовать в реакции исходные поверхности с хорошо изученными свойствами, с известной ориентацией и размерами, что имеет большое значение для углубленного изучения элементарных процессов на реакционной поверхности раздела с помощью различных физико-химических методов. В гл. 3 будет приведен один из таких примеров, в котором исследованы процессы образования двумерных зародышей серы на разных гранях монокристаллов некоторых металлов (стр. 139).

Такие эксперименты требуют создания так называемых чистых поверхностей.

#### *а. Приготовление чистых поверхностей*

Согласно Аллену и сотр. [56], чистая поверхность по определению — это такая поверхность, которая содержит не более нескольких процентов монослоя примесных атомов либо в адсорбированном

состоянии, либо в виде атомов замещения в узлах решетки, выходящих на поверхность.

Методы получения таких поверхностей подразделяются на две категории [43, 57, 58]: к первой относятся методы получения поверхностей в среде, уже свободной от всяких примесей; ко второй — методы регенерации реальных поверхностей.

Категория 1: испарение в вакууме, раскалывание в вакууме, дробление в вакууме.

Категория 2: дегазация при высоких температурах (в вакууме  $10^{-9}$  —  $10^{-10}$  торр), ионная бомбардировка, химическое травление, испарение в сильном электрическом поле.

В цитированных выше работах можно найти многочисленные технические детали всех этих методов.

Что касается металлических поверхностей, ограничивающих монокристалл, они должны быть прежде всего приведены в соответствие с какой-либо кристаллографической плоскостью. Это достигается шлифованием или электролитическим травлением с одновременным рентгенографическим контролем.

### *б. Методы поверхностного микроанализа*

**Радиоактивные индикаторы.** Исследование адсорбции из газовой фазы на чистых поверхностях в пределах монослоя облегчается, если адсорбируется радиоактивный изотоп. При этом не требуется никакой другой аппаратуры, кроме счетчика, рассчитанного на регистрацию данного вида излучения. В конце гл. 3 будет сделан анализ результатов, полученных таким методом с использованием изотопа  $^{35}\text{S}$ , что позволило получить изотермы обратной адсорбции этого изотопа на поверхностях различных металлов [59].

В отсутствие радиоактивных изотопов детектирование адсорбированных веществ может быть произведено масс-спектральными методами.

**Дифракция медленных электронов.** Дифракция низкоэнергетических электронов является очень удобным методом изучения характера упорядочения адсорбированных на поверхности атомов в пределах одного монослоя на какой-либо грани монокристалла металла [60—62]. Этот метод позволяет сравнить структуру адсорбированного слоя со структурой субстрата. В гл. 3 мы увидим, какие результаты были получены Доманжем и Ударом [63] этим методом при исследовании структуры адсорбированного слоя атомов серы на гранях с низкими индексами монокристалла меди.

**Оже-спектроскопия.** Оже-спектроскопия удачно дополняет метод дифракции медленных электронов, позволяя идентифицировать следы примесных элементов на поверхности монокристалла в ко-

личествах, составляющих сотые доли монослоя. Метод избирателен по отношению к определению поверхностных элементов, их количеств, их электронной структуры и схемы поверхностных уровней энергии.

Эмиссия Оже-электрона происходит по механизму релаксации, в котором вакансия, образованная на одной из внутренних электронных орбит атома в результате фотоэжекции, заполняется электроном с внешней орбиты. Такой переход сопровождается высвобождением энергии, которая вновь приводит к испусканию вторичного электрона, принадлежащего (или нет) поверхностному слою (Оже-электрон). Энергия этого электрона не зависит от энергии излучения, индуцировавшего переход. Это может быть облучение электронами, рентгеновскими или даже ультрафиолетовыми лучами. Некоторые современные приборы предусматривают возможность их использования либо в режиме дифракции медленных электронов, либо в режиме Оже-спектрометра.

**Ионный микроанализатор Слодзьяна и Кастэнга.** Этот прибор позволяет анализировать поверхность слой за слоем [65]. После того как поверхностные атомы эмиттируют в форме вторичных ионов, образованных в результате первичной ионной бомбардировки, магнитная призма разделяет различные эмиттированные изотопы. Далее можно либо измерять соответствующий ионный ток, либо сформировать изображение посредством конвертора с вторичной электронной эмиссией. Разрешающая способность в глубину достигает моноатомного слоя, разрешающая способность в плоскости менее 1 мк при диаметре анализируемого пятна 300 мк.

Все хемосорбированные элементы могут быть детектированы по эмиссии соответствующих ионов. Большим преимуществом метода является возможность получить одновременно для всех элементов (без ограничения атомного номера) картину их распределения по поверхности образца.

Кроме того, бомбардировка поверхности первичным ионным пучком вызывает эрозию образца слой за слоем, что позволяет анализировать распределение элементов и в глубину.

**Поверхностный микроанализ с помощью ядерных реакций.** Техника ядерного микроанализа получила свое развитие лишь совсем недавно [66, 67] применительно к исследованию явлений, локализованных на поверхности твердых тел. Это стало возможным благодаря значительному прогрессу в определении ядер легких элементов на поверхности, и теперь можно за несколько минут с большой точностью ( $\sim 1\%$ ) измерить концентрацию в  $10^{14}$  атомов на  $1 \text{ см}^2$  таких ядер, как  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  и т. д. Например, показано [68] с использованием реакции  $^{19}\text{F}(p, \alpha)^{16}\text{O}$ , что химическая полировка тантала во фторидной ванне всегда оставляет следы фтора на поверхности ( $5 \cdot 10^{14}$  атомов фтора на  $1 \text{ см}^2$ ). Кроме того, после полировки тем же способом монокристалла золота

количество кислорода на поверхности соответствует одному-двум монослоям:  $(3-4) \cdot 10^{15}$  атомов кислорода на  $1 \text{ см}^2$  [69].

В заключение можно сказать, что само по себе кинетическое исследование гетерогенных систем, а именно систем газ — твердое тело, нельзя считать достаточным. Оно должно быть дополнено систематическими и детальными исследованиями системы до, во время и после реакции, в особенности в той части, которая относится к твердым реагентам и продуктам. Еще в большей мере это требование относится к исследованию свойств поверхности раздела, на которой обычно локализованы элементарные стадии реакции.

Современные экспериментальные методы анализа структуры и поверхностных явлений позволяют достичь атомного уровня и получить точные экспериментальные данные об элементарных процессах на границе раздела. Таким образом, эти методы являются необходимым условием прогресса в химии твердого тела.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boudart M., Kinetics of Chemical Processes, Prentice-Hall, Inc., 1968.
2. Болдырев В. В., Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958.
3. Дельмон Б., Кинетика гетерогенных реакций, «Мир», М., 1972.
4. Le Goff P., Bonnetain L., Letort M., Proceedings of the 2nd European Symposium on Chemical Reaction Engineering, Chem. Eng. Sci., 14, 290 (1961).
5. Leva M., Fluidisation, McGraw-Hill, 1959.
6. Satterfield C. N., Sherwood T. K., The Role of Diffusion in Catalysis, Addison Wesley, Reading, Massachusetts, 1963.
7. Putseys R., Doctoraatsthesis, Université de Louvain, 1961.
8. Barret P., Lavanant F., Rabot R., Comptes Rendus, 252, 3057 (1961).
9. Lavanant F., Thèse, Dijon, 1963, p. 35.
10. Lambertin M., Colson J. C., Delafosse O., Comptes Rendus, 270, 74 (1970).
11. Delmon B., Thèse, Université de Louvain, 1959.
12. Guenot J., Valicon J. L., Pannetier G., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 8, 1967, 3068.
13. Barret P., Comptes Rendus, 266, 580 (1968).
14. Delmon B., Thèse, Grenoble, Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. XX, n° 4, 5, 6, 1965.
15. Defives D., Revue de l'Institut Français du Pétrole vol. XV, n° 7, 8, 1960, p. 1158.
16. Barret P., Bonnetain L., Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 576.
17. Perret R., Thèse, Dijon, 1967.
18. Thiele E. W., Ind. Eng. Chem., 31, 916 (1939).
19. Wheeler A., Advances in Catalysis, Academic Press, New York, 1951, t. 3.
20. Darcy, Les fontaines publiques de la ville de Dijon, 1859.
21. Carman C., L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux, Traduction française, Presses Universitaires de France, 1961.
22. Barret P., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 165, 1957, 912.
23. Barret P., Thiard R., Comptes Rendus, 260, 2823 (1965).
24. Gulbransen E. A., Advances in Catalysis, 5, 120 (1953).
25. Rhodin T. N., Advances in Catalysis, 5, 40 (1953).
26. Gregg S. J., J. Chem. Soc., 1946, 561.
27. Czanderna A. W., Honig J. M., Anal. Chem., 29, 1206 (1957).
28. Barret P., Perret R., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 256, 1957, 1459.
29. Barret P., Gerard N., Brevet C. N. R. S., n° PV 921010.

30. Barret P., Gerard N., Wateelle-Marion G., Bull. Soc. Chim. Fr. n° 8, 1960, 3172.
31. Adams W. H. Mc., Transmission de la chaleur, Dunod, Paris, 1961.
32. Gray P., Harper M. J., Proceedings of the 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 283.
33. Trambouze M. T., Thèse, Paris, 1963.
34. Pilling W. B., Bedworth R. E., J. Inst. Met., 1, 529 (1923).
35. Daire M., Forestier H., Proceedings of the 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 122.
36. Dufour L. C., Barret P., Comptes Rendus, 253, 948 (1961).
37. Cherville J., Bothorel P., Pacault A., Proceedings of the 5th Conference on Carbon, Pergamon Press, 1962, p. 29.
38. Garner W. E., Gray T. G., Ston F. S., Proc. Roy. Soc., London, A197, 294 (1949).
39. Волькенштейн Ф. Ф., Усп. физ. наук, 60, 249 (1956).
40. Crauston R. W., Inkley F. A., Advances in Catalysis, 9, 143 (1957).
41. Galland D., Cointot A., Barret P., J. Chim. Phys., 68, 4, 588 (1971).
42. Charcosset H., Frety R., Grange P., Lalle G., Soldat A., Trambouze Y., J. Chim. Phys., 68, 1, 49 (1971).
43. Thomas J. M., Thomas W. J., Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, London, 1967.
44. Calvet E., Prat H., Récents progrès en microcalorimétrie, Dunod, 1958.
45. Amenomiya Y., Cvetanovic R. J., J. Phys. Chem., 67, 144, 2046, 2705 (1963); 68, 52 (1964).
46. Reahead P. A., Trans. Faraday Soc. 57, 641 (1961).
47. Arghiropoulos B., Elston J., Hilaire P., Juillet F., Teichner S. J., Proceedings of the 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 525.
48. Завойский Е., Физ. Zh. 9, 211 (1945).
49. Che M., Vedrine G., Chimie Moderne, vol. XII, 81, 231 (1967).
50. Ursu I., La résonance paramagnétique électronique, Dunod, Paris, 1968.
51. Elschens R. P., Phinskin W. A., Francis S. A., J. Chem. Phys., 22, 1786 (1954).
52. Теренин А. Н., Microchim. Acta, 2, 467 (1955).
53. Beeck D., Smith A. E., Wheeler A., Proc. Roy. Soc., London, A177, 62 (1940).
54. Tompkins F. C., Superficial Chemistry and Solid Imperfections, Inaugural lectures, Imperial college of Science and Technology, London, 1963, p. 143.
55. Castaing R., Advances in Electronic, 13, 317 (1960).
56. Allen F. G., Eisinger J., Hagstrum H. D., Law J. T., J. Appl. Phys., 30, 1563 (1959).
57. Dillon J. A., J. Trans. 8th Vacuum Symp. and 2nd Int. Congr., vol. I, Pergamon Press, Oxford, 1962, p. 113.
58. Dillon J. A., Jr. Proc. Conf. Ultrapurification of Semi-conductor Materials, Boston, MacMillan, New York, 1961, p. 604.
59. Bernard J., Oudar J., Cabane-Brouty F., Surface Sci., 3, n° 4, 359 (1965).
60. Germer L. H., Hartman C. D., Rev. Sci. Inst., 31, 784 (1960).
61. Farnsworth H. E., Schlier R. E., George T. H., Burger R. M., J. Appl. Phys., 29, 1150 (1958).
62. Lander J. J., Morrison J., J. Chem. Phys., 37, 729 (1962).
63. Domange J. L., Oudar J., Surface Sci., 11, n° 1, 124 (1968).
64. Lander J. J., Morrison J., J. Appl. Phys., 34, 1411 (1963); Ann. N. Y. Acad. Sci., 101, 605 (1963); J. Appl. Phys., 35, 3593 (1964); Surface Sci., 2, 553 (1964); Rev. Sci. Inst., 33, 782 (1962).
65. Castaing R., Slodzian G., Comptes Rendus, 255, 1893 (1962).
66. Amsel S., Nadai J. P., D'Artemar E., David D., Girard E., Moulin G., Microanalysis by the Direct Observation of Nuclear Reactions using a 2 MeV Van de Graaf, Nucl. Inst. Meth. (sous presse); Bull. Soc. Chim. Fr., 5b, 1971, 3.
67. Amsel G., Samuel D., Anal. Chem., 39, 1689 (1967).
68. Maurel N., Dieumegard D., Amsel G., Bull. Soc. Chim. Fr., 5v, 1971, 4.



69. *Agius B., Amsel G., Siejka G., Gibson W.*, Bull. Soc. Chim. Fr., 5b, **1971**, 4.
70. *Dujour L. C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., n° 6, **1966**, 2107.
71. *Adda Y., Philibert J.*, La diffusion dans les solides, t. I et II, Presses Universitaires de France, Paris, 1966.
72. *Foex M.*, Bull. Soc. Chim. Fr., n° 19, **1952**, 973.
73. *Defay R., Prigogine L.*, Tension superficielle et adsorption, Desoer, Liège, 1951, p. 257.
74. *Hedvall J. A., Rosen U.*, Z. anorg. allg. Chem., **229**, 416 (1936).
75. *Wehrer P.*, L'effet Hedvall; deuxième thèse, Université de Nancy I, n° d'enregistrement C. N. R. S., A.O.5304, 1971.
76. *Roman A., Delmon B.*, Comptes Rendus, **269B**, 801 (1969); **270B**, 77 (1970).
77. *Roman A.*, Thèse, Grenoble, 1971.
78. *Delmon B.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1961**, 590.

## Глава 3

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ГАЗ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО

#### 1. ТИПИЧНЫЕ ФОРМЫ КРИВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ И СПОСОБОВ ОБРАБОТКИ ОБРАЗЦОВ

Для краткости условимся называть «кинетической кривой» любую кривую, отражающую изменение во времени (при постоянных температуре и парциальных давлениях газов) глубины протекания  $\xi$ , степени превращения  $\alpha$  или любых других связанных с ними переменных.

Соответствующие кривые скорости могут быть построены либо как функции времени, либо как функции степени превращения.

Анализ формы этих кривых весьма полезен, хотя и является лишь небольшой частью полного кинетического исследования. Этот анализ предполагает дополнительные экспериментальные наблюдения и последующую интерпретацию с позиций той или иной теоретической модели зародышеобразования и роста зародышей.

Изменения формы кинетических кривых под влиянием различных факторов или различных способов обработки могут служить указанием на изменения кинетического режима протекания реакции. Специально подобранные воздействия часто позволяют получить ценные сведения о механизме реакции.

В рамках этой книги мы не имеем возможности детально проанализировать большое число работ, появившихся в последние годы, даже если ограничимся реакциями газ — твердое тело. Поэтому мы отсылаем заинтересованного читателя к монографиям [2, 5, 9, 41, 54, 55, 151, 152].

Тем не менее мы попытались собрать в этой главе несколько наиболее ярких примеров, иллюстрирующих изменения формы кинетических кривых, вызванные различиями в способах предварительной обработки образцов или воздействием на них различных факторов. Анализ этих примеров показывает, что всю совокупность встречающихся на практике кинетических кривых можно разбить на два принципиально отличающихся класса, в каждом из которых в свою очередь возможна более детальная классификация на основе кинетических уравнений. Именно такой подход обычно имеют в виду, когда говорят (в соответствии с устоявшейся терминологией), что кинетика подчиняется сигмоидному, параболическому, линейному, паралинейному\*), кубическому и

---

\*) Парабола, переходящая в прямую линию. — *Прим. перев.*

логарифмическому законам, законам сжимающегося цилиндра или сжимающейся сферы и т. д.

В гл. 4 будут сформулированы основные принципы рационального использования кинетических кривых для выявления изменений кинетического режима, а также для установления зависимостей скорости реакции от интенсивных параметров: температуры и давления (или парциального давления при наличии нескольких газов); во второй части книги будет развита теория, позволяющая наилучшим образом интерпретировать установленные зависимости.

Что касается упомянутых выше двух классов кинетических кривых, разграничение между ними основано на различии в начальных скоростях реакций: к первому классу относятся реакции, имеющие нулевую начальную скорость; ко второму — реакции, скорость которых максимальна в начальный момент времени.

## 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ С НУЛЕВОЙ НАЧАЛЬНОЙ СКОРОСТЬЮ

В этом случае значение степени превращения  $\alpha = 0$  не обязательно будет соответствовать значению  $t = 0$ , при котором реагенты приводятся в соприкосновение при температуре и давлении, определяемых условиями эксперимента. Наоборот, очень часто наблюдается период индукции длительностью от нескольких минут до нескольких часов. Степень превращения  $\alpha = 0$  может оставаться таковой вплоть до момента времени  $t = t_0$ , которым, собственно, и определяется длительность периода индукции. Часто бывает не просто провести различие между истинным периодом индукции, называемым иногда инкубационным периодом, в течение которого действительно не происходит никаких превращений, и кажущимся периодом индукции, который на самом деле является периодом образования и медленного роста зародышей, хотя он также не может быть зафиксирован с помощью обычных методов кинетических измерений. Многие авторы используют термин «период индукции» именно в таком понимании.

Согласно Будару [1], это понятие, используемое в гомогенной кинетике, обозначает время, в течение которого степень превращения автокаталитической реакции остается ниже уровня чувствительности экспериментальной техники.

Обычное для гетерогенной кинетики использование понятия периода индукции не учитывает, как нам кажется, того факта, что реакция должна быть автокаталитической. В соответствии с общепринятыми понятиями мы будем использовать в дальнейшем термин «период индукции» в смысле данного выше определения.

Несколько иное определение периода индукции предложено Дельмоном [2]. Согласно Дельмону, период индукции — это отрезок времени, отсекаемый на оси  $t$  касательной к кривой  $\alpha(t)$ , про-

веденной в точке перегиба. Во избежание путаницы мы не будем пользоваться этим определением.

Независимо от того, существует или нет период индукции, кривые  $\alpha(t)$  при нулевой начальной скорости имеют сигмоидный характер. Положение точки перегиба в зависимости от степени превращения меняется от случая к случаю.

Кривые такого вида встречаются в самых разных типах реакций.

### А. Бездиффузионные физико-химические превращения

Простейший пример — это формирование кристаллической области из другой, смежной с первой и имеющей иную ориентацию, как это происходит, например, при аллотропных переходах [3]. Визуально превращение сводится к перемещению с некоторой скоростью границы раздела двух фаз. На уровне кристаллической решетки это же превращение можно представить как кажущееся вращение системы осей отсчета. Согласно Бенару [4], в системе отсутствует диффузионный перенос вещества, если элементы структуры в ходе превращения перемещаются на расстояние, меньшее периода решетки. Тем не менее Барк [5] относит аллотропные превращения к классу *диффузионных*, хотя он также считает маловероятными перемещение атомов в исходной матрице на большие расстояния. Свою точку зрения Барк основывает на том, что для протекания реакции на поверхности раздела требуется *термически активированное* движение атомов.

Родственными этому типу превращений являются переходы, именуемые обычно «порядок — беспорядок» в широком смысле этого определения, т. е. в применении к любым превращениям из некоторого определенного состояния упорядочения в состояние с более низкой степенью упорядочения (или наоборот), независимо от того, обратим или необратим такой переход.

Сюда же следует отнести группу превращений, протекающих исключительно в металлах и сплавах и называемых «мартенситными» или «сдвиговыми» [4].

В случае полиморфных превращений, таких, как превращение моноклинной серы в орторомбическую, объемноцентрированной кубической решетки железа в гранецентрированную, арагонита в кальцит [6], белого олова в серое и обратно [7, 8] и т. д., получены характерные сигмоидные кинетические кривые (рис. 9).

### Б. Собственно химические превращения

Рассмотрим теперь превращения в твердой фазе, являющиеся результатом химической реакции присоединения какого-либо газа либо выделения одного или нескольких газообразных компонентов. Больше всех к указанному выше простому случаю приближаются

реакции, в которых изменение фазы происходит без изменения состава. К числу таких относятся реакции в системах газ — твердое тело с одной твердой фазой, когда твердый продукт не образует слоя, непроницаемого для газообразных компонентов, участвующих в реакции.

Нельзя сказать, что такие реакции свободны от элементов диффузии, поскольку переход через поверхность раздела, так же

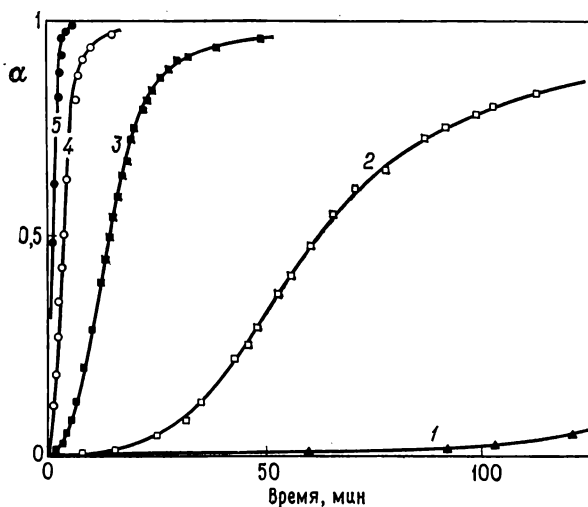


Рис. 9. Аллотропное превращение серого олова в белое [7].  
1 — 25 °C; 2 — 27 °C; 3 — 30 °C; 4 — 32,5 °C; 5 — 35 °C.

как и фиксация или отрыв летучего компонента, является результатом термически активированного движения атомов. Если состав конденсированной фазы не изменяется, то атомы разного сорта не нуждаются ни в транспортировке к поверхности раздела, ни в удалении от нее через твердый реагент или продукт реакции, ни в диффузии по их поверхности на расстояния, значительно превышающие межатомные.

Кривые превращения как функции времени имеют сигмоидную форму для многих реакций этой категории. Мы приведем лишь несколько примеров, хотя можно найти большое число других, если обратиться к специальным работам или оригинальным публикациям.

#### а. Разложение твердых веществ

Здесь полезно сослаться на монографию Янга [9], специально посвященную этим вопросам. Среди реакций термического разложения твердых веществ следует различать эндотермические (раз-

ложение гидратов, аммиакатов, гидроокисей, окислов, карбонатов и т. п.) и экзотермические (распад многочисленных азидов, оксалатов, формиатов, перманганатов, перхлоратов, нитратов, стифнатов, фульминатов и т. д.).

**Эндотермические реакции разложения.** Часто случается, что начальная скорость таких реакций не равна нулю и степень превращения является монотонной убывающей функцией времени. Однако можно указать на термическое разложение моногидрата хромата кальция  $\text{CaCrO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , имеющее отчетливо выраженные сигмоидные кривые «степень разложения — время» в диапазоне температур 100—150 °C и при давлениях от  $10^{-3}$  до 50 торр (рис. 10).

Было бы неправильным полагать, что сигмоидная форма кинетических кривых является неотъемлемой характеристикой химической системы газ — твердое тело, зависящей лишь от природы входящих в нее веществ. Иногда бывает, что эволюция такой системы описывается кривой иной формы в какой-либо области температур и давлений, тогда как в другой области превращение подчиняется сигмоидному закону. Так, например, как показано в работе [10], термическое разложение моноаммиаката бромида лития  $\text{LiBr} \cdot \text{NH}_3$  описывается изобарами сигмоидного вида в условиях небольших отклонений от равновесия (100 °C, 95 торр). Обратная реакция рекомбинации начинается с максимума скорости (рис. 11).

Вдали от равновесия кривые, принадлежащие к любому из этих семейств, трансформируются друг в друга изменением масштаба по оси времени, чего нельзя сказать об изобарах, близких к условиям равновесия. В обоих рассматриваемых областях сигмоидные кривые характеризуются периодом ускорения, тем более выраженным, чем ближе условия эксперимента к равновесным. Наблюдаемое в этом случае изменение кинетического режима объясняется сильным замедлением процесса зародышеобразования.

В дальнейшем мы еще не один раз встретимся с примерами изменений кинетического режима.

Термическое разложение окиси серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ , исследованное Льюисом [11], является очень старым примером, в котором сигмоидной кривой разложения предшествует длительный период индукции. Реакция проводилась под давлением кислорода в одну атмосферу в диапазоне температур 320—350 °C.

Повторное исследование этой системы Худом и Мэрфи [12] в 1949 г. подтвердило полученные ранее результаты. Позднее, в 1954 г., Гарнер и Ривз [41] приготовили окись серебра тем же методом, что и Льюис, но перед экспериментом выдержали образцы при температурах 200—330 °C под давлением кислорода, превышающим давление диссоциации, в течение 8—10 дней. В результате были получены типичные сигмоидные кривые при последующем разложении окисла в вакууме при температурах 300—340 °C.

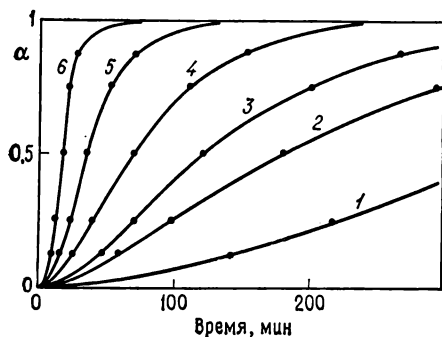


Рис. 10. Изотермы термического разложения  $\text{CaCrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при давлении  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 20$  торр [156].

1 — 107 °C; 2 — 112,5 °C; 3 — 118 °C; 4 — 123,5 °C; 5 — 132,5 °C; 6 — 144 °C.

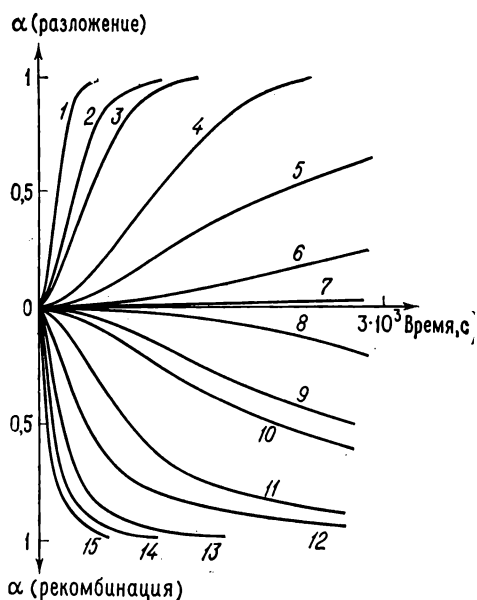


Рис. 11. Изменение кинетического режима вблизи равновесия при термическом разложении  $\text{LiBr} \cdot \text{NH}_3$  (верхняя часть рисунка) и при рекомбинации аммиака с бромидом лития (нижняя часть) [10].

1 — 46 торр; 2 — 51 торр; 3 — 55 торр; 4 — 60 торр; 5 — 65 торр; 6 — 70 торр; 7 — 75 торр; 8 — 97 торр; 9 — 100 торр; 10 — 103 торр; 11 — 105 торр; 12 — 110 торр; 13 — 115 торр; 14 — 120 торр; 15 — 125 торр.

Длинный период индукции, полученный Льюисом при проведении реакции в атмосфере кислорода, в условиях вакуума практически исчезает, что можно объяснить замедлением роста зародышей малых размеров в присутствии кислорода.

Следует подчеркнуть, что многие системы газ — твердое тело, в том числе и окись серебра, способны развиваться в двух направлениях, так что часто бывает не менее интересно исследовать и кинетику реакций рекомбинации. В таких случаях могут быть получены сигмоидные кинетические кривые даже тогда, когда соответствующие кривые разложения не относятся к семейству кривых с нулевой начальной скоростью.

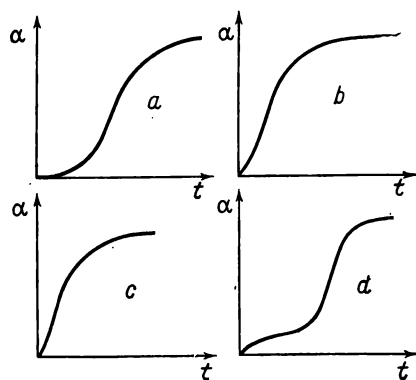


Рис. 12. Типичные кривые  $\alpha(t)$ , встречающиеся в реакциях термического разложения твердых веществ [157].

**Экзотермические реакции разложения.** Для этого класса реакций также часто наблюдаются кинетические кривые сигмоидного вида, но с различными вариациями формы, представленными схематически на рис. 12 (*a* — сигмоидная кривая с периодом индукции; *b* — типичная сигмоидная кривая без периода индукции; *c* — сигмоидная форма сохраняется, но период ускорения значительно короче по сравнению с периодом замедления; в пределе период ускорения может исчезнуть совсем; *d* — лишь вторая часть кривой имеет сигмоидную форму).

В начальной стадии, ограниченной очень малыми значениями степени превращения, существует период замедления с ненулевой начальной скоростью. Этот участок часто интерпретируют как результат небольшого газовыделения в начале реакции.

Принадлежность экзотермической реакции разложения к одному из этих четырех типов не является абсолютной и зависит от большого числа факторов. Например, при изучении термолиза бромата калия  $\text{KBrO}_3$ , облученного и необлученного, найдено [13], что поведение системы зависит от выбранной области температур. При наиболее низких температурах (342—367 °C) разложение необлученного бромата калия начинается с быстрого



начального газовыделения (тип *d*), соответствующего 1—2% разложения. После этого сразу начинается основной участок разложения, на котором скорость вначале максимальна, но затем постепенно падает до нуля. Период индукции не обнаружен.

При более высоких температурах (379—412°C) реакция вновь начинается с небольшого начального газовыделения без периода индукции, но дальнейшее разложение отличается тем, что на кривых появляется период ускорения вида (рис. 13)

$$P = P_{\infty} [1 - e^{-k(t-t_0)}].$$

В промежуточной области (367—379°C) наблюдается постепенный переход от кривых, характерных для низких температур, к высокотемпературным кривым.

Если подвергнуть образец предварительному облучению с помощью  $\gamma$ -радиации  $^{60}\text{Co}$  (дозы от  $9,5 \cdot 10^7$  до  $6,2 \cdot 10^8$  рад), то форма кинетических кривых остается неизменной во всей области исследованных температур. Они становятся похожими на кривые для низкотемпературной области, но без начального газовыделения (рис. 14).

Работа [13] интересна в двух аспектах.

Во-первых, изотермы степени превращения  $\alpha(t)$ , полученные в определенной области температур и отвечающие данной предварительной обработке (облученные — необлученные), трансформируются друг в друга с помощью аффинного преобразования по времени. Но кривые высокотемпературной области не преобразуются в какую-либо кривую низкотемпературного разложения, и наоборот. Это обстоятельство указывает на изменение кинетического режима.

Во-вторых, энергия активации вычислена непосредственно по изотермам  $\alpha(t)$  в каждой исследованной области с использованием аффинного отношения (см. гл. 4. — *Прим. перев.*), без перехода к скоростям.

Таким образом, кинетический режим зависит как от рассматриваемой области температур, так и от предварительной обработки образца.

Присутствие в исследуемом веществе примесей различной природы в более или менее значительных концентрациях также может влиять на форму кинетических кривых экзотермических реакций разложения. Торкар, Шпат и Герцог [14] сравнили кинетические данные термоллиза чистых и допированных образцов азиды натрия  $\text{NaN}_3$ , состоящих из частиц одинакового размера. Реакция проводилась в атмосфере инертного газа под давлением 40 торр. На рис. 15 показаны изменения формы кинетических кривых при переходе от чистых образцов к образцам, допированным 1%  $\text{Mn}^{2+}$  или 1%  $\text{F}^-$ .

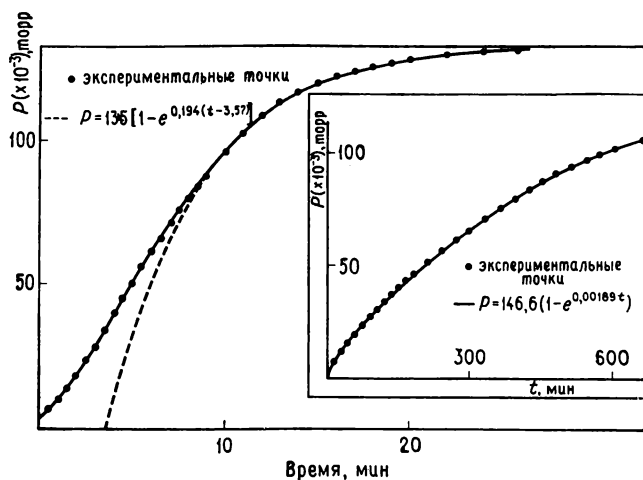


Рис. 13. Типичные кривые „давление — время“ для разложения образцов бромата калия [13].

Слева — в области высоких температур; справа — в области низких температур

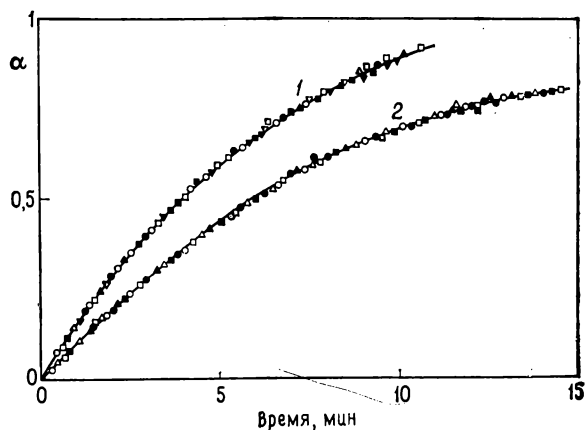


Рис. 14. Изотермы  $\alpha(t)$ , преобразованные в одну кривую изменением масштаба по оси времени.

1 — необлученный  $\text{KBrO}_3$ , область температур 342 — 365 °C; 2 — облученный  $\text{KBrO}_3$ , область температур 356 — 405 °C.

Шоймоши и Добо [15] исследовали влияние примесей на термическое разложение перхлората аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ . Введение 1% перхлората серебра, согласно их данным, не изменяет существенно характеристики кинетических кривых, но зато при 240°C добавка снижает длительность периода индукции и одновременно повышает скорость разложения (рис. 16). В периоде ускорения величина скорости возрастает в 4—7 раз.

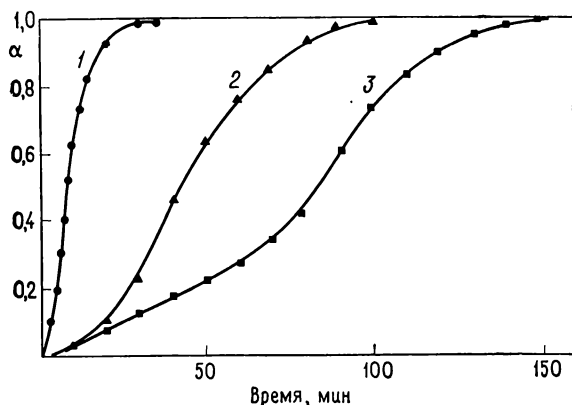


Рис. 15. Изотермическое разложение чистого и допированного  $\text{NaN}_3$  при 318°C (размер частиц 100 мк) [14].

1 —  $\text{NaN}_3$ , допированный 1%  $\text{Mn}^{2+}$ ; 2 — чистый  $\text{NaN}_3$ ; 3 —  $\text{NaN}_3$ , допированный 1%  $\text{F}^-$ . Начало периода ускорения:  $\frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = k_1$ . Период спада скорости:  $-\frac{d}{dt} [\lg(1-\alpha)] = k_1$ . Катионные примеси и анионные вакансии увеличивают константу  $k_1$  и уменьшают период зародышеобразования. Анионные примеси и катионные вакансии уменьшают  $k_1$  и удлиняют процесс зародышеобразования.

Кривая  $\alpha(t)$  находится в хорошем согласии с уравнением Праута — Томпкинса

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = k_1 t + c.$$

При 277,6°C и том же количестве примесей разложение переходит во взрыв.

В случае анионной добавки (0,1%  $\text{NH}_4\text{I}$ ) при 240°C период индукции уменьшается и скорость возрастает на 50—80%. Устойчивое разложение переходит во взрыв при 260°C. Чистый перхлорат аммония взрывается лишь при 440°C.

Механизм термического разложения меняется с температурой. Ниже 250°C (орторомбическая модификация) 70% исходного перхлората аммония остается неразложившимся; первичным актом реакции является перенос электрона ( $E = 32$  ккал/моль). Выше 250°C (кубическая модификация) разложение идет до конца

( $E = 20$  ккал/моль). При еще более высоких температурах ( $350^\circ\text{C}$ ) разложение сопровождается сублимацией; первичным актом является либо перенос протона ( $E = 41$  ккал/моль), либо разрыв связи  $\text{Cl—O}$  [145—149].

Примеси, которые понижают температуру взрыва на  $150\text{—}180^\circ\text{C}$ , действуют, следовательно, непосредственно на механизм разложения (возможно, на стадию переноса электрона)\*).

В общем случае экзотермические реакции разложения твердых веществ очень чувствительны к присутствию катионных или анионных примесей, а также к следам воды (рис. 17), природе и давлению инертного газа [16], к состоянию кристаллизации и степени дисперсности образцов, к действию электромагнитного излучения (ультрафиолет, гамма- или рентгеновские лучи), к облучению потоком электронов или других частиц. Впрочем, некоторые из таких веществ разлагаются лишь при бомбардировке пучком частиц или фотолитически.

Например, в случае азида серебра  $\text{AgN}_3$ , термическое разложение которого хорошо изучено, хотя и осложнено полиморфным переходом при  $190^\circ\text{C}$  [17], ни форма кинетических кривых (рис. 18), ни максимум скорости не зависят от предварительного облучения ультрафиолетом или от небольшого измельчения. В то же время кристалл азида серебра может взорваться, если его облучить пучком электронов высоких энергий. Если интенсивность пучка регулировать надлежащим образом, то можно заставить кристалл разлагаться с измеримой скоростью [18]\*\*).

Азиды натрия, калия, стронция и бария разлагаются при облучении ртутной лампой низкого давления при  $0^\circ\text{C}$ . Кинетика фотоллиза этих азидов исследована Джейкобсом, Шеппардом и Томпкинсом [19] (рис. 19 и 20).

Форма кинетических кривых зависит от точности измерений, в особенности на ранних стадиях реакции, тогда как время достижения образцом температуры реакции (или других параметров реакции) обычно плохо определено. Поэтому может случиться, что кинетическая кривая, записанная в масштабе от  $\alpha = 0$  до  $\alpha = 1$ , имеет сигмовидную форму с более или менее длительным периодом индукции (тип *a*, рис. 12); однако более чувствительные методы регистрации низких степеней превращения позволяют выявить начальный участок с затуханием и ненулевой начальной скоростью (тип *d*, рис. 12).

Хорошей иллюстрацией к сказанному может служить исследование [16] кинетики термоллиза дегидратированного оксалата никеля  $\text{Ni}(\text{COO})_2$ . Кривые зависимости степени превращения от

\*) Согласно последним данным, на перенос протона. — *Прим. ред.*

\*\*) Вполне возможно, что причиной является локальный разогрев на поверхности, который в этих работах не был устранен. — *Прим. ред.*

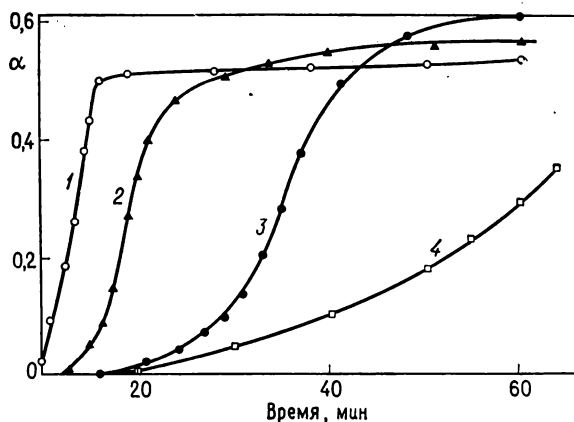


Рис. 16. Термическое разложение  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  с добавкой 1% перхлората серебра [15].

1—230 °C; 2—220 °C; 3—209 °C; 4—чистый  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  при 234—235 °C.

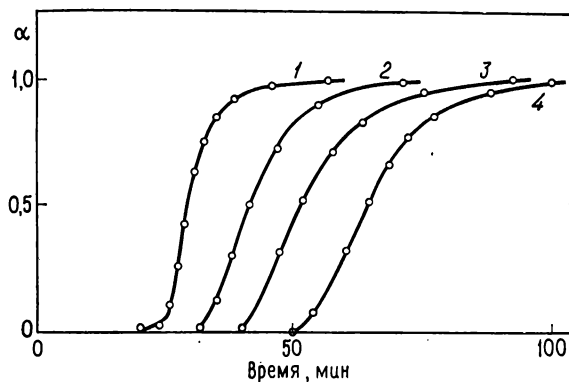


Рис. 17. Влияние различных газов на термическое разложение оксалата никеля при 276 °C [16].

1—2 торр  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2—2 торр  $\text{H}_2\text{O}$  + 484 торр  $\text{He}$ ; 3—2 торр  $\text{H}_2\text{O}$  + 500 торр  $\text{N}_2$ ; 4—3 торр  $\text{H}_2\text{O}$  + 244 торр  $\text{CO}_2$ .

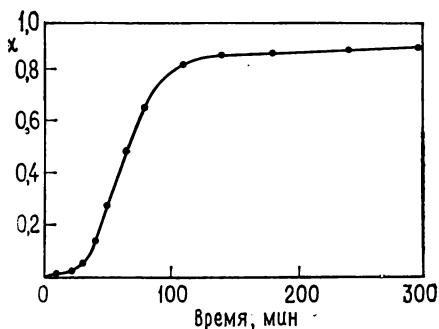


Рис. 18. Изотермическое разложение высокотемпературной формы монокристалла азиды серебра при 230 °C [17].

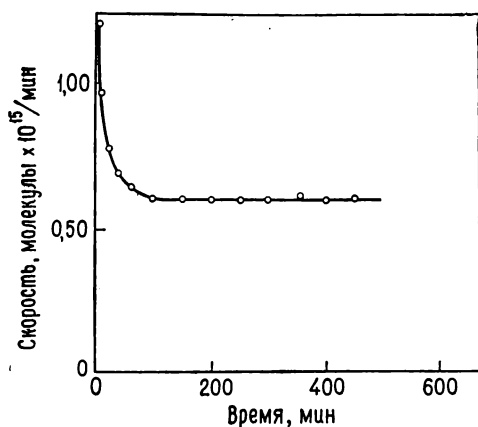


Рис. 19. Зависимость скорости фотолиза азиды натрия при 0 °С от времени.  
Облучение ртутной лампой низкого давления [19].  
Сначала наблюдается период замедления длительностью 90 мин, затем скорость постоянна.

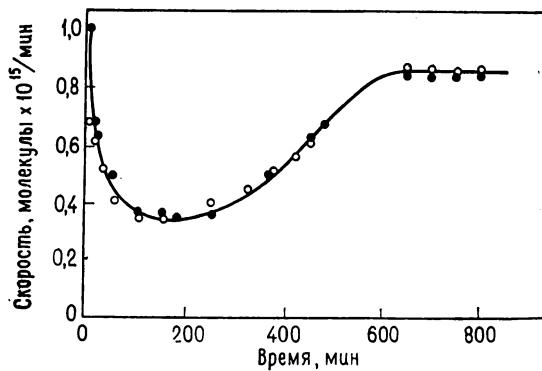


Рис. 20. Зависимость скорости фотолиза азиды бария при 0 °С от времени.  
Облучение ртутной лампой низкого давления [19].  
Наблюдается период замедления, который сменяется периодом ускорения, после чего скорость остается постоянной.

времени, записанные при 250 °С для двух образцов — порошкообразного (рис. 21, кривая 1) и в форме спрессованного шарика (рис. 21, кривая 2), имеют сигмоидную форму и отличаются лишь длительностью периода индукции (разница составляет 6 мин).

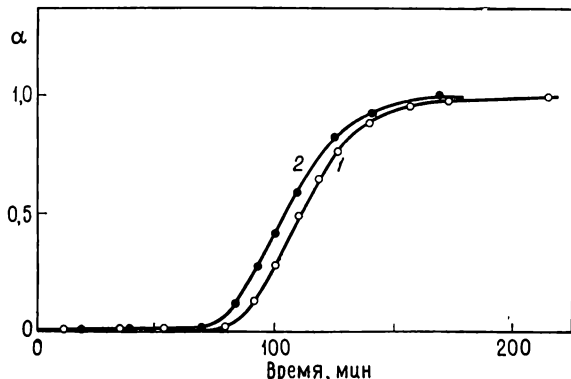


Рис. 21. Разложение дегидратированного оксалата никеля при 250 °С [16].

1 — порошок; 2 — спрессованные шарики.

Если же первые два процента разложения записать в растянутом масштабе (рис. 22), то становится очевидным, что реакция

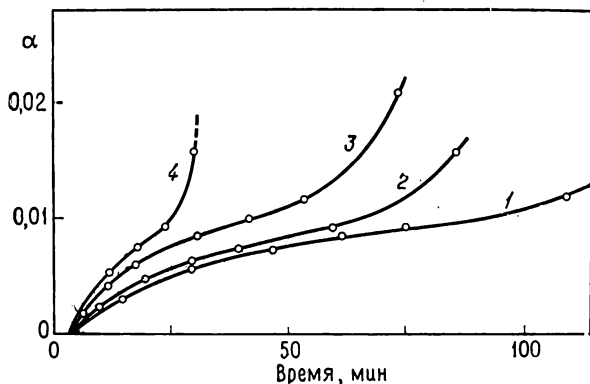


Рис. 22. Реакция термического разложения дегидратированного оксалата никеля при низких степенях превращения [16]. Масштаб по оси  $\alpha$  сильно увеличен.

1 — 240 °С; 2 — 245 °С; 3 — 250 °С; 4 — 260 °С.

начинается с небольшого периода газовыделения с уменьшающейся скоростью. Разрыв во времени в несколько минут между началом отсчета и началом разложения обусловлен [16] прогревом образца до температуры печи.

Таблица 3.1

Твердый реагент	Тип кривых (рис. 12)	Закон разложения в начале периода ускорения
Азиды $M\text{IN}_3$ $\text{BaN}_3$ [20, 21] $\text{SrN}_3$ [22, 23] $\text{CaN}_3$ [24] Азид меди $\text{CuN}_3$ Оксалат серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (состаренный) [9] Фульминат ртути $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ (состаренный) [38] Моногидрат стифната бария (маленькие кристаллы) Дегидратированный стифнат свинца $\text{PbC}_6\text{H}(\text{NO}_2)_3$	a « « « « « « « «	Степенной закон: $\alpha = k^n (t - t_0)^n$ $n = 6-8$ $n = 3$ $n = 3$ $n = 3$ $n = 3-4$ $n = 3$ $n = 2$ $n = 2$
Фульминат ртути (свежеприготовленный) [41] Оксалаты серебра (свежеприготовленный) тория [31] свинца (состаренный) [32, 66] Перманганаты щелочных металлов и серебра [25-30] Азид свинца ( $\alpha$ -модификация, маленькие кристаллы $250 \text{ мк} \times 5 \text{ мк}$ ) [94]	b « « « « « «	Экспоненциальный закон: $\alpha = C e^{kt}$ « « « « «
Азид свинца ( $\alpha$ -модификация, кристаллы 2-4 мг, $T = 200-300^\circ\text{C}$ ) [34] Азид серебра, кристаллизованный при $230^\circ\text{C}$ [17] (рис. 18) Оксалат ртути [35] Предварительное УФ-облучение ускоряет период ускорения, вместо которого появляется кратковременное газовыделение с последующим коротким периодом разложения с постоянной скоростью (d) Оксалат лантана Кривые для степени превращения имеют небольшой период индукции и трансформируются друг в друга при изменении масштаба по времени в интервале температур $360-410^\circ\text{C}$	c « « « «	Очень короткий экспоненциальный период, затем закон сжимающейся сферы Очень короткий период ускорения $t^3$ , затем закон сжимающегося куба Короткий период ускорения ( $\alpha = 0,15$ ), описывающийся моделью расширяющихся дисков при постоянном числе потенциальных центров зародышеобразования; затем закон сжимающейся сферы Экспоненциальный период ускорения (до $\alpha = 0,15$ ), затем период замедления



Продолжение табл. 3.1

Твердый реагент	Тип кривых (рис. 12)	Закон разложения в начале периода ускорения
Азид калия [37]	<i>d</i>	Быстрое начальное газовыделение (1% разложения, 50—100 монослоев)
Алюмогидрид лития $\text{LiAlH}_4$ [38]		Начальный участок отвечает разложению на глубину 20—30 монослоев
Фульминат ртути (состаренный) [39]	«	Начальное газовыделение соответствует $\alpha \approx 0,004$
Оксалат никеля (безводный)	«	См. стр. 98

Поэтому не следует придавать большого значения попыткам классификации экзотермических реакций разложения твердых веществ на основе четырех наиболее часто встречающихся типов кривых *a*, *b*, *c* и *d* (рис. 12 и табл. 3.1).

Из табл. 3.1 следует, что часть кинетической кривой  $\alpha(t)$ , примаыкающая к началу координат  $t = 0$  в отсутствие периода индукции или к точке  $t = t_0$ , отвечающей концу периода индукции, описывается двумя принципиально различными законами: степенным и экспоненциальным.

Мы увидим в гл. 5, что эти два закона соответствуют, в порядке упоминания, зародышеобразованию по стадийному механизму (стр. 185) и зародышеобразованию по разветвленному цепному механизму (стр. 197).

Наконец, прежде чем перейти к рассмотрению других типов реакций, отметим, что сигмоидные кривые очень часто получаются и при термическом разложении органических кристаллов [41].

### 6. Восстановление окислов металлов

Примеры сигмоидных кривых очень часто встречаются при восстановлении окислов металлов водородом или окисью углерода. Это имеет место, например, при восстановлении окиси меди водородом в интервале температур 120—160°C, причем давление водорода можно менять от 200 торр до 1 атм без заметного влияния на скорость реакции [42].

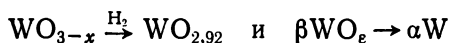
При восстановлении тонкоизмельченной окиси никеля при 200°C и давлении водорода от нескольких сантиметров ртутного столба до одной атмосферы кинетические кривые также получаются сигмоидными с более или менее длительным периодом индукции [43—45].

Многочисленными исследованиями процесса восстановления окиси никеля показано, что форма кинетических кривых изме-

няется как при искусственном зародышеобразовании [46], осуществляемом путем увлажнения порошка окисла 90%-ной муравьиной кислотой с последующим разложением образующегося формиата в вакууме (рис. 23), так и при добавлении к окислу металлических частиц [47], обладающих каталитической активностью (рис. 24).

Несмотря на конденсацию в азотной ловушке, наличие паров воды ставит некоторые проблемы, связанные с их удалением из зоны реакции. Так, Дюфур, изучая восстановление водородом вольфрамового ангидрида  $WO_3$  [48], нашел, что скорость реакции зависит от массы навески и толщины слоя образца, размещенного на чашке весов с кварцевой спиралью. Скорость выражалась в процентах от исходной массы в единицу времени (по убыли веса). Аналогичный эффект обнаружен при исследовании восстановления окиси никеля [49].

Хотя существование последовательных стадий восстановления вольфрамового ангидрида



сильно усложняет процесс, все же кинетика восстановления порошкообразного окисла в широком интервале температур (450—720°C) и давлений водорода (1—150 торр) описывается типичными сигмоидными кривыми [50].

Напротив, восстановление окиси вольфрама  $WO_2$  до металла [51] при давлении водорода 0,5—200 торр и температурах 500—800°C не приводит к сигмоидным кривым, за исключением лишь очень низких температур и давлений.

Сигмоидные кривые получены [52] также при восстановлении порошкообразной окиси кобальта  $CoO$  в области температур 200—230°C и давлений водорода 1—250 торр. Окись кобальта получена термическим разложением карбоната путем его много часового прокаливания при температурах 300—700°C. Прокаливание приводит к реорганизации структуры поверхности окисла. Без прокаливания окись кобальта, сохраняющая габитус исходных кристаллов карбоната, состоит из сферических частиц диаметром приблизительно 10 мк. Эти частицы в свою очередь представляют собой конгломераты более мелких кристаллов со средним размером менее 1000 Å. Поверхность БЭТ таких образцов составляет примерно 40 м<sup>2</sup>/г. Кривые восстановления, полученные в тех же условиях по температуре и давлению, не являются в этом случае сигмоидными и отвечают закону сжимающейся сферы с максимальной начальной скоростью.

Здесь мы вновь сталкиваемся с изменением кинетического режима, которое обусловлено предварительной обработкой, изменяющей степень кристалличности образца.

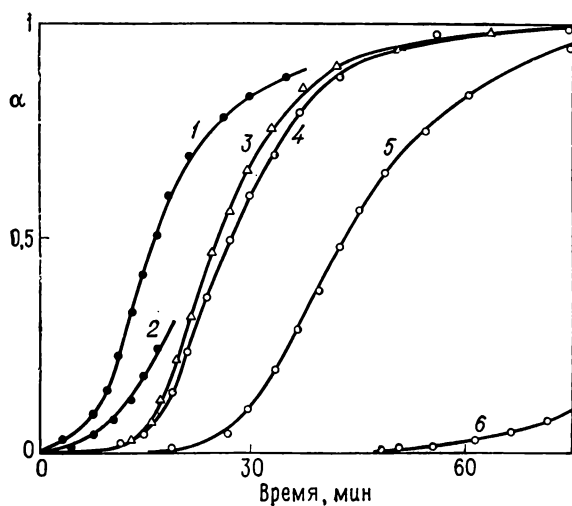


Рис. 23. Восстановление порошкообразной окиси никеля водородом. Влияние искусственного зародышеобразования, вызванного термолизом добавки формиата никеля [46].

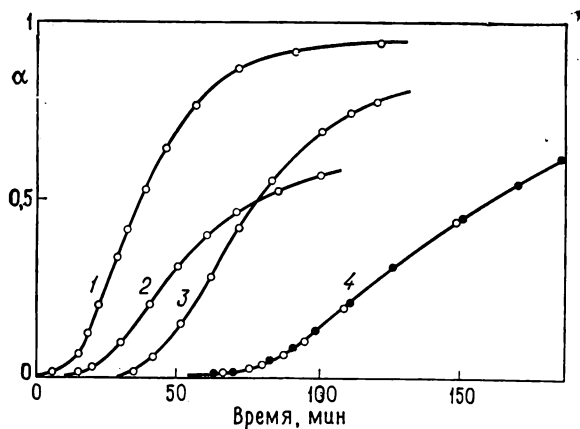


Рис. 24. Восстановление окиси никеля в присутствии металлических частиц [47].  
1—0,028 г Cu (на 1 г NiO); 2—0,2 г Pt; 3—0,1 г Pd; 4—без добавки.

Присутствие в водороде следов паров воды также влияет на форму кинетических кривых. Этот эффект систематически исследован Эндомом, Хедденом и Леманном [53] на примере восстановления окиси железа. На рис. 25 представлены кинетические кривые «степень превращения — время», полученные при восстановлении гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в форме чешуек. Видно, что с увеличением концентрации паров воды от 0 до 2,5% кинетические кривые сильно деформируются.

### в. Окисление металлов

Классический закон изменения степени превращения во времени для окисления металлов — это параболическая зависимость, по крайней мере в тех случаях, когда речь идет о формировании

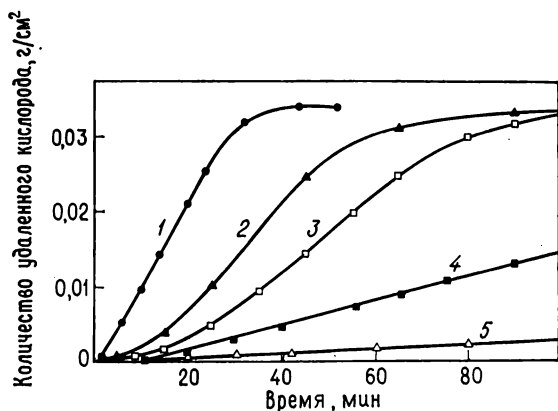


Рис. 25. Ингибирующее действие паров воды на восстановление гематита водородом при давлении 1 атм ( $T = 395^\circ\text{C}$ ) [53].

1 — 0%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 — 1%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3 — 1,5%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4 — 2%  $\text{H}_2\text{O}$ ; 5 — 2,5%  $\text{H}_2\text{O}$ .

толстых защитных пленок окисла. Хорошо известны также другие законы: линейный, часто наблюдающийся при формировании проницаемых для газа слоев окисла; логарифмический или обратный логарифмический; кубический, встречающийся чаще в кинетике формирования тонких окисных пленок.

Мы обнаружим все эти законы, которым в работах по окислению металлов отводится немало места, в семействе кривых с ненулевой начальной скоростью [41, 54, 55, 151, 152].

Существование типично сигмоидных кривых полного превращения порошкообразного металла в окисел, по-видимому, до работ Л. Дюфура и Ф. Дюфура [56] не было известно. Авторы исследовали окисление мелкодисперсного вольфрама при очень низких давлениях кислорода. При  $600^\circ\text{C}$  на кристаллах размером 2 мк

обнаружен непрерывный переход от параболического закона (преобразованного с учетом сферической симметрии кристаллов) к сигмоидному при понижении давления кислорода от 0,66 до 0,0092 торр (рис. 26). Получение сигмоидных кривых с точкой перегиба при  $\alpha = 0,5$  облегчается при использовании кристаллов вольфрама еще меньших размеров. При постоянном давлении кислорода повышение температуры способствует переходу к кривым сигмоидной формы. Речь идет о типичных примерах изменения кинетического режима под влиянием температуры и давления.

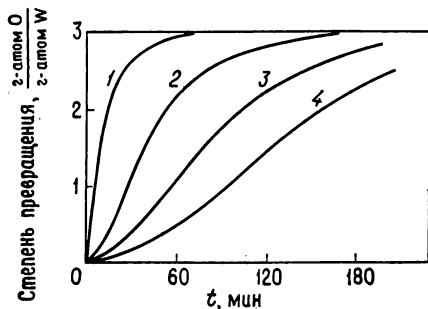


Рис. 26. Изменение кинетического режима при окислении микрокристаллов (2 мк) вольфрама при температуре 600 °C путем понижения давления кислорода [56].

1—0,66 торр; 2—0,045 торр; 3—0,015 торр; 4—0,0092 торр. Слева (кривая 1) — параболический режим для случая сферической симметрии; при переходе к более низким давлениям — сигмоидный режим.

Л. Дюфур получил сходные результаты в случае окисления никеля [57].

### г. Сульфидирование металлов и солей

Попытка обобщения наблюдений Л. Дюфура привела к поискам аналогичных закономерностей при сульфидировании металлов газообразным сероводородом.

Переход к сигмоидному режиму получен Дворачком, Коулсоном и Делафоссом [58] при исследовании взаимодействия тонкой серебряной проволоки диаметром 50 мк с сероводородом при давлении 1 торр и температурах 543—630 °C. Кривые имеют точку перегиба при степени превращения  $\alpha = 0,5$ .

В случае других металлов сульфидирование сероводородом или парами серы часто приводит к сигмоидным кривым, но они не являются следствием изменения кинетического режима и период ускорения получается значительно более коротким.

Делафосс и Коулсон с сотр. [59] наблюдали взаимодействие сероводорода при давлении 1—100 торр с кристаллами молибдена размером 0,6 мк при температурах от 640 до 715 °C, с одной стороны, и с кристаллами вольфрама размером 0,3—100 мк в зависимости от образца при температурах от 380 до 460 °C — с другой. В обоих случаях обнаружены сигмоидные кинетические кривые с точкой перегиба при степенях превращения 0,12 и 0,15 соответственно (рис. 27).

Аналогичные результаты получены этими же авторами при сульфидировании зерен тория сероводородом [60] и маленьких кристаллов вольфрама парами серы [61].

Они же исследовали реакции взаимодействия сероводорода с по-разному кристаллизованными образцами (порошки, монокристаллы сублимата) хлорида и безводного сульфата никеля и кобальта при давлениях 0,5—300 торр и температурах 100—200°C [62, 63]. Впоследствии эти исследования были распространены на другие соли, такие, как хлорид меди  $\text{CuCl}$  [64], в виде образцов с различным кристаллическим состоянием: плоские монокристаллы сублимата, тетраэдрические монокристаллы, порошки, полученные измельчением или сублимацией. В области 2—43°C и 2—80 торр эксперименты привели во всех случаях независимо от кристаллического состояния образцов к сигмоидным кинетическим кривым с точкой перегиба при  $\alpha = 0,5$  и с периодом индукции от нескольких минут до двадцати часов — в зависимости от природы образца, давления и температуры.

Влияние способа кристаллизации образцов на длительность периода индукции хорошо иллюстрируется табл. 3.2. Для данного кристаллического состояния [например, монокристаллические пластинки с ориентацией (110)] длительность периода индукции зависит также от температуры и давления, как это показано на рис. 28.

Таблица 3.2

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	Продолжительность реакции, ч	Давление $\text{H}_2\text{S}$ , торр	Период индукции, мин
Порошок, полученный растиранием	7	3	20	40
Порошок, полученный сублимацией	7	3	20	85
Грань (110) кристалла сублимата	38	3	20	150

Изотермы «степень превращения — время», полученные при постоянном давлении и различных температурах, не трансформируются друг в друга при изменении масштаба по оси времени, если учесть период индукции. Если же принять за начало отсчета времени конец периода индукции, то кривые отлично преобразуются одна в другую (рис. 29). Такие же наблюдения выполнены на образцах, образованных из тетраэдрических кристаллов, или порошках. Более того, если отбросить период индукции, то кривые  $\alpha(t)$ , полученные при различных температурах на образцах с различным кристаллическим состоянием, вполне трансформируются друг в друга. То же самое можно сказать о соответствующих кривых скорости (рис. 30). Все это вместе взятое доказывает, что

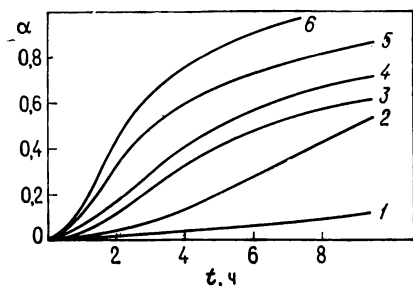


Рис. 27. Сульфидирование микрокристаллов молибдена (0,6 мк) сероводородом при температурах 643 (1), 670 (2), 682 (3), 690 (4), 705 (5) и 715 °C (6) и  $P_{H_2S} = 10$  торр. Точка перегиба при  $\alpha \approx 0,12$  [59].

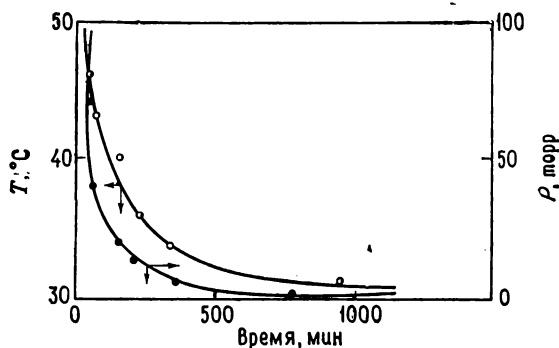


Рис. 28. Изменение длительности периода индукции в зависимости от температуры и давления в реакции сульфидирования образца хлорида меди(I), состоящего из монокристаллических пластинок [64].

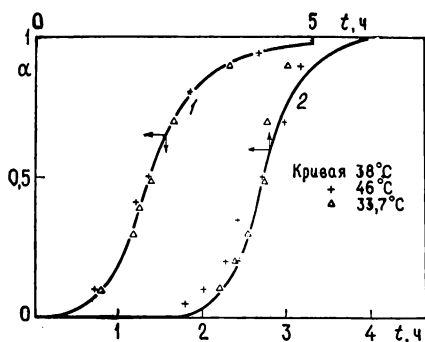


Рис. 29. Сульфидирование сероводородом ( $P = 20$  торр) образцов хлорида меди(I) в форме металлических пластинок ориентации (110). Изотермы  $\alpha(t)$  трансформируются в одну изменением масштаба по оси времени, если период индукции не учитывается (кривая 1), и не трансформируются, если период индукции принимается во внимание (кривая 2) [64].

в данном случае форма кинетической кривой тесно связана с кристаллической природой твердого соединения и слабо зависит от геометрической формы и морфологии частиц, составляющих образец. Микроскопическими наблюдениями дополнительно установлено, что зародыши, возникающие на внешней поверхности кристаллов, распространяются затем в глубь исходной матрицы.

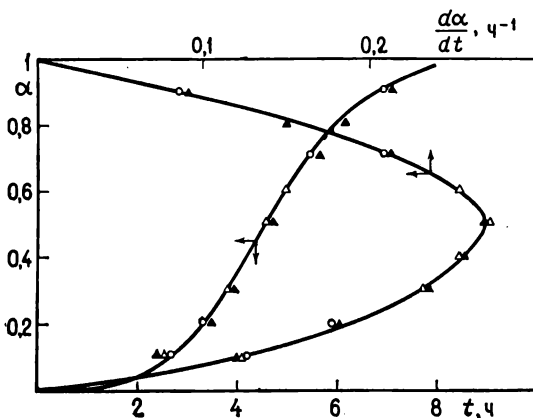


Рис. 30. Кривые  $\alpha(t)$ , полученные при сульфидировании ( $P = 20$  торр) образцов  $\text{CuCl}$  различной степени кристалличности, трансформируются аффинным преобразованием в соответствующие кривые скорости, если период индукции не учитывается [64].

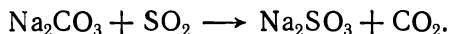
— порошок, полученный дроблением,  $5^\circ\text{C}$ ;  $\blacktriangle$  порошок, полученный сублимацией,  $18,5^\circ\text{C}$   
 $\bigcirc$  пластинки,  $33, 7^\circ\text{C}$ ;  $\triangle$  тетраэдры,  $29,5^\circ\text{C}$ .

Вследствие этого морфология образцов оказывает сильное влияние на длительность периода индукции.

#### д. Другие реакции

Несколько примеров, выбранных из всего многообразия приведенных выше химических систем, не охватывают все случаи, в которых наблюдается сигмоидная форма кинетических кривых.

Очень красивые сигмоидные кривые получены [65] при исследовании реакции замещения угольного ангидрида в карбонате натрия газообразной двуокисью серы:



Эксперименты проводились при  $150^\circ\text{C}$  и парциальном давлении  $\text{SO}_2$  от 0,42 до 2,28 торр. Пары воды, введенные в количествах, соответствующих парциальным давлениям 4,6—15,3 торр, оказывают каталитическое действие, не изменяя общего хода кинетических кривых.



Авторы показали возможность преобразования кривых скорости реакции, полученных при различных парциальных давлениях  $\text{SO}_2$ , к одной из них путем изменения масштаба по оси скорости. На основании этого сделан вывод, что кинетические кривые отра-

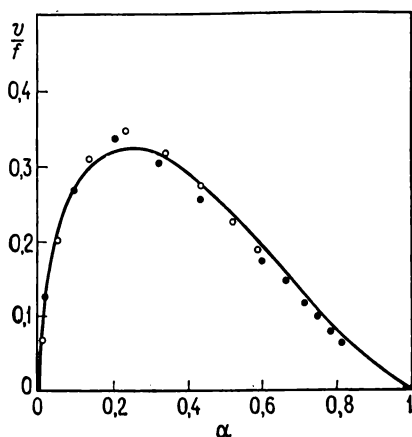


Рис. 31. Кривые зависимости скорости от степени превращения, трансформированные друг в друга аффинным преобразованием по оси скорости [65].

○  $P_{\text{SO}_2} = 1,49$  торр; ●  $P_{\text{SO}_2} = 2,28$  торр.

жают изменение во времени площади реакционной поверхности раздела (рис. 31).

## 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ С НЕНУЛЕВОЙ НАЧАЛЬНОЙ СКОРОСТЬЮ

В этом разделе собраны примеры, в которых кривые зависимости степени превращения от времени не имеют ни периода индукции, ни периода ускорения вблизи момента начала реакции и характеризуются положительным значением тангенса угла наклона кривой в начале координат. С точки зрения математики ими могут быть прямые, параболы или более сложные функции, получающиеся из этих двух при переходе от образцов с плоской симметрией к образцам с цилиндрической или сферической симметрией. При этом вместо прямой (постоянная скорость) для случая, например, сферической симметрии получается кривая, отвечающая закону сжимающейся сферы.

Иногда встречаются функции, в которых время входит в виде корня кубического или логарифма.

Во всех перечисленных случаях скорость либо постоянна, либо убывает в зависимости от времени или степени превращения. Однако бывают случаи, когда скорость, будучи ненулевой в начальный момент, возрастает во времени.

## А. Случай максимальной начальной скорости

### а. Разложение твердых веществ

**Экзотермические реакции разложения.** Мы уже встречались с многочисленными примерами, когда при очень малых значениях степени превращения существует начальный период, в котором скорость убывает во времени (случай *d*, рис. 12). Но, поскольку за начальным участком следовал период ускорения, имело смысл отнести эти кривые к предыдущему типу.

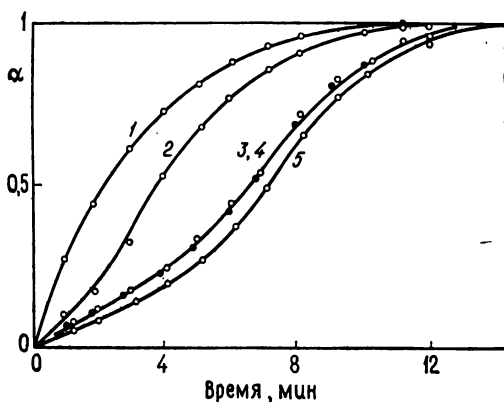


Рис. 32. Термическое разложение оксалата свинца при 340 °С. Влияние старения на скорость разложения [66].

1 — образец, состаренный в течение 10 ч; 2 — в течение суток; 3 — 10 сут; 4 — 30 сут; 5 — 1 года.

Вообще говоря, экзотермический характер этих реакций плохо согласуется с требованием постоянного уменьшения скорости, начиная с максимальной. Тем не менее Болдырев [66] обнаружил изменения кинетического режима при термическом разложении оксалата свинца при 340 °С, вызванные старением образцов (рис. 32).

Кривые разложения образцов, выдержанных 10 ч после приготовления, не имеют ни периода ускорения, ни точек перегиба. Но уже через сутки после приготовления появляются первые признаки изменения формы кривых, которые при длительном старении образцов приводят к перегибу на кинетических кривых [73].

Процесс старения оксалата свинца изменяет число и распределение дислокаций в кристаллах. Автор старался подчеркнуть значение дефектов кристалла в механизме реакций термического разложения, которые он подразделяет на два класса в зависимости от того, идут ли эти реакции с переносом или без переноса заряда [66].

**Эндотермические реакции разложения.** Эндотермические реакции разложения, обычно более или менее обратимые, часто приводят к кинетическим кривым типа закона сжимающейся сферы для образцов из частиц сферической формы либо к линейным функциям для образцов из зерен, две грани которых значительно превышают по своим размерам толщину.

Линейный закон продвижения границы раздела может быть прослежен также на отдельных монокристаллах с помощью микроскопа. Такие исследования осуществлены на многочисленных гидратах, гидроокисях, карбонатах и т. д. и детально проанализированы в уже упоминавшихся работах Гарнера [41] и Янга [9]

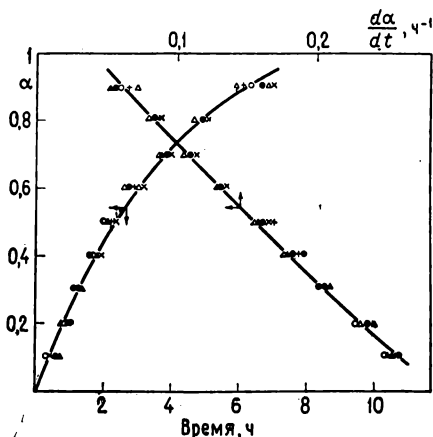


Рис. 33. Кривые термического разложения образцов гексагонального NiS с разной предысторией при различных температурах. Все кривые сводятся к одной аффинным преобразованием [63, 81].

× 600 °C; — 610 °C; + 620 °C (NiS получен окислением NiS<sub>2</sub>); ● 570 °C; ○ 560 °C (NiS получен сульфидированием NiCl); ▲ 635 °C; △ 600 °C (синтетический образец NiS).

на примерах дегидратации монокристаллов пентагидрата сульфата меди в вакууме при температурах 20—46 °C [67], порошкообразной гидроокиси магния при 247—302 °C [68], карбонатов цинка [69], магния [70], серебра [71, 72] и др.

Коулсон [62] исследовал термическое разложение в вакууме (10<sup>-5</sup> торр) гексагональной модификации моносulfида никеля NiS в sulfид Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Исходное соединение стабильно в интервале температур 485—780 °C и состав его практически не отличается от стехиометрического. Изучены три типа образцов: NiS, приготовленный прямым синтезом при 700 °C с удельной поверхностью  $\sigma = 1$  м<sup>2</sup>/г; NiS, полученный сульфидированием безводного хлорида никеля сероводородом при 300 °C ( $\sigma = 82$  м<sup>2</sup>/г); NiS, полученный окислением NiS<sub>2</sub> при низких давлениях ( $\sigma = 11$  м<sup>2</sup>/г).

Все три исходных образца имели одинаковую гранулометрию (50—60 мк). Несмотря на существенную разницу в морфологии образцов, три семейства изотерм, полученные в интервале температур 570—635 °C, трансформируются одно в другое изменением масштаба по оси времени. Кривые описываются уравнением сжи-

мающейся сферы, в котором радиус уменьшается во времени с постоянной скоростью (рис. 33). Энергия активации равна 72 ккал/моль и практически не зависит от природы образца.

Точно такой же закон изменения степени превращения во времени наблюдали при исследовании термического разложения других сульфидов металлов ( $\text{NiS}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ) [74, 75] и безводного сульфата никеля [62].

К этому же типу реакций относится термическое разложение некоторых галогенидов, например переход бромид меди (II) в бромид меди (I), подробно исследованный Перре [77]. Благодаря растворимости  $\text{CuBr}_2$  не только в воде, но и во многих органических растворителях автору удалось получить небольшие плоские кристаллы, а также компактные и игольчатые и проверить, таким образом, справедливость линейного закона продвижения границы раздела для случаев плоской, цилиндрической и сферической симметрии.

Механизму термической дегидратации гидроокисей посвящены работы [153—155].

### б. Восстановление окислов металлов

Известно несколько примеров, когда восстановление окислов металлов не описывается сигмоидными кривыми, по крайней

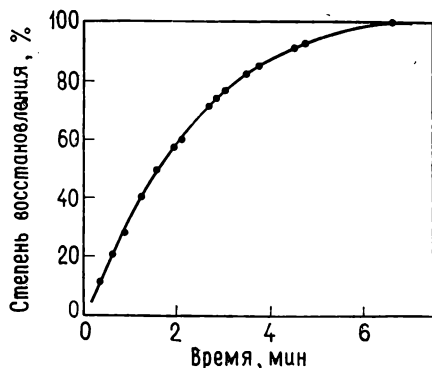


Рис. 34. Восстановление цилиндрических образцов гематита при  $900^\circ\text{C}$  и  $P_{\text{H}_2} = 299$  атм [79].

мере в исследованных условиях. Реакция начинается с максимальной скорости. В качестве примера укажем на восстановление магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  водородом при  $550^\circ\text{C}$  в присутствии паров воды, причем отношение  $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$  изменяется от 5,3 до 14,3% [78]. Для объяснения ингибирующего действия воды предложено уравнение, основанное на конкурирующей адсорбции двух газов, рассчитанной, как в гетерогенном катализе, по изотерме Ленгмюра.

Отметим также исследование [79] восстановления гематита, сирессованного в форме цилиндров диаметром 0,7 см и такой же

высоты. Эксперимент проводился при давлении водорода 0,1—40 атм. Форма кривых для степени превращения в зависимости от времени (рис. 34) соответствует постоянной скорости убыли веса образцов на единицу площади поверхности.

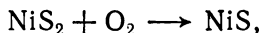
Закон изменения скорости реакции в зависимости от давления отвечает изотерме адсорбции Ленгмюра.

Кинетические кривые с максимальным начальным наклоном наблюдались и при восстановлении некоторых других окислов, например окиси цинка и окиси кадмия. Чтобы избежать искажений кинетики вследствие обратного окисления паров образующегося металла парами воды, также образующимися в результате реакции, Верховен и Дельмон [80] прибегли к хитрости. Их хитрость состоит в изоляции образующегося металла путем его захватывания частицами другого металла, включенными в образец, такими, как никель, медь, золото или серебро.

### *в. Окисление солей*

Окисление некоторых сульфидов металлов, таких, как  $Ni_3S_2$ ,  $NiS$ , протекает через сложную последовательность реакций с образованием промежуточных твердых фаз, переходы между которыми можно проследить методами рентгеноструктурного анализа [81, 82] (рис. 35).

В то же время окисление дисульфида никеля  $NiS_2$  кубической модификации типа пирита можно рассматривать как простую стехиометрическую реакцию



по крайней мере при температурах ниже 300 °С, когда дисульфид не разлагается (точный температурный предел зависит от кристаллического состояния).

Кривые  $\alpha(t)$  подчиняются закону сжимающейся сферы [83]. Изотермы, так же как и изобары, преобразуются друг в друга изменением масштаба (рис. 36). В области давлений 0,25—12 торр скорость пропорциональна  $P_{O_2}^{1/2}$ . Выше 15 торр она не зависит от давления кислорода. Продукт реакции — двуокись серы — участвует в адсорбции, чем и обусловлено его ингибирующее действие.

### *г. Сульфидирование солей*

Как мы уже видели (стр. 105), взаимодействие газообразного сероводорода с хлоридами никеля, меди(I) и кобальта приводит к кинетическим кривым сигмовидной формы независимо от морфологии образцов.

Однако переход от хлоридов к бромидам или иодидам достаточен, чтобы изменить тип кинетических кривых, которые в этом случае хорошо описываются уравнением сжимающейся сферы [84].

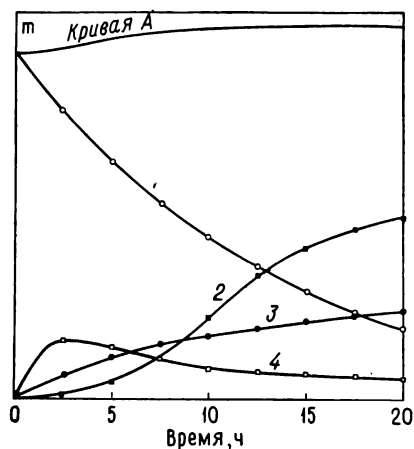


Рис. 35. Эволюция промежуточных твердых фаз при окислении  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  ( $T = 255^\circ\text{C}$ ,  $P = 80$  торр) [81, 82].  
1 —  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ; 2 —  $\text{NiS}$ ; 3 —  $\text{NiO}$ ; 4 —  $\text{NiS}_2$ .

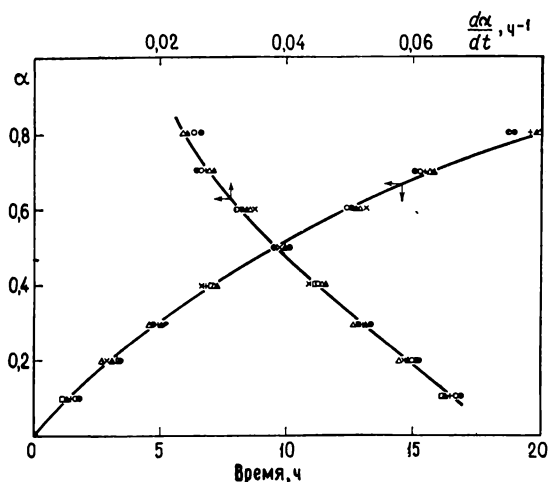


Рис. 36. В области давлений 0,25 — 12 торр изобары степени превращения трансформируются в одну из них изменением масштаба по оси времени, а соответствующие кривые скорости — изменением масштаба по оси скоростей [83] (окисление  $\text{NiS}_2$  в  $\text{NiS}$ . — Прим. перев.).

### д. Окисление металлов и сплавов

Очень важная проблема окисления металлов служила объектом многочисленных углубленных исследований. Подробную библиографию по этому вопросу можно найти в работах, посвященных специально окислению металлов [41, 54, 55].

Следует различать кинетику образования тонких окисных пленок, толщина которых не превышает  $10^4 \text{ \AA}$ , и кинетику роста толстых слоев, наблюдающуюся выше этого предела.

В первом случае различные выражения, применяемые обычно для описания изменения скорости на единицу поверхности в зависимости от времени, сводятся к следующим законам:

$$\text{обратный логарифмический: } \frac{k}{X} = A - \lg t; \quad (3.1)$$

$$\text{прямой логарифмический: } X = k \lg (Bt + 1); \quad (3.2)$$

$$\text{кубический: } X^3 = kt; \quad (3.3)$$

$$\text{параболический: } X^2 = kt, \quad (3.4)$$

где  $X$  — толщина пленки окисла. Обратный логарифмический закон, который имеет место при формировании очень тонких пленок окислов (порядка нескольких десятков ангстрем), хорошо иллюстрируется кинетическими кривыми, полученными Роденом [85] на меди (рис. 37).

Что же касается образования толстых слоев окислов, не проникаемых для молекулярного кислорода, в случае плоской симметрии их толщина изменяется во времени по параболическому закону в форме (3.4), но с константой  $k$ , имеющей совершенно иной смысл, чем при формировании тонких пленок. Таким образом, зависимость квадрата толщины слоя окисла (или любой пропорциональной этому величины, например количество образовавшегося окисла на единицу поверхности) от времени описывается прямой линией (рис. 38).

По такому же закону происходит окисление компактного поликристаллического никеля при толщине слоя окисла 3—5 мк [87, 88], если проводить реакцию при температурах 1000—1200 °C и давлениях  $6,5 \cdot 10^{-3}$ —20,4 атм [88, 89]. В этих условиях энергия активации порядка 50 ккал/моль и скорость пропорциональна  $P_{\text{O}_2}^{1/2}$ . При низких давлениях окисление никеля протекает по сигмоидному закону [56].

Окисление  $\alpha$ -модификации (при 600—850 °C) и  $\beta$ -модификации (при 1050—1200 °C) поликристаллического компактного циркония происходит по закону, близкому к параболическому. Вес образца на единицу поверхности изменяется как  $t^n$ , где  $n$  немного больше 2 ( $2,13 < n < 2,3$ ). Это превышение в данном случае объясняется значительным растворением кислорода в исходной метал-

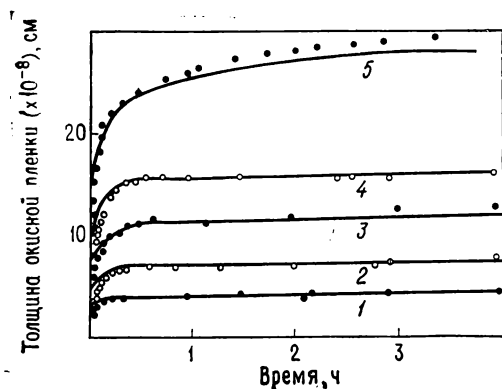


Рис. 37. Изотермы окисления меди при очень малой толщине пленки окисла [35].  
1—78 К; 2—195 К; 3—273 К; 4—298 К; 5—323 К.

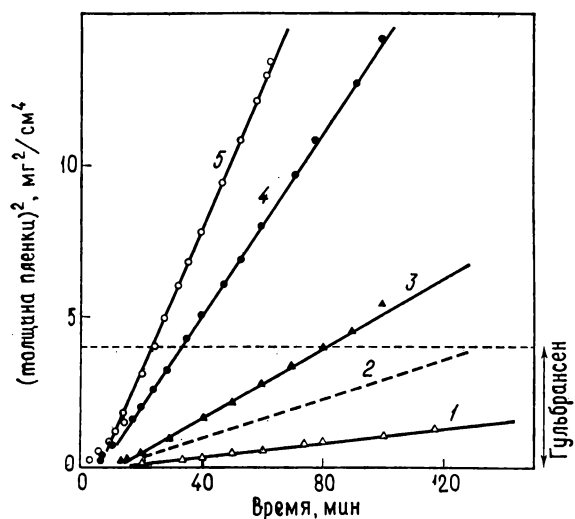


Рис. 38. Параболический закон окисления никеля при  $P_{O_2} = 0,125$  атм.  
Сплошные линии относятся к данным Бура и сото. [88], пунктирные — к данным Гульбрансена и Эндрю [89].  
1—1000 °С; 2—1050 °С (0,1 атм); 3—1100 °С; 4—1150 °С; 5—1200 °С.



лической фазе, несмотря на то что образующийся окисел является нестехиометрическим по анионным вакансиям [150].

Ожидалось, что на отдельных монокристаллах влияние эпитаксии и топотаксии будет сказываться лишь на росте очень тонких пленок окисла. Однако Бенар и Тальбо [90] обнаружили влияние кристаллографической ориентации поверхности на скорость роста весьма толстых слоев окисла при окислении различных граней монокристалла меди (рис. 39).

На металлических порошках, образованных из очень мелких кристаллов, параболический закон по-прежнему выполняется (конечно, с учетом сферической симметрии частиц или цилиндрической симметрии металлических проволочек) [91—93]. Такие наблюдения [94] проводились на порошкообразном вольфраме, состоящем из маленьких кристаллов кубической формы с длиной ребра меньше 2 мк (рис. 40).

Найденные при этом характеристики (коэффициент диффузии, энергия активации) оказались очень близкими к соответствующим значениям для компактного вольфрама в виде пластин или проволочек, окисление которых исследовалось Гульбрансеном и сотр. [95—98] в условиях, когда давление кислорода было выше 0,1 торр. При понижении давления ниже этого предела те же авторы обнаружили изменение кинетического режима, на которое мы уже указывали (стр. 104). В новом режиме кинетические кривые «степень превращения — время» имеют сигмоидную форму, и энергия активации, равная примерно 40 ккал/моль в случае параболического режима, снижается до 15 ккал/моль.

Описаны также изменения режима, заключающиеся в переходе от параболического закона к линейному или паралинейному в промежуточной области. Примером может служить исследованное Саррацином [99] окисление компактных церия и празеодима. Так, в случае празеодима окисление при температурах 394—483 °C приводит к кривым, на которых можно проследить две стадии: сначала параболическую, затем линейную (рис. 41). При 394 °C линейная стадия появляется лишь при низких давлениях кислорода; выше 450 °C, наоборот, параболический участок наблюдается только при низких давлениях, тогда как при повышенных давлениях кинетика становится практически линейной.

Предлагались различные объяснения паралинейного режима. В некоторых из них допускалось, что слой окисла является сплошным и непроницаемым лишь вблизи границы раздела металл — окисел, а внешняя часть слоя является пористой [100]. Другие объяснения [101—104] строятся на представлениях о слоистом строении окисной пленки: внутренний слой представляет собой непроницаемый окисел металла с одной валентностью, внешний слой — пористый и отвечает более высокой степени окисления металла. Процессы, определяющие скорость роста этих слоев, раз-

Рис. 39. Окисление меди при 900 °С с образованием толстых окисных слоев на разных кристаллографических гранях монокристалла [90].

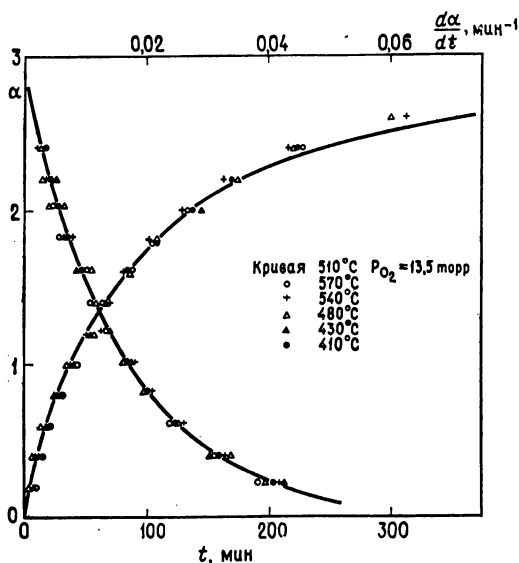
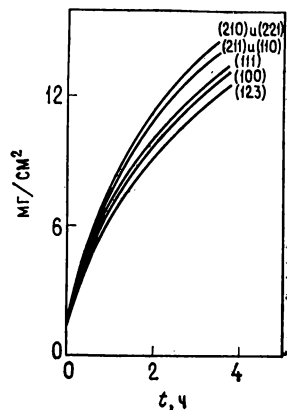


Рис. 40. Изотермы степени превращения и скорости в зависимости от времени, приведенные к одной изотерме аффинным преобразованием, при окислении порошкообразного вольфрама ( $E = 40$  ккал/моль) [94].

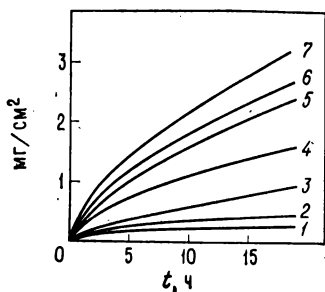


Рис. 41. Изобары степени превращения в зависимости от времени при окислении празеодима ( $T = 420$  °С) [99].

1—3,5 торр; 2—10 торр; 3—20 торр; 4—73 торр; 5—157 торр; 6—249 торр; 7—455 торр.

личны, причем толщина внутреннего слоя будет стремиться к своему предельному значению, когда скорость образования составляющего этот слой окисла станет равной скорости превращения его в окисел внешнего слоя.

Что касается линейного режима в форме

$$X = kt, \quad (3.5)$$

в зависимости от типа симметрии образца он приводит к следующим кривым:

1. К кривым, похожим на рассмотренные выше для случая эндотермического разложения некоторых солей, если окисел не образует защитного слоя. Необходимым, но не достаточным условием для этого является  $\Delta \geq 1$ , где  $\Delta$  — отношение удельного объема образующегося окисла к удельному объему металла [105]. В противном случае слой окисла растрескивается, облегчая тем самым доступ кислорода к поверхности металла. Классические примеры — окисление кальция [105] или хлорирование никеля [106].

2. К кривым, отличающимся от описывающихся уравнениями сжимающейся сферы или цилиндра. Слой окисла является непроницаемым для кислорода, но процесс лимитируется не диффузией, а какой-либо стадией, локализованной на поверхности раздела окисел — газ [107].

Если образец имеет сферическую симметрию и коэффициент  $\Delta$  предположительно больше единицы, то соответствующая кинетическая кривая будет описываться уравнением не сжимающейся сферы, а, наоборот, расширяющейся сферы. Ненулевая начальная скорость будет при этом расти во времени, поскольку будет увеличиваться внешняя поверхность окисла как функция степени превращения.

#### *е. Сульфидирование металлов и окислов*

Все, что говорилось выше об окислении металлов, в равной степени применимо и к сульфидированию их сероводородом или парами серы.

Можно указать на многочисленные примеры, когда сульфидирование протекает по параболическому закону [108—112]. Коулсон [113], работая с порошкообразными твердыми реагентами ( $\sim 1$  мк), получил параболическую зависимость, преобразованную с учетом сферической симметрии частиц образца, не только для сульфидирования никеля и кобальта сероводородом, но и для сульфидирования окислов этих металлов NiO и CoO (рис. 42). Продуктами сульфидирования металлов являются соединения  $Ni_3S_2$  и  $Co_9S_8$ , тогда как в случае окислов получаются NiS и  $Co_3S_4$ .

При сульфидировании серебра наблюдается более сложная картина. Билли и Валенси [114] показали, что взаимодействие се-

Рис. 42. Сульфидирование порошкообразной окиси никеля подчиняется параболическому закону, преобразованному с учетом сферической симметрии подобно тому, как это сделано при сульфидировании металлов [113].

Изотермы  $\alpha(t)$  образуют семейство аффинных кривых, так же как и соответствующие изотермы  $da/dt$ .

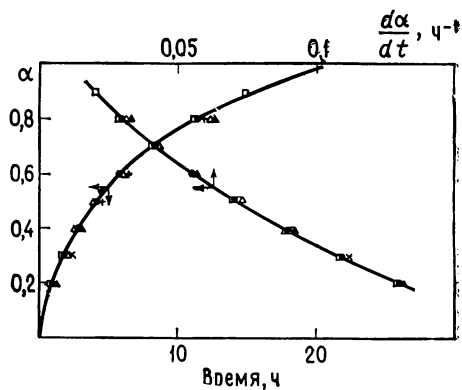


Рис. 43. Сульфидирование серебряной проволоочки сероводородом [116].

1— $5 < P_{H_2S} < 45$  торр и  $497 < T < 567$  °C;  
2— $1 < P_{H_2S} < 5$  торр и  $543 < T < 580$  °C;  
3— $P_{H_2S} < 1$  торр и  $543 < T < 615$  °C.

В каждой области кривые преобразуются друг в друга изменением масштаба по времени.

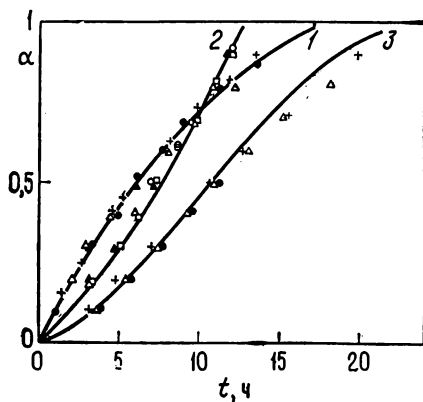
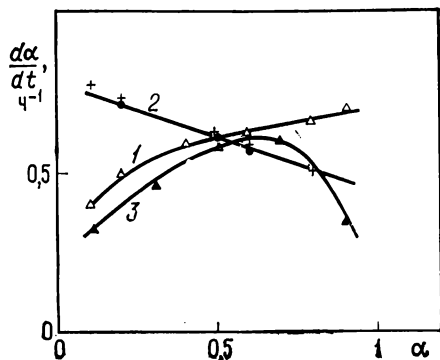


Рис. 44. Кривые зависимости скорости от степени превращения, сгруппированные в каждой области (рис. 43) в одну кривую аффинным преобразованием. Обозначения те же, что и на рис. 43.



ребра с жидкой серой приводит к классической параболической зависимости, причем реакция контролируется диффузией серы. Взаимодействие с газообразной серой при давлениях порядка нескольких десятых торр определяется одновременно и диффузией, и процессами на внешней поверхности раздела.

Согласно Барре, Делафоссу и сотр. [115, 116], сульфидирование серебряных проволок диаметром 50 мк может происходить в трех различных режимах в зависимости от давления сероводорода и температуры реакции (рис. 43).

При давлениях 5—15 торр и температурах 497—567 °С кинетические кривые образуют первое семейство, в котором кривые переходят друг в друга при аффинном преобразовании. Реакция определяется одновременно диффузией и процессами на внешней поверхности раздела.

В области 1—5 торр и 543—580 °С получается второе семейство кинетических кривых, также аффинно преобразующихся одна в другую. Эти кривые отвечают линейному закону продвижения границы раздела, который в случае аксиальной симметрии имеет вид уравнения расширяющегося цилиндра. Скорость реакции определяется процессами на внешней поверхности раздела.

Наконец, ниже 1 торр и при температурах 543—615 °С кривые образуют третье семейство. При аффинном преобразовании они также переходят друг в друга. Эти кривые имеют сигмоидную форму. По всей вероятности, и в данном случае реакция контролируется процессами на внешней поверхности раздела, однако установлено, что кристаллы сульфида серебра растут изолированно на поверхности проволоки и транспорт вещества через газовую фазу, по-видимому, также вносит вклад в суммарный процесс их роста [117].

На рис. 43 представлены три кривые «степень превращения — время», к которым приведены все остальные в каждом семействе; на рис. 44 показаны соответствующие зависимости для скорости реакции. Разумеется, кривые одного семейства не преобразуются в кривые другого, что можно принять в качестве критерия изменений кинетического режима реакции.

### 3. ВЫВОДЫ

Сделанная нами классификация по типу кривых на два семейства может показаться на первый взгляд весьма условной, так как в каждом классе можно найти одни и те же реакции: термического разложения, восстановления окислов металлов, окисления и сульфидирования металлов и солей и т. д.

В некоторых случаях одна и та же реакция может принадлежать к разным классам в зависимости от экспериментальных ус-

ловий. Мы встречали многочисленные примеры изменений кинетического режима.

Однако все это не мешает отнести некоторые типы реакций преимущественно к одному из классов. Мы будем называть такой класс основным, имея в виду, что некоторые реакции того же типа могут иногда принадлежать к другому семейству или к двум одновременно, если они подвержены изменениям кинетического режима.

В каждом классе можно найти типичные формы кинетических кривых: сигмовидные ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  на рис. 12) с периодом индукции или без такового, со степенным или экспоненциальным участком ускорения; линейные зависимости, параболические; уравнение сжимающейся сферы и т. д.

Следует уточнить, что линейный закон может иметь в действительности две различные интерпретации. Для образцов с плоской симметрией линейность наблюдается в том случае, когда плоская реакционная поверхность принадлежит и к твердому реагенту, и к твердому продукту реакции, если он образует защитный слой. Однако для образцов с цилиндрической или сферической симметрией линейный закон переходит в закон сжимающегося цилиндра (или сферы) только в первом случае. Если же стадия, определяющая скорость реакции, локализована на поверхности защитного слоя продукта реакции, то радиус слоя имеет тенденцию к увеличению, поскольку отношение удельных объемов больше единицы (стр. 71). Очевидно, и поверхность при этом увеличивается, и скорость постоянно растет, как в цитировавшемся примере сульфидирования серебряной проволочки (рис. 43).

Параболический закон также может отвечать двум различным ситуациям. С одной стороны, он может выполняться при формировании тонких пленок окислов металла и иметь тот же смысл, что и кубический или обратный логарифмический законы (стр. 228). С другой стороны, параболическая зависимость наблюдается при росте толстых защитных слоев соединений металлов, таких, как окислы, сульфиды и т. п.

После таких уточнений мы попытаемся дать в табл. 3.3 основные классы, к которым относятся рассмотренные выше типы реакций, в некоторых случаях — вторичные, а также типы уравнений, описывающих кинетику различных реакций.

#### **А. Каковы факторы, способные вызвать изменения кинетического режима?**

Прежде всего отметим наличие простого критерия — аффинного преобразования (стр. 92), позволяющего определить, не вызывает ли изменений режима тот или иной фактор, влияющий на скорость реакции. Если кинетические кривые, соответствующие

Таблица 3.3

## Основной и вторичный классы реакций

Тип реакций	Основной класс	Вид кинетических кривых в основном классе	Вид кинетических кривых во вторичном классе
Экзотермические реакции разложения	1 <sup>a</sup>	Сигмоидный ( $a, b, c, d$ ) со степенным или экспоненциальным периодом ускорения, иногда с периодом индукции	Линейный закон (поверхность реагента)
Эндотермические реакции разложения	2 <sup>b</sup>	Линейный закон (поверхность реагента) или его производные в случае цилиндрической или сферической симметрии	Сигмоидный
Восстановление окислов металлов	1	Сигмоидный	Линейный закон (поверхность реагента)
Окисление металлов Сульфидирование металлов	2	Кубический, логарифмический или обратный логарифмический; параболический (толстые пленки и слои); линейный (поверхность продукта)	Сигмоидный
Сульфидирование окислов (Ni, Co, W, Mo и т. д.)	2	Параболический	
Сульфидирование солей	1	Сигмоидный ( $\alpha_1 = 0,5$ )	Линейный (продукт)

<sup>a</sup> 1—класс кривых с нулевой начальной скоростью. <sup>b</sup> 2—класс кривых с ненулевой начальной скоростью. —Прим. перев.

Таблица 3.4

## Обработка или факторы, вызывающие изменение кинетического режима

Фактор	Реакция	Изменение режима
Старение	Термическое разложение оксалата свинца [66] (стр. 109)	Уравнение сжимающейся сферы → сигмоидная кривая типа <i>c</i>
Отжиг (изменение кристаллического состояния)	Восстановление $\text{CoO}$ водородом [52] (стр. 101)	Уравнение сжимающейся сферы → сигмоидная кривая
Размер частиц	Окисление порошкообразного вольфрама [56] (стр. 103)	Уменьшение размера частиц способствует переходу парабола → сигмоидная кривая
$\gamma$ -Облучение ( $^{60}\text{Co}$ )	Экзотермическое разложение $\text{KBrO}_3$ (379—412 °C) [13] (стр. 91)	Сигмоидная кривая → исчезновение периода ускорения
Допирование ионными примесями	Экзотермическое разложение $\text{NaN}_3$ . Допирование 1% $\text{Mn}^{2+}$ или $\text{F}^-$ [14] (стр. 92)	Сигмоидные кривые типа <i>b</i> : катионные примеси и анионные вакансии уменьшают период ускорения → сигмоидные кривые типа <i>c</i> ; анионные примеси и катионные вакансии вызывают обратное действие → сигмоидные кривые типа <i>a</i>
Температура	Экзотермическое разложение $\text{KBrO}_3$ (необлученные образцы). Переход от 342—367 °C к 379—412 °C [13] (стр. 93)	Кривые с постоянно уменьшающейся скоростью → → сигмоидные кривые типа <i>c</i>
Одновременное воздействие температуры и давления	Окисление порошкообразного вольфрама [56] (стр. 103) Окисление никеля [57] Окисление церия или празеодима (компактные образцы) [99] (стр. 116) Сульфидирование серебряных проволок [115, 116] (стр. 120)	Параболический → сигмоидный  То же Параболический → паралинейный → линейный Паралинейный → линейный → сигмоидный
Степень удаления от равновесия	Термическое разложение $\text{LiBr} \cdot \text{NH}_3$ и обратная реакция рекомбинации [10] (стр. 89)	Уравнение сжимающейся сферы → сигмоидная кривая. Относительное удлинение периода ускорения



различным значениям какого-либо параметра, преобразуются друг в друга путем изменения масштаба по оси времени, то это означает, что последовательность процессов остается всегда одной и той же от начала до конца реакции.

Возникает и другой вопрос: всякое ли изменение кинетического режима приводит к тому, что кривые перестают трансформироваться друг в друга? Этот вопрос будет детально проанализирован несколько позднее. Сейчас же для определенности примем, что в большинстве случаев обратная связь также имеет место.

В табл. 3.4 можно найти различные случаи изменений кинетического режима, цитированные в разд. 1.Б, с указанием на источник этих изменений — вид обработки или группу факторов.

Достаточно общую интерпретацию влияния размеров частиц на кинетику предложил Мампель. Его теория изложена в гл. 5.

Проблема воздействия других факторов, особенно температуры и давления, рассмотрена в теоретическом плане в гл. 8.

Таблица 3.5

## Факторы, влияющие на период индукции

Фактор	Реакция	Изменение периода индукции
Давление газообразного продукта реакции	Термическое разложение окиси серебра [11, 12, 41] (стр. 89)	Период индукции, существующий в присутствии $O_2$ , в вакууме исчезает
Влияние давления инертного газа при малых парциальных давлениях паров воды	Экзотермическое разложение оксалата никеля (безводного) [16] (стр. 98)	Увеличение периода индукции при повышении давления инертного газа
Влияние парциального давления газообразного реагента и температуры	Сульфидирование $CuCl$ сероводородом [64] (стр. 105, рис. 29)	Уменьшение периода индукции при понижении давления или при повышении температуры
Допирование ионными примесями	Экзотермическое разложение $NH_4ClO_4$ [15] (стр. 94)	Добавление 1% $AgClO_4$ уменьшает период индукции. То же самое при добавлении 1% $NH_4I$
Искусственное зародышеобразование (вызванное термолизом формиата никеля)	Восстановление $NiO$ водородом [46] (стр. 102)	Уменьшение периода индукции
Добавление металлических частиц ( $Cu$ , $Pt$ , $Pd$ )	Восстановление $NiO$ водородом [47] (стр. 102)	Уменьшение периода индукции

Весьма поучительно также собрать воедино те факторы, которые, не изменяя формы кинетических кривых, существенно влияют на период индукции (табл. 3.5).

**Б. Виды обработки, влияющие на период индукции либо оказывающие каталитическое или ингибирующее действие**

К ним относятся, согласно табл. 3.5, те виды обработки, которые имеют тенденцию увеличивать общую скорость реакции: повышение давления газообразного реагента и температуры, снижение давления газообразного продукта, искусственное зародышеобразование, ионные примеси, добавление металлических частиц.

И наоборот, все, что удлиняет период индукции, оказывает ингибирующее действие на реакцию в целом, например увеличение парциального давления инертного газа.

В тех случаях, когда реакция ускоряется, имеет смысл говорить о каталитическом эффекте. Таким эффектом обладают катионные или анионные примеси (термолиз перхлората аммония [15], стр. 94), искусственные зародыши или добавки металлических частиц (восстановление окиси никеля водородом [46, 47], стр. 102).

Каталитическое действие можно приписать также парам воды в реакции сернистого ангидрида с безводным карбонатом натрия ([65], стр. 107), УФ-,  $\gamma$ - или рентгеновскому облучению ([19], стр. 95), облучению потоком частиц, например электронами в случае кристаллов азида серебра ([18], стр. 95), и т. д.

Эти факторы оказывают каталитическое влияние не только на приведенные здесь в качестве примера реакции, но и на многие другие реакции типа газ — твердое тело.

Обратный, ингибирующий эффект часто достигается присутствием газообразного продукта реакции или разбавлением реакционной смеси инертным газом. Так, при восстановлении окислов металлов повышение парциального давления паров воды замедляет реакцию (восстановление гематита [53], стр. 111, рис. 34).

Для частичного объяснения всех этих эффектов можно обратиться к теоретическому рассмотрению, проведенному в гл. 6—8 и основанному на разбииении реакции на последовательные элементарные активированные процессы, которые выявляют *фундаментальную роль дефектов структуры и электрического заряда в механизме твердофазных реакций*, в частности роль точечных дефектов, дислокаций, примесей, а также их подвижности.

Кроме того, в табл. 3.1 подчеркивается очень важная проблема формы кинетических кривых при низких степенях превращения. Эта форма зависит от закона зародышеобразования (степенного, экспоненциального или мгновенного) и закона роста зародышей. Эти закономерности и их различные сочетания детально изложены в гл. 5.

## В. Другие важные факторы: структура, морфология, температура и давление

Необходимость тщательного экспериментального наблюдения за эволюцией химической системы на самых ранних стадиях превращения, которая отмечалась в гл. 2, хорошо иллюстрируется уже рассмотренным выше примером термического разложения дегидратированного оксалата никеля ([16], стр. 95).

В этой же главе мы обращали внимание на возможность существования фазовых переходов в исследуемой области температур, которые также необходимо учитывать в кинетическом исследовании. Примером этому может служить термическое разложение азида серебра при 190 °C [17] (стр. 95).

Что же касается влияния кристаллической структуры, рассмотренные примеры позволяют выявить два типа воздействия: со стороны твердого реагента (влияние металла-подложки на скорость роста толстых окисных слоев [90], рис. 39) и со стороны образующегося твердого продукта за счет возникающих в нем напряжений (сигмоидные кривые при сульфидировании W, Mo и т. д. [59], рис. 27).

Что касается морфологии исходных образцов, существует простой критерий, позволяющий ответить на вопрос, идет ли реакция по всему объему частиц или же, начинаясь с поверхности, она образует слой твердого продукта, проницаемый или непроницаемый. Таким критерием является влияние формы частиц реагента на кинетику реакции. Например, возможность перевода друг в друга аффинным преобразованием кинетических кривых сульфидирования образца хлорида меди(I), составленного из монокристаллических пластинок или тетраэдров, поликристаллических сфероидов или просто аморфного порошка [64] (рис. 30), подтверждает, что в этом случае реакция протекает по всему объему реагента.

Когда мы познакомимся с основами интерпретации кинетических исследований (гл. 5), нам станет ясно, почему существование такого свойства вместе с экспоненциальной формой начального участка периода ускорения ( $\alpha < 0.2$ ) кривой  $\alpha(t)$  может служить основанием считать, что развитие зародышей в матрице реагента идет по разветвленному цепному механизму.

Точно так же многие экспериментальные особенности, выявленные при анализе выбранных примеров, получают теоретическое объяснение во второй части книги, посвященной методам интерпретации результатов. В частности, это относится к выявлению таких факторов, как температура, давление и концентрации газообразных компонентов (табл. 3.6).

Роль этих факторов в возникновении изменений кинетического режима уже подчеркивалась (табл. 3.4). С другой стороны, мы

Таблица 3.6

## Энергии активации и зависимости от давления

Реакция	$E$ , ккал/моль	Зависимость от давления
Экзотермическое разложение $\text{KBrO}_3$ [13] (стр. 91, рис. 13 и 14)	Необлученный образец, область низких температур: $E = 58,7$ для всей кривой	
	Область высоких температур, период ускорения: $E = 40,5$ ; экспоненциальный участок: $E = 55,2$	
	Облученный образец, любые температуры: доза облучения $9,5 \cdot 10^7$ рад, $E = 55,2$ для всей кривой; доза $6,2 \cdot 10^9$ рад, $E = 43,6$ для всей кривой	
Экзотермическое разложение $\text{NaN}_3$ [14] (стр. 92, рис. 15)	$E$ зависит от размера частиц, температуры и допирования. Для недопированного $\text{NaN}_3$ имеются два значения: $18 < E < 21$ , $41 < E < 47$	
	$\text{NaN}_3$ , допированный $\text{M}^{2+}$ : $E = 21$	
Экзотермическое разложение $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ [15] (стр. 94, рис. 16) в области температур 200—240 °C	Чистый: $E = 28$ . С добавками: 0,1% $\text{Ag}^+$ , $E = 27,7$ ; 1% $\text{Cu}^{2+}$ , $E = 25$ ; 1% $\text{Fe}^{3+}$ , $E = 30,4$ ; 0,1% $\text{I}^-$ , $E = 27,5$	
Сигмоидное окисление порошкообразного вольфрама [56] (стр. 104)	$E = 15$	$P < 0,1$ торр, $k_T P_{\text{O}_2}^{0,6}$
Параболическое сульфидирование никеля сероводородом [113] (стр. 118)	$E = 15,5$	$k_T \frac{P}{1 + bP}$
То же для кобальта [113] (стр. 118)	$E = 29$	»
То же для $\text{NiO}$ [113] (стр. 118, рис. 42)	$E = 19,6$	»
То же для $\text{CoO}$ [113] (стр. 118)	$E = 22,4$	»

Продолжение табл. 3.1

Реакция	$E$ , ккал/моль	Зависимость от давления
Сигмоидное сульфидирование $\text{NiCl}_2$ сероводородом [62] (стр. 105)	$E = 9$	$k_T \frac{P}{1 + bP}$
Экзотермическое разложение дегидратированного оксалата никеля [16] (стр. 98)	$0,04 < \alpha < 0,85$ , $E = 32,9$ ; $0,60 < \alpha < 0,97$ , $E = 30,2$	
Экзотермическое разложение $\text{CaN}_8$ [24], $\text{CuN}_3$ [9], фульмината ртути (свежеприготовленного) [41]	$\text{CaN}_8$ : $E = 18-19$ ; $\text{CuN}_3$ : $E = 26,5$ ; фульминат ртути: $E = 24,9-26$	
Эндотермическое разложение $\text{CuBr}_2$ [77] (стр. 111)	$E \approx 0$	$k_T (P_e - P)$
Термическое разложение $\text{NiS}$ [63, 73] (стр. 110, рис. 33)	$E = 72$	$k_T P^{1/2}$
Окисление $\text{NiS}_2$ [83] (стр. 112, рис. 36)	$E = 32$	$0,25 < P < < 12$ торр, $k_T P_{\text{O}_2}^{1/2}$ ; $P > 15$ торр, $k_T P_{\text{O}_2}^0$
Параболическое окисление компактного поликристаллического никеля [86, 87] (стр. 114)	$1000 \leq T \leq 1200$ °C, $E = 50$	$6,5 \cdot 10^{-3} < < P < 20,4$ атм, $k_T P_{\text{O}_2}^{1/3}$
Параболическое окисление компактного порошкообразного вольфрама [94] (стр. 116)	$E = 38$	$P > 1$ торр, $k_T P_{\text{O}_2}^0$
Параболическое окисление компактного вольфрама [95-98] (стр. 116)	$E = 40$	

уделяли значительно меньше внимания изменениям скорости в зависимости от этих переменных и форме законов, которым эти изменения подчиняются. Тем не менее определение энергии активации остается одной из главных задач исследователя. Зависимость скорости от температуры обычно выражается соотношением Аррениуса. Получаемые таким образом значения энергии активации лежат в пределах от 15 до 60 ккал/моль или более. Если

энергии активации остаются постоянными при любых  $\alpha$  от 0 до 1, то они достаточно легко интерпретируются. Это указывает на то, что существует лишь одна лимитирующая стадия. Ситуация значительно усложняется, если при изменении  $\alpha$  от 0 до 1 в пределах одного и того же семейства кривых получают несколько значений энергии активации или при фиксированном значении  $\alpha$  не выполняется закон Аррениуса. В табл. 3.6 приведено несколько примеров, когда значения  $E$  для периода ускорения (сигмоидных кривых) и периода замедления реакции различаются. На величине энергии активации сказываются также различные виды предварительной обработки, в частности облучение.

Экспериментально встречающиеся зависимости от давления газа, с примерами которых мы уже встречались, обычно имеют вид  $P^n$ , где  $n$  принимает значения от 0 до 1. Другими словами, существуют различные возможности, такие, как  $n = 1/4, 1/3, 1/2, 3/2$  и т. д., между двумя крайними случаями, когда скорость не зависит от давления ( $n = 0$ ) и когда она пропорциональна давлению ( $n = 1$ ). Не являются исключением гомографические зависимости типа  $aP/(1 + bP)$  или  $a/(1 + bP)$ , иногда даже более сложные (табл. 3.6).

В гл. 4 будут детально проанализированы проблемы, связанные с экспериментальным определением энергии активации и зависимости от давления. В последующих главах мы дадим теоретическую интерпретацию получаемых на опыте закономерностей.

Если существуют правила, основанные на здравом смысле, то это в полной мере относится и к нашему пониманию того, что при увеличении температуры скорость реакции возрастает. Из тех же соображений обычно ожидают, что повышение давления газообразного реагента также приведет к ускорению реакции или в крайнем случае к его отсутствию, если речь идет о взаимодействии и если понижение давления газообразного продукта действует в том же направлении, что и, например, при термическом разложении твердого вещества.

Однако существует несколько аномалий, которые, по крайней мере на первый взгляд, противоречат этим рассуждениям. Рассмотрим из них один пример, относящийся к аномальной температурной зависимости, и другой — к зависимости от давления газообразного продукта реакции.

## II. АНОМАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

### 1. ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В ОБЛАСТИ ВЫШЕ 1000 °C

Продолжая работы Сивонена и Мейера [118], Дюваль [119] получил кривую с максимумом при 1400 К на графике температурной зависимости скорости окисления графитированных и

неграфитированных углеродных волокон при низких давлениях ( $P < 10^{-3}$  торр) кислорода (рис. 45).

Следует отметить уникальность полученной кривой, которая не имеет аналогий в гетерогенной кинетике. Удивляет тот факт, что скорость этой реакции примерно одинакова при 1150 и 1900 К и затем не зависит от температуры вплоть до 2200 К, когда скорость газификации при использовавшемся давлении кислорода становится сравнимой со скоростью испарения углерода.

Таким образом, лимитирующей стадии приходится приписывать отрицательный температурный коэффициент в той части кривой, где скорость убывает с температурой. Однако гистерезис, наблюдавшийся Дювалем как при изменении температуры в области

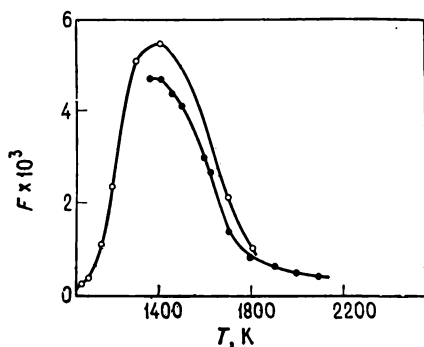


Рис. 45. Реакция  $C + O_2$ . Изменение  $F$  как функции температуры (обе кривые отвечают различным давлениям и различным волокнам) [119].

1200—1900 К, так и при изменении давления, привел его к мысли, что этот необычный эффект вызван взаимным влиянием двух факторов: с одной стороны, прямым влиянием температуры на элементарный химический акт, как это имеет место в любых реакциях, а с другой — модифицированием реакционной способности поверхности углерода.

Скорость выражается в виде доли эффективных ударов о поверхность  $F$ , т. е. отношения числа молекул, прореагировавших с поверхностью, к полному числу ударов тех же молекул о поверхность за одинаковое время. Логично представить себе общую эффективность  $F$  соударений молекул кислорода с поверхностью углерода в виде произведения полного числа ударов  $f$  и доли  $s$  поверхности, действительно участвующей в реакции:

$$F = f \cdot s.$$

Объяснение, предложенное Дювалем, сводится к предположению, что остальная часть  $(1 - s)$  поверхности состоит из атомов углерода в таких кристаллографических положениях, в которых исключается возможность прямой реакции с кислородом при любых температурах. Это объяснение можно проверить эксперимен-

тально. Опыты по гистерезису скорости в зависимости от температуры позволяют разделить оба фактора и исследовать их относительное изменение в сравнении со значениями при 1200 К, т. е. при температуре, начиная с которой появляется гистерезис.

Физический смысл явления, которое лежит в основе уменьшения реакционной способности поверхности, заключается в термическом залечивании дефектов поверхности, образованных взаимодействием кислорода с решеткой. Такое взаимодействие порождает атомы углерода, связанные с решеткой слабее других и способные легко реагировать. Эти атомы как раз и составляют основную долю активных центров поверхности.

При температурах 1200—1900 К время жизни атомов углерода в активном состоянии становится сравнимым с временем между двумя соударениями молекул кислорода с поверхностью. Скорость реакции в этих условиях определяется конкуренцией двух каналов исчезновения активных атомов углерода: 1) за счет реакции с кислородом и 2) за счет рекомбинации с соседними атомами. Температурный коэффициент химической стадии, естественно, находится в полном согласии с уравнением Аррениуса.

## 2. ВЛИЯНИЕ ПОНИЖЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА СКОРОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

На этот раз аномалия заключается в замедлении реакции термического разложения некоторых гидратов в области давлений ниже давления равновесия, по мере того как отклонение системы от равновесия увеличивается (рис. 46). Нормальный ход кривой состоит в увеличении скорости при понижении давления газообразного продукта обратимой реакции.

Это явление известно уже давно под названием эффекта Смита — Топли. В классическом примере термической дегидратации дигидрата оксалата марганца, описанном Топли и Смитом [120], Фольмером и Зайделом [121], а позднее Фланагеном и Кимом [122], наблюдается кривая  $v = f(P_{H_2O})$ , имеющая форму, изображенную на рис. 46.

Аналогичный эффект обнаружен для термического разложения многих других гидратов, в частности пентагидрата сульфата меди, исследованного разными авторами: Фростом, Кэмпбеллом, Вилером и Фланагеном [123—125]. Аномалии такого рода можно объяснить, если принять, что образующийся твердый продукт реакции является стабильным лишь выше некоторого давления паров воды, изменяющегося в широких пределах при переходе от одной соли к другой.

Согласно этим авторам, крайняя малость размеров частиц продукта приводит к эффекту «импеданса»: торможению молекул воды, удаляющихся из твердого реагента. Повышение давления



паров воды катализирует появление зародышей стабильной фазы продукта и приводит к его кристаллизации. Кристаллизация в свою очередь вызывает значительное растрескивание слоя твердого продукта реакции, что облегчает удаление молекул воды из зоны реакции и приводит к ускорению процесса дегидратации.

Д'Артуа и Дюфур высказали предположение [126], что образующаяся твердая фаза неупорядоченна и обладает избытком свободной энергии по сравнению с кристаллической фазой, в которую она может переходить тем быстрее, чем выше давление и температура. Напротив, при низких температуре и давлении переход в упорядоченное состояние происходит очень медленно. В промежуточной области скорость перехода неупорядоченной фазы в упорядоченную возрастает с повышением давления.

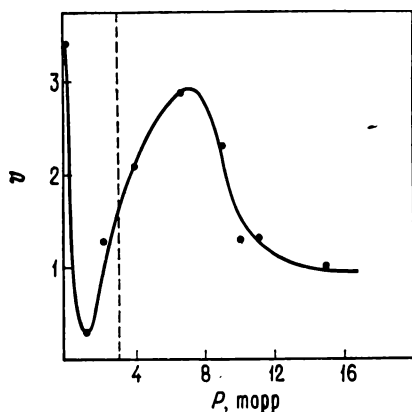


Рис. 46. Эффект Смита — Топли при термической дегидратации тригидрата сульфата меди в моногидрат при 80 °С [130].

Авторы представили в графической форме различные термодинамические величины, рассчитанные простейшим методом Хьюитта [127]. Пусть  $\mathcal{A}$  — химическое сродство реакции перехода исходного твердого вещества в конечное при данных  $P$  и  $T$ ;  $\mathcal{A}'$  — та же величина, относящаяся к реакции перехода в промежуточное состояние при тех же  $P$  и  $T$ . Промежуточное состояние может самопроизвольно переходить в конечное, если сродство  $\mathcal{A}''$  этой стадии положительно. Обозначим через  $P^e$  давление равновесия при температуре  $T$  между исходным гидратом и конечным продуктом, а через  $(P^e)'$  — предполагаемое давление равновесия между исходной и промежуточной фазами.

Сродство обеих систем при фиксированном давлении  $P$  можно представить в виде

$$\mathcal{A} = RT \lg \frac{P^e}{P} \quad (3.6)$$

$$\mathcal{A}' = RT \lg \frac{(P^e)'}{P}. \quad (3.7)$$

Обозначая через  $G_A$  свободную энергию исходного состояния, а через  $G_B$ ,  $G_{B'}$  свободные энергии конечного и промежуточного состояний соответственно, можно записать

$$\mathcal{A}'' = G_A - G_B - (G_A - G_{B'}) = \mathcal{A} - \mathcal{A}' \quad (3.8)$$

или

$$\mathcal{A}'' = RT \lg \frac{P^e}{(P^e)'} \quad (3.9)$$

Для выполнения условия  $\mathcal{A}'' > 0$  необходимо, чтобы  $(P^e)' < P^e$ ; это соответствует  $\mathcal{A} > \mathcal{A}'$ .

Система, которая разлагается с образованием промежуточного состояния, ведет себя, как это ни парадоксально, как более стабильная. Следовательно, она не должна получаться, если скорость нормального разложения достаточно велика.

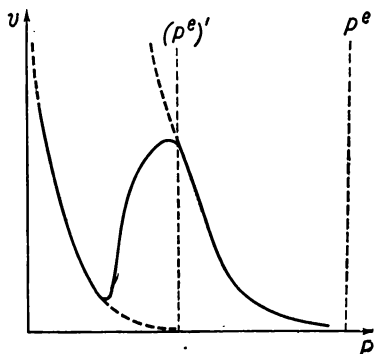


Рис. 47. Термодинамическая интерпретация эффекта Смита — Топли через образование промежуточной нестабильной твердой фазы [126].

Если  $(P^e)' < P < P^e$ , то может образоваться только конечный продукт, так как  $\mathcal{A} > 0$  и  $\mathcal{A}' < 0$ .

Если  $P < (P^e)' < P^e$ , то сродство в обоих случаях положительно; но если правило последовательности реакций Оствальда выполняется, то промежуточная фаза должна появиться первой.

Примем, что скорость реакции зависит от давления по одному из известных законов [128, 129], которые имеют общее свойство — монотонно возрастающую зависимость от величины отклонения от равновесия:  $(P^e - P) > 0$  (гл. 8, стр. 350). На рис. 47 показано, какой должна быть расчетная зависимость скорости от давления в рамках сделанных предположений.

Полученная таким образом кривая близка к экспериментальной зависимости (рис. 46) для случая дегидратации тригидрата сульфата меди в моногидрат [130].

Тем не менее при 80 °С (температура опыта) известные значения равновесных давлений являются следующими: для перехода из три- в моногидрат  $P_3^e = 180$  торр и для перехода из моногидрата в безводную соль  $P_1^e = 3$  торр. Скорость термического разло-

жения при этой температуре становится заметной лишь при давлениях, значительно более низких, чем  $P_3^c$ . Можно предположить, что диаграмма, представленная на рис. 47, может быть, без существенной трансформации, перенесена в область более низких давлений так, чтобы разность  $\mathcal{A} - \mathcal{A}'$  оставалась неизменной.

Можно констатировать (рис. 46), что левая часть кривой расположена в области давлений ниже 3 торр, т. е. теоретически в области существования безводной соли. Однако даже при  $10^{-2}$  торр не удается наблюдать при  $80^\circ\text{C}$  разложения моногидрата до безводной соли даже в течение многих дней. Для инициирования разложения моногидрата давление должно быть ниже  $10^{-3}$  торр. Это редкий пример чистого эффекта Смита — Топли, когда реакция не осложнена образованием промежуточных гидратов при низких давлениях.

По-иному обстоит дело при дегидратации пентагидрата сульфата меди [131]. В этом случае кривая Смита — Топли имеет аналогичную форму, но ее интерпретация затруднена вследствие того, что образующийся тригидрат разлагается до моногидрата в области давлений слева от минимума и даже справа — при повышенных температурах.

Как бы то ни было, эффект Смита — Топли не получил до сих пор удовлетворительного объяснения. Не следует забывать, что этот эффект наблюдается при относительно низких температурах и при пониженных давлениях, когда, как было показано в гл. 2, теплообмен излучением наименее эффективен, а теплопроводность и конвекция газа достаточно низки. Поэтому любым попыткам теоретической интерпретации эффекта Смита — Топли должны предшествовать тщательные исследования возможных различий между температурой и давлением в реакторе и теми же величинами в зоне реакции, природы и состояния промежуточных фаз, если они существуют, или конечной фазы — в противном случае.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ПРОЦЕССАМ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ

Как уже говорилось в гл. 2, экспериментальное исследование процессов зародышеобразования требует привлечения специальных методов, позволяющих либо пересчитывать по отдельности появляющиеся зародыши, либо непосредственно наблюдать за образованием двумерных пленок или слоев.

Если поверхность определенной кристаллографической ориентации, полученную раскалыванием или полировкой, подвергнуть кратковременному воздействию газом-реагентом, то количество трехмерных зародышей, образовавшихся при различных температурах и давлениях, позволяет судить непосредственно о кинетике зародышеобразования.

Метод применим, когда процесс зародышеобразования локализован на внешней поверхности кристалла и протекает достаточно медленно, так что зародыши образуют отдельные небольшие кристаллы.

В случае мгновенного зародышеобразования, как только система попадает в реакционные условия, вся внешняя поверхность образца покрывается большим количеством кристаллов, часто неразличимых даже в электронный сканирующий микроскоп, образуя рыхлый слой продукта реакции. Иногда этот слой оказывается аморфным, как в рассмотренных нами примерах дегидратации некоторых кристаллогидратов. Кристаллизация аморфного слоя может последовать на более поздних стадиях реакции. Более подробно мы рассмотрим зародышеобразование при формировании на поверхности тонких защитных пленок.

Другой важный аспект мгновенного зародышеобразования связан с формированием эпитаксиальных пленок, не проницаемых для газа. Это явление встречается в реакциях между металлическими поверхностями, которые предполагаются абсолютно чистыми, и газообразными неметаллами, такими, как кислород или сера. Образующиеся в этих реакциях зародыши можно назвать двумерными. Когда двумерный слой распространяется по всей поверхности, он может в дальнейшем либо утолщаться за счет одномомерного роста, либо порождать локализованные трехмерные зародыши, растущие за счет адсорбированного слоя благодаря транспорту вещества к центру кристаллизации.

Первыми были обнаружены трехмерные зародыши. Около 20 лет назад, исследуя окисление железа, Бардоль и Бенар [133] наблюдали образование зародышей окисла на отдельных особых точках поверхности, характер распределения которых указывал на их тесную связь со структурой металла. Моро и Бенар [134] описали аналогичное явление при селективном окислении сплавов хром — никель при повышенных температурах. Мензель и Стессель [137], а также Грёнлунд и Бенар [135] наблюдали тот же процесс при окислении меди. Позже Удар и Бенар [136] обнаружили, что на поверхности меди, подвергнутой действию смеси газов  $\text{H}_2$ — $\text{H}_2\text{S}$ , образуются зародыши сульфида  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Л. Дюфур и Ф. Дюфур [56], повышая температуру и одновременно снижая давление кислорода ( $< 1$  торр), получили зародыши вольфрамового ангидрида на микрокубиках вольфрама. Показано, что уменьшение размеров кристалликов вольфрама облегчает появление зародышей. Похожую картину наблюдали Коулсон, Делафосс и Барре [116] при исследовании сульфидирования серебряных проволок в атмосфере сероводорода.

Что же касается двумерных зародышей, они были обнаружены лишь в последние годы благодаря применению радиоактивных изотопов и дифракции медленных электронов. Соответствующие

наблюдения сделаны при исследовании адсорбции серы на различных металлах: на серебре [138], меди [139], никеле [140] и железе [141].

Металлическая поверхность с определенным кристаллографическим индексом после тщательной полировки подвергалась термической обработке в глубоком вакууме ( $10^{-9}$ — $10^{-10}$  торр) с целью ее очистки от адсорбированных молекул и атомов других веществ.

Как только парциальное давление газообразного реагента уменьшается до давления диссоциации наиболее стабильного соединения в рассматриваемой системе газ — металл, поверхность металла становится чистой по внешнему виду, поскольку никакая новая фаза не может на ней образоваться. Однако это не уменьшает вероятности образования монослоя атомов или молекул. В системах с высоким химическим сродством образование таких моноатомных слоев обусловлено химическим взаимодействием с состояниями, характеризующимися повышенной энергией.

Другой тип взаимодействия, который встречается наиболее часто, вступает в силу, когда парциальное давление реагента в газовой фазе становится выше давления диссоциации соответствующего продукта реакции: окисла, сульфида, галогенида и т. п. Обычно считается, что в этих условиях металл равномерно покрыт одним из этих продуктов реакции, если они не являются легколетучими. За исключением случая, когда продукт реакции имеет пористую структуру, дальнейший рост слоя определяется ионной диффузией через кристаллическую решетку продукта.

Вообще процесс адсорбции выступает как этап, предшествующий реакции. Этот этап легко обнаружить, работая при очень низких давлениях.

Существование процессов зародышеобразования экспериментально установлено [133—141] не только в случае собственно поверхностных реакций, но и в случае адсорбционных взаимодействий.

### **А. Зародышеобразование в слое адсорбата**

**Зародышеобразование в слое адсорбата в условиях квазиобратимой адсорбции.** Это явление обнаружено Ударом [142] и затем Кабане-Брути [138] при количественном определении изотерм обратной адсорбции радиоактивной серы  $^{35}\text{S}$  на гранях кристалла меди и серебра с низкими значениями индексов. Оказалось, что наряду с обычными изотермами, отвечающими плавному возрастанию степени заполнения поверхности, существуют изотермы, отличающиеся резким скачком степени заполнения при определенном значении состава газовой фазы (I, рис. 48). Этот скачок интерпретируется на основе предположения, что на поверхности металла

происходит своего рода конденсация атомов адсорбата. В рамках обычных трехмерных равновесий газ — твердое тело можно принять, что на поверхности устанавливается инвариантное равновесие вблизи критического давления, при котором существуют доля ( $B$ ) поверхности, абсолютно свободной от адсорбата, и доля ( $A$ ) поверхности, полностью покрытой адсорбатом (рис. 48). Другими словами, конденсированная фаза на поверхности металла образуется за счет появления и роста зародышей.

Возникает следующий вопрос: случайно ли образуются эти зародыши на поверхности или же их локализация связана с каким-либо типом структурных дефектов? Однозначный ответ на этот

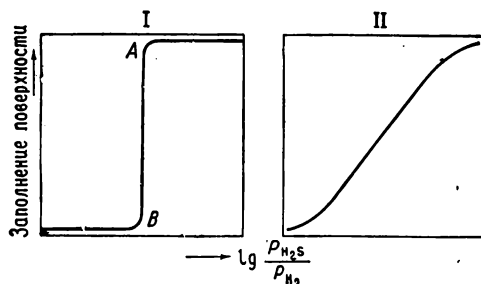


Рис. 48. Изотермы обратимой химической адсорбции [141].

вопрос дают опыты Кабане-Брути, в которых показано, что увеличение числа кристаллографических ступеней на грани (111) с большой атомной плотностью кристалла меди или серебра приводит к возрастанию степени заполнения поверхности при данном давлении. Таким образом, можно полагать, что именно ступени, всегда присутствующие даже на самых чистых поверхностях, являются центрами появления зародышей конденсата, по крайней мере в условиях эксперимента, т. е. при относительно высоких температурах и при наличии квазиобратимости адсорбции.

**Зародышеобразование в слое адсорбата при необратимой адсорбции.** Это явление экспериментально установлено уже упомянутыми авторами с помощью дифракции медленных электронов. Ограничения, присущие данному методу, не позволяющие приблизиться к условиям термодинамической обратимости, реализованным в описанных выше экспериментах. Двумерная фаза, наблюдавшаяся при дифракции электронов, примерно соответствует точке  $A$  на изотерме рис. 48. Исследование этим новым методом адсорбированного слоя в состоянии насыщения показало, что в большинстве систем металл — сера адсорбат представляет собой двумерное соединение, в котором сосуществуют атомы металла и серы, связанные между собой и с подложкой химическими силами. Эти соединения имеют структуру, отличающуюся от структуры

субстрата, и многие адсорбированные атомы занимают положения, не соответствующие преимущественным центрам адсорбции. Следовательно, речь идет о значительной реорганизации исходной поверхности металла в результате адсорбции. В качестве примера на рис. 49 изображена двумерная фаза, образованная серой на грани (111) кристалла меди.

При попытке проанализировать различные стадии формирования адсорбированного слоя, предшествующие состоянию насыщения, удается обнаружить многочисленные и иногда довольно сложные структуры. Однако всегда существует относительно простое

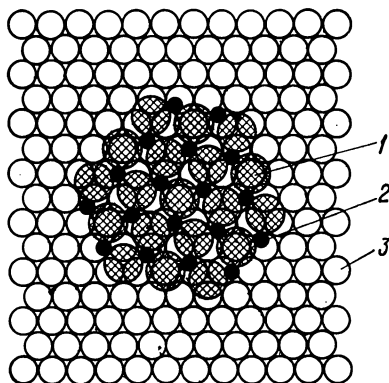


Рис. 49. Двумерная фаза сульфида, адсорбированного на поверхности (111) меди [141].

1 — атомы серы; 2 — атомы меди в двумерной фазе сульфида; 3 — атомы меди в субстрате.

состояние, характеризующееся при не слишком высоких температурах регулярным распределением адсорбированных атомов на центрах субстрата, обладающих наивысшей координационной способностью: 3 для грани (111) кубической гранецентрированной решетки, 4 для грани (100) кубических объемноцентрированной и гранецентрированной решеток, 5 для грани (110) кубической гранецентрированной и грани (211) кубической объемноцентрированной решеток.

Формирование этих предфазовых состояний происходит, по-видимому, случайно путем последовательного заполнения центров захвата при молекулярных столкновениях атомов с поверхностью или просто за счет поверхностной диффузии адсорбированных атомов, если температура это позволяет. Никаких процессов зародышеобразования на данном этапе предугадать нельзя. Этого нельзя сказать о перестроенной фазе, образующейся из предыдущего состояния, когда поверхностная концентрация адсорбата возрастает до определенной величины (рис. 50, а).

Переход из состояния а в состояние б (рис. 50) требует «выдирания» атомов металла из субстрата или же диффузионного переноса атомов, расположенных на краях граней. В этих условиях

энергетически выгоднее увеличивать размер уже перестроенной зоны, чем создавать зародыши новых областей перестройки.

Учитывая, что перестройку адсорбированного слоя за счет вытягивания атомов из решетки субстрата можно наблюдать лишь в системах газ — металл с большим химическим сродством, вероятно, можно сделать вывод о том, что только в таких системах формирование хемосорбированного слоя будет иметь тенденцию к протеканию через образование зародышей.

Механизм, предложенный для случая адсорбции серы на меди, подтвержден и для других металлов. По-видимому, можно говорить, что общими характеристиками процесса роста слоя адсорбата на поверхностях с высокой атомной плотностью являются следующие:

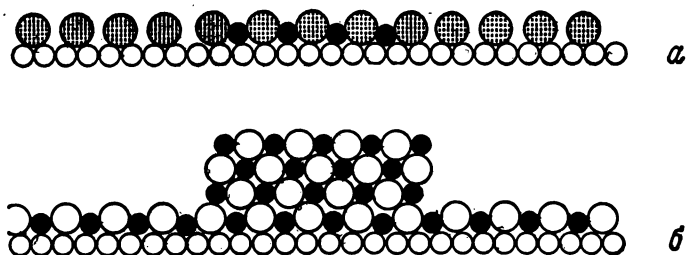


Рис. 50. а — Схема образования двумерного соединения в слое адсорбата. б — Схема образования трехмерного соединения [141].

*Диссоциативная адсорбция, первоначально протекающая без заметных перемещений атомов металла-субстрата.* Атомы серы, образованные в результате диссоциации, обычно локализованы на центрах максимальной координации металла в форме ионов  $S^{2-}$ . Есть все основания предполагать, что эта фаза еще не подвергается перестройке.

*Внедрение атомов металла между атомами серы.* Эта стадия соответствует образованию зародышей истинного поверхностного соединения или «двумерного сульфида», который проявляет эпитаксиальные свойства тем сильнее, чем больше серы адсорбировано.

*Латеральный рост двумерной фазы вплоть до полного покрытия всей поверхности металла.* После этого процесс адсорбции можно считать завершенным, и довольно часто на этой стадии поверхность характеризуется значительной химической инертностью.

## Б. Поверхностное зародышеобразование трехмерных фаз

Если повышать парциальное давление газообразного реагента, то поверхностная концентрация адсорбата не изменяется вплоть до момента, когда достигается давление равновесия для первой



стабильной трехмерной фазы. Эта фаза может появиться на поверхности либо в форме пленки однородной толщины, увеличивающейся по мере протекания реакции, либо в виде трехмерных локализованных зародышей, о которых уже говорилось выше; зародыши при их росте вширь могут соединяться друг с другом, образуя сплошное покрытие значительной толщины.

Какие же силы заставляют сплошную многоатомную пленку окисла или сульфида превращаться в отдельные локализованные кристаллы (рис. 50, б)? Наиболее простая гипотеза состоит в допущении, что в соответствии с классической теорией зародышеобразования флуктуации приводят к возникновению термодинамически стабильных трехмерных ядер, как только локальная концентрация элемента неметалла достигает определенного критического значения. Это значение должно быть во всех случаях выше концентрации в адсорбированном слое в состоянии насыщения. Теоретический анализ процессов роста, выполненный Ридом [143], в значительной степени учитывает экспериментальные результаты.

Наконец, механизм образования и роста зародышей трехмерных фаз окислов и сульфидов при высоких температурах не слишком отличается от механизма образования двумерных фаз адсорбата в том виде, в каком он наблюдается при низких температурах, и может быть представлен в виде традиционной схемы (см. Бенар и Удар, «Сравнительное исследование различных процессов зародышеобразования при взаимодействиях газ — металл» [144]).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boudart M., Kinetics of Chemical Processes, Prentice-Hall, Inc., 1968, p. 240.
2. Дельмон Б., Кинетика гетерогенных реакций, «Мир», М., 1972.
3. Benard J., Les facteurs de la cinétique des réactions dans l'état solide, Cahiers de Physique, n° 49, 1954, p. 25.
4. Benard J., Mécanique ondulatoire et cinétique chimique, Editions de la revue d'optique théorique et instrumentale, 1955, p. 109.
5. Burke J., La cinétique des changements de phase dans les métaux, Traduction par M. Moral, Masson, Paris, 1968, p. 104.
6. Chaudron G., Colloque International sur les réactions dans l'état solide, Göteborg, 1952, p. 9.
7. Burgers W. G., Groen L. J., Discuss. Faraday Soc., 23, 183—195 (1957).
8. Groen L. J., Thesis, Technische Hogeschool, Delft, 1956.
9. Янг Д., Термическое разложение твердых веществ, «Мир», М., 1969.
10. De Hartoulari R., Dufour L. C., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 9, 1969, 3017.
11. Lewis, Z. Phys. Chem., 52, 1310 (1905).
12. Hood, Murphy J., Chem. Educ., 26, 162 (1949).
13. Jach J., Proceedings of the 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 334.
14. Torkar K., Spath H. T., Herzog G. W., Proceedings of the 6th International Symposium on the Reactivity of Solids, New York, Wiley Interscience, 1968, p. 287.
15. Solymosi F., Dobo K., L'effet des impuretés sur la décomposition thermique du perchlorate d'ammonium, Proceedings of the 5th International Symposium on the Reactivity of Solids, Munich, Elsevier, 1964, p. 467.

16. *Jacobs P. W. M., Tarid Kureishy A. R.*, Proceedings of the 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 352.
17. *Bartlett, Tompkins, Joung*, Proc. Roy. Soc., London, **A246**, 206 (1958).
18. *Camp M., Deb Sh., Evans B. L., Montagu Pollok H. M., Yoff D.*, Proceedings of the 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 326.
19. *Jacobs P. W. M., Scheppard J. G., Tompkins F. C.*, Proceedings of the 5th International Symposium on the Reactivity of Solids, München, Elsevier, 1964, p. 509.
20. *Wischin*, Proc. Roy. Soc., London, **A172**, 314 (1939).
21. *Thomas, Tompkins*, Proc. Roy. Soc., London, **A210**, 111 (1951).
22. *Garner, Maggs*, Proc. Roy. Soc., London, **A172**, 299 (1939).
23. *Garner, Reeves*, Trans. Faraday Soc., **51**, 694 (1955).
24. *Андреев*, Phys. Zeit. der Sowjetunion, **6**, 121 (1934).
25. *Reginski*, Trans. Faraday Soc., **34**, 959 (1938).
26. *Prout, Tompkins*, Trans. Faraday Soc., **40**, 488 (1944).
27. *Prout*, J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 368 (1958).
28. *Prout, Sole*, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 232 (1959).
29. *Herley, Prout*, J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 16 (1960); *J. Phys. Chem.*, **64**, 675 (1960).
30. *Prout, Tompkins*, Trans. Faraday Soc., **42**, 468 (1946).
31. *Becket, Winfield*, Australian J. Sci. Res., **4**, 644 (1951).
32. *Bircumshaw, Harris*, J. Chem. Soc., 1948, 1898.
33. *Singh*, Trans. Faraday Soc., **55**, 124 (1959).
34. *Garner, Gomm*, J. Chem. Soc., **1931**, 2123.
35. *Prout, Tompkins*, Trans. Faraday Soc., **43**, 148 (1947).
36. *Glasner, Steinberg*, J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 279 (1961); **22**, 39 (1961); **22**, 156 (1962).
37. *Garner, Marke*, J. Chem. Soc., **1936**, 657.
38. *Garner, Haycock*, Proc. Roy. Soc., London, **A211**, 336 (1952).
39. *Bartlett, Tompkins, Young*, J. Chem. Soc., **1956**, 3323.
40. *Flanagan*, Trans. Faraday Soc., **57**, 797 (1961); *J. Phys. Chem.*, **66**, 416 (1962).
41. *Гарнер В. (ред.)*, Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961.
42. *Pouchot M. T., Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1966**, 911.
43. *Brandrowski J., Rickling C. R., Yang K. H., Hougén D. A.*, Chem. Eng. Sci., **17**, 379 (1962).
44. *Yamaguchi A., Moriyama J.*, J. Jap. Inst. Met., **28**, 692 (1964); **29**, 831 (1965).
45. *Charcosset H., Fretty R., Trambouze Y., Prettre M.*, Proceedings of the 6th International Symposium on the Reactivity of Solids, New York, Wiley Interscience, 1968, p. 171.
46. *Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1966**, 3065.
47. *Verhoeven W., Delmon B.*, Comptes Rendus, **33** (1966).
48. *Dufour L. C.*, Thèse, Dijon, 1965, p. 82.
49. *Fretty R., Charcosset H., Trambouze Y.*, Bull. Soc. Chim. Fr., n° 1, **1970**, 65.
50. *Barret P., Dufour L. C.*, Comptes Rendus, **258**, 2337 (1964).
51. *Lapostolle Y., Dufour L. C.*, Comptes Rendus, **270**, 970 (1970).
52. *Bracconi P., Dufour L. C.*, Comptes Rendus, **270**, 1152 (1970).
53. *Endom A., Hedden K., Lehmann G.*, Proceedings of the 5th International Symposium on the Reactivity of Solids, München, Elsevier, 1964, p. 632.
54. *Hauffe K.*, Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, 1965.
55. *Benard J. et coll.*, L'oxydation des métaux, t. I, Gauthier-Villars, 1962.
56. *Dufour L. C., Dufour P.*, Bull. Soc. Chim. Fr., n° 8, **1968**, 3161.
57. *Dufour P., De Rosa B., Dufour L. C.*, Comptes Rendus, **268**, 457 (1969).
58. *Dvoracek J. P., Colson J. C., Delafosse D.*, Comptes Rendus, **268**, 1646 (1969).
59. *Le Boete F., Mathiron C., Toesca S., Delafosse D., Colson J. C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., n° 11, **1969**, 3869.

60. Toesca S., Le Boete F., Colson J. C., Delafosse D., *Comptes Rendus*, 268, 1099 (1969).
61. Lambertin M., Colson J. C., Delafosse D., *Comptes Rendus*, 270, 974 (1970).
62. Colson J. C., Thèse, 1965.
63. Colson J. C., Delafosse D., Barret P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 154.
64. Jeannin G., Delafosse D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 2, 1969, 454.
65. Erdos E., Bares J., *Proceedings of the 5th International Symposium on the Reactivity of Solids*, Munich, Elsevier, 1964, p. 676.
66. Болдырев В. В., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 4, 1969, 1054.
67. Garner, Tanner, *J. Chem. Soc.*, 1930, 47.
68. Anderson J., Horlock R. F., *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1993 (1962).
69. Hüttig, Müller, Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, B19, 1 (1932).
70. Bretton, Gregg, Winsor, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 63 (1952).
71. Spencer, Topley, *J. Chem. Soc.*, 1929, 2633.
72. Barnes P. A., Stone F. S., *Proceedings on the 6th International Symposium on the Reactivity of Solids*, New York, Wiley Interscience, 1968, p. 261.
73. Болдырев В. В., *Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ*, Изд-во Томского ун-та, Томск, 1958.
74. Pannetier G., Davignon L., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, 2131.
75. Pannetier G., Davignon L., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1964, 1513.
76. Colson J. C., *Comptes Rendus*, 259, 3541 (1964).
77. Perret R., Thèse, Dijon, 1967.
78. Quets G. M., Wadsworth M. E., Lewis J. R., *Trans. metall. Soc. A. I. M. E.*, 221, 1186 (1961).
79. McKewan, *Proceedings of the 5th International Symposium on the Reactivity of Solids*, Munich, Elsevier, 1965, p. 623.
80. Verhoeven W., Delmon B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, 3065.
81. Delafosse D., Colson J. C., Barret P., *Comptes Rendus*, 254, 3210, 3685 (1962).
82. Pannetier G., Abegg J. L., Guenot J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 11, 1961, 2126; n° 6, 1962, 1143.
83. Colson J. C., Delafosse D., Barret P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, 687.
84. Jeannin G., Delafosse D., *Comptes Rendus*, 267, 61 (1968).
85. Rhodin T. N., *J. Am. Chem. Soc.*, 5103 (1950).
86. Valensi G., *Comptes Rendus*, 201, 602 (1935).
87. Valensi G., *J. Chem. Phys.*, 47, 489 (1950).
88. Bour E. P., Bartlett R. W., Ongh J. N., Fassel W. M., *J. Electrochem. Soc.*, 110, 3, 185 (1963).
89. Gulbransen E. A., Andrew K. F., *J. Electrochem. Soc.*, 104, 7, 451 (1957).
90. Benard J., Talbot J., *Comptes Rendus*, 225, 411 (1947).
91. Valensi G., *Métaux et corrosion*, 25, 283 (1950); *Metallurgie Stal*, 17, 77 (1950).
92. Chauvenet, Thèse, Caen, 1942; *Comptes Rendus*, 209, 886 (1939); 207, 360—398 (1938).
93. Chauvenet, Valensi G., *Comptes Rendus*, 205, 317 (1937).
94. Dufour L. C., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 7, 1967, 2333.
95. Hickmann J. W., Gulbransen E. A., *A. I. M. E.*, 171, 371 (1947).
96. Gulbransen E. A., Wysong W. S., *A. I. M. E.*, 175, 611 (1948).
97. Gulbransen E. A., Andrew K. E., *J. Electrochem. Soc.*, 107, 619 (1960).
98. Gulbransen E. A., Blackburn P. E., Andrew K. F., *Conference on Research in Progress on Tungsten*, Washington U. S. Dept. Commerce, 1960.
99. Sarrazin P., Thèse, Grenoble, 1968, p. 107.
100. Jepson W. B., Almore D. W., *J. Electrochem. Soc.*, 108, 942 (1961).
101. Loriers J., *Rev. Metall.*, 49, 801, 883 (1952).
102. Webb W., Norton J. J., Wagner C., *J. Electrochem. Soc.*, 103, 107 (1956).
103. Paidassi J., Thèse, Paris, 1954.
104. Paidassi J., *Rev. Metall.*, 52, 869 (1955).
105. Pilling N. B., Bedworth R. E., *J. Inst. Met.*, 1, 529 (1923).
106. McKinley J. B., *Corrosion, Prevention and Control*, 5, 51 (1958).

107. Bour J. B., Budges D. W., Fassel W. M., J. Electrochem. Soc., 103, 267 (1956).
108. Хауффе К., Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. I, ИЛ, М., 1962.
109. Брукман А., Мровек С., Вербер Т., Физика металлов и металловедение, 115, 704 (1961).
110. Czeski I., Mrowec S., Werber T., J. Electrochem. Soc., 109, 775 (1962); Nucleonika Pokka, 6, 1721 (1961).
111. Слоски И. С., Труды Института физической химии АН СССР, 2, 152 (1957).
112. Terem H. N., Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, 20, 236 (1955).
113. Colson J. C., Delafosse D., Barret P., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 1, 1968, 146.
114. Billy M., Valensi G., Proc. CITCE, 6, 371 (1955), Butterworth, Londres; J. Chim. Phys., 53, 832 (1956).
115. Barret P., Dufour L. C., Delafosse D., Proceedings of the 6th International Symposium on the Reactivity of Solids, New York, Wiley Interscience, 1968, p. 507.
116. Dworaczek J. P., Delafosse D., Barret P., Colson J. C., Sorbo B., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 10, 1970, 3421.
117. Sorbo B., Delafosse D., Comptes Rendus, 263, 711 (1966).
118. Meyer L., Z. Phys. Chem., B17, 385 (1932).
119. Duval X., Ann. Chem., 10, 903 (1955); Les carbones, t. II, Masson et Cie, 1965, p. 256.
120. Topley B., Smith M. L., J. Chem. Soc., 1935, 321.
121. Volmer M., Seydell G., Z. Phys. Chem., 179, 153 (1937).
122. Flanagan, Kim, J. Phys. Chem., 66, 926 (1962).
123. Frost, Campbell, Canad. J. Chem., 31, 107 (1953).
124. Wehler, Frost, Canad. J. Chem., 33, 546 (1955).
125. Flanagan T. B., Trans. Faraday Soc., 55, 114 (1959).
126. De Hartoulari R., Dufour L. C., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 5, 1970, 1754.
127. Hüttig G. F., Mh. Chem. Bd., 85, 99 (1954); Mh. Chem. Bd., 85, 365 (1954).
128. Zawadski J., Bull. Inter. Acad. Pol. Sci. Classe Sci. Math., Nat. A, 27 (1946).
129. Barret P., Comptes Rendus, 266, 856 (1968).
130. Lallemand M., Gerard N., Gaffodio J., Watelle-Marion G., Comptes Rendus, C272, 1737 (1971).
131. Lallemand M., Watelle-Marion G., Comptes Rendus, 276, 1775 (1968).
132. Barret P., Gerard N., Watelle-Marion G., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 8, 1968, 3172.
133. Bardolle J., Benard J., Comptes Rendus, 232, 231 (1951); 239, 706 (1954); Rev. Metall., 49, 613 (1952).
134. Moreau J., Benard J., J. Inst. Mat., 83, 87 (1954—1955).
135. Grönlund F., Benard J., Comptes Rendus, 240, 624 (1955).
136. Oudar J., Benard J., Acta Metallurg. (New York), 7, 295 (1959).
137. Menzel E., Stossel W., Naturwiss., 41, 302 (1954).
138. Benard J., Oudar J., Cabane-Brouty F., Surface Sci., 3, 359 (1965).
139. Domange J. L., Oudar J., Surface Sci., 11, 124 (1968).
140. Perdureau M., Comptes Rendus, 267, 1107, 1288 (1968).
141. Oudar J., Margot E., Colloques Internat. du C. N. R. S., Paris, n° 187, 1969, p. 123.
142. Oudar J., Comptes Rendus, 249, 91 (1959).
143. Rhead G., Trans. Faraday Soc., 61, 797 (1965).
144. Benard J., Oudar J., Z. Phys. Chem. Neue Folge, 64, 237 (1969).
145. Birkumshaw L. L., Newman B. H., Proc. Roy. Soc., London, A227, 115 (1954); A227, 228 (1955).
146. Galwey A. K., Jacobs P. W. M., Proc. Roy. Soc., London, A254, 455 (1960); J. Chem. Soc., 1959, 837; 1960, 5031.
147. Болдырева А. В., Безруков Б. Н., Болдырев В. В., Кинетика и катализ, 8, 299 (1967).

148. *Maycock J. N., Pai Verneker V. R.*, Proc. Roy. Soc., London, **A307**, 303 (1968).
149. *Herley P. J., Jacobs P. W. M., Levy P. W.*, J. Chem. Soc., **A1971**, 434.
150. *Debuigne J.*, Métaux Corrosion, Industrie, **499**, 89 (1967); **501**, 186 (1967); **502**, 235 (1967).
151. *Kofstad P.*, High Temperature Oxidation of Metals, John Wiley and Sons, New York, 1966.
152. *Schmalzried H.*, Festkörperreaktionen Chemie des festen Zustandes, Verlag Chemie, 1971.
153. *Freund F.*, Fortschritte der Chemischen Forschung, **10**, 2, 347 (1968).
154. *Figlarz M., Vincent F.*, Comptes Rendus, **266C**, 376 (1968).
155. *Niepce J. C., Watelle G., Clinard C.*, Comptes Rendus, **274C**, 96 (1972).
156. *Moreau J.*, Thèse, Dijon, 1967.
157. *Джейкобс П., Томпкинс Ф.*, в сб. «Химия твердого состояния», под ред. В. Гарнера, ИЛ, М., 1961.

## Глава 4

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ И УРАВНЕНИЕ СКОРОСТИ

Если проводить реакцию при постоянных температуре и давлении, то можно записать простое соотношение (1.66):

$$v = v_{T, P_j}(\alpha)$$

#### А. Выделение переменной $\alpha$ в уравнении скорости химической реакции

Форма записанной выше функции степени превращения зависит от способа, которым твердые реагент и продукт реакции взаимосвязаны в пространстве, или, другими словами, от конфигурации области, в которой локализованы химические стадии, определяющие реакцию (при фиксированных температуре и парциальных давлениях газов).

Если эта конфигурация одинакова для нескольких образцов, имеющих одни и те же исходные морфологические характеристики, и не зависит от температуры и парциальных давлений газов, а зависит только от полной степени превращения  $\alpha$ , то можно представить функцию  $v(T, P_j \dots; \alpha)$  в виде выражения с разделенными переменными [1]:

$$v_\alpha(T, P_j \dots; \alpha) = k(T, P_j) f(\alpha). \quad (4.1)$$

Действительно, если это условие выполняется, то изменение той или иной интенсивной переменной  $T, P_j \dots$  будет влиять на время достижения системой определенной степени превращения  $\alpha$ , тогда как морфология твердых фаз при различных последовательных значениях  $\alpha$  будет оставаться неизменной.

Эта морфологическая структура (или ее результат — конфигурация реакционной зоны) является инвариантом по отношению к температуре и другим действующим факторам [2]. То же самое справедливо и для функции  $f(\alpha)$ .

В области давлений и температур, в которой реализуется это условие, система будет достигать одной и той же степени превращения при различных значениях какой-либо переменной за время, отличающиеся постоянным сомножителем, не зависящим от  $\alpha$ .

*а. Аффинное преобразование в семействе экспериментальных кинетических кривых*

Кривые «степень превращения — время», полученные при различных значениях какой-либо независимой переменной, являются аффинными между собой в аффинной ортогональной системе координат  $\Delta$ ,  $K$ ,  $\delta$ , где  $\delta$  — направление оси времени,  $K$  — аффинное отношение,  $\Delta$  — ось  $\alpha$  или параллельная ей ось, если  $\alpha \neq 0$  при  $t = 0$ .

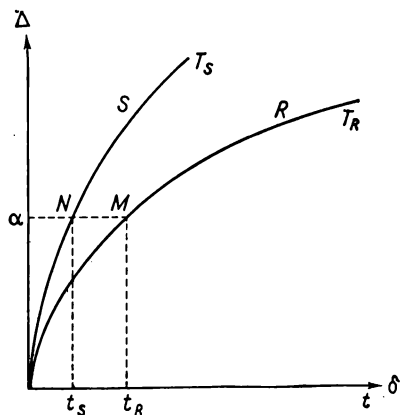


Рис. 51. Трансформация кривой  $R$  в кривую  $S$  с помощью аффинного преобразования в отношении  $K_S^R$  по оси времени.

Легко проверить, что интегрирование при постоянных  $T$ ,  $P_j \dots$  дифференциального уравнения

$$n_i^0 \frac{d\alpha}{dt} = k(T, P_j \dots) f(\alpha) \quad (4.2)$$

приводит к выражению  $\alpha(t)$ , соответствующему семейству монотонных аффинных кривых [3] вида

$$\alpha = \phi[k(T, P_j \dots)(t - t^0)], \quad (4.3)$$

где  $t^0 = 0$ , если  $\alpha = 0$  при  $t = t^0$ .

С точки зрения эксперимента проще всего обычно регистрируются кривые изменения веса (или газовыделения) в зависимости от времени, на основе которых легко построить графики  $\alpha(t)$ .

Обозначим через  $R$  и  $S$  две произвольные кривые семейства (4.3). Для определенности предположим, что эти кривые получены при температурах  $T_R$  и  $T_S$  (рис. 51). Степень превращения будет одной и той же для обеих кривых во всех точках, для которых

$$\alpha = \phi(k_R t_R) = \phi(k_S t_S).$$

Это возможно лишь при условии

$$k_R t_R = k_S t_S. \quad (4.4)$$

Следовательно, чтобы перейти от точки  $M$  кривой  $R$  к точке  $N$  кривой  $S$ , требуется умножить время  $t_R$  на отношение

$$\frac{k_R}{k_S} = K_S^R.$$

Это отношение будет одинаковым для любой пары точек ( $M$ ,  $N$ ), соответствующих любому выбранному значению  $\alpha$ . Иными словами, кривая  $S$  является аффинным отображением кривой  $R$  с отношением  $K_S^R$  при условии, что в качестве оси  $\Delta$  принята ось  $\alpha$ , а направление  $\delta$  совпадает с осью времени.

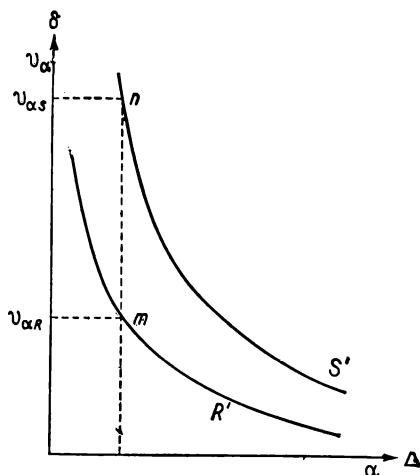


Рис. 52. Зависимость аффинных кривых скорости от  $\alpha$ , соответствующих кривым  $R$  и  $S$  на рис. 51.

Таким образом, если это свойство установлено, можно тем же способом преобразовать все кривые данного семейства в одну из них [4, 5]. Имея в распоряжении кривые «степень превращения — время», можно определить в каждой точке тангенс угла наклона и построить график зависимости скорости от степени превращения (рис. 52).

По предположению функция  $f(\alpha)$  при любом заданном  $\alpha$  имеет одинаковое значение, откуда следует

$$\frac{v_S}{v_R} = \frac{k_S}{k_R} = K_R^S. \quad (4.5)$$

Чтобы перевести точку  $m$  кривой  $R'$  в точку  $n$  кривой  $S'$ , необходимо умножить скорость  $v_R$  на отношение

$$\frac{k_S}{k_R} = K_R^S = \frac{1}{K_S^R}.$$



Это отношение будет одним и тем же для любой пары точек  $(m, n)$  в данном сечении по  $\alpha$ , т. е.  $S'$  представляет собой аффинное преобразование кривой  $R'$  с отношением

$$K_R^S = \frac{1}{K_S^R}.$$

В качестве оси  $\Delta$  выбрана ось  $\alpha$ , направление  $\delta$  совпадает с осью скорости.

Если такие аффинные отношения существуют для кривых степени превращения и скорости реакции при изменении любой интенсивной переменной, то можно считать, что уравнение скорости отвечает выражению (4.2) с разделенными переменными.

Поэтому поиски соответствия между временами достижения системой одних и тех же степеней превращения при простом изменении масштаба по оси времени позволяют получить дополнительные доказательства идентичности морфологического состояния твердых фаз и подтвердить таким образом данную выше интерпретацию уравнения скорости в форме (4.1).

#### *б. Функция $f(\alpha)$ как характеристика протяженности реакционной зоны*

Необходимо отметить [6], что при аффинном преобразовании кривых  $v_{T, P_I}(\alpha)$  в одну из них величина, на которую умножается масштаб по оси скорости, имеет вид функции  $f(\alpha)$ . Эта функция отражает изменение протяженности реакционной зоны в зависимости от степени превращения. Следовательно, величина

$$\tilde{v} = \frac{v}{f(\alpha)} = k(T, P_I \dots) \quad (4.6)$$

пропорциональна удельной скорости, отнесенной к единице обобщенного объема реакционной зоны. Очевидно, что при постоянных  $T$  и  $P_I$  эта скорость не зависит от степени превращения.

Если в рассматриваемой задаче из эксперимента следует, что реакционная зона, изменяющаяся как функция  $\alpha$ , может быть отождествлена с некоторой поверхностью, то выражение (4.6) принимает вид

$$\tilde{v} = \frac{v}{f(\alpha)} = - \frac{v_l}{A} \frac{d\xi}{dt}, \quad (4.7)$$

откуда

$$f(\alpha) = A \quad (4.8)$$

и

$$\tilde{v} = \frac{n_l^0}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dt} = - v_l \gamma^\circ. \quad (4.9)$$

**Пример.** Рассмотрим простой случай эндотермической реакции разложения твердого вещества, когда скорость реакции пропорциональна массе реагента в степени  $2/3$ .

Предположим, что образец представляет собой совокупность  $q$  сфер одинакового радиуса. Степень  $2/3$  легко объяснить, если принять, что скорость разложения пропорциональна полной поверхности всех сфер при данной степени превращения  $\alpha$ , т. е. объему сфер в степени  $2/3$ . Сказанное можно представить уравнением

$$v = n_l^0 \frac{d\alpha}{dt} = k(T, P_j) q (4\pi)^{1/3} \left( \frac{3M_l}{\rho_l} \right)^{2/3} (n_l^0)^{2/3} (1 - \alpha)^{2/3}, \quad (4.10)$$

где  $n_l^0$ ,  $M_l$  и  $\rho_l$  — начальное число молей твердого реагента, его молекулярный вес и плотность.

Кривые  $v_{T, P_j}(\alpha)$ , полученные при различных  $T$  или  $P_j$ , сводятся к одной с помощью аффинного преобразования. Это превращает функцию  $f(\alpha) = A$  в постоянную, на которую умножается масштаб по оси скорости (рис. 52).

В данном частном случае, когда образец составлен из одинаковых зерен сферической симметрии, удельную скорость  $\tilde{v}$  можно легко связать с радиальной скоростью  $-dr/dt$  уменьшения радиуса  $r$  зерна реагента. В самом деле, скорость превращения сферического зерна равна

$$\frac{v}{q} = k(T, P) 4\pi r^2.$$

Для одного зерна число грамм-атомов реагента по времени  $t$  определяется соотношением

$$\frac{1}{q} n_l = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 \rho_l}{M_l}.$$

Следовательно,

$$\frac{v}{q} = -\frac{1}{q} \frac{dn_l}{dt} = -\frac{4\pi r^2 \rho_l}{M_l} \frac{dr}{dt}$$

и

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{M_l}{\rho_l} \tilde{v}. \quad (4.11)$$

Таким образом, в этом случае радиальная и удельная скорости оказываются пропорциональными друг другу.

В итоге можно сказать, что функция  $f(\alpha)$  выступает здесь как величина, характеризующая протяженность реакционной зоны в зависимости от глубины протекания реакции.

в. Экспериментальные данные, характеризующие функцию  $k(T, P_j)$

В соответствии с формой уравнения скорости

$$v = k(T, P_j) f(\alpha)$$

функция интенсивных переменных  $k(T, P_j \dots)$  остается неизменной на протяжении всей эволюции системы от  $\alpha = 0$  до  $\alpha = 1$ .

В качестве примера рассмотрим семейство изотерм, в котором каждая получена при соответствующем значении температуры  $T_1, T_2, \dots, T_R, T_S$  и при постоянном давлении всех газов. Тогда сохранение формы функции  $k_{P_j}(T)$  будет означать, согласно выражению (4.5), что отношение  $v_R/v_S$ , соответствующее одинаковым значениям  $\alpha$ , остается постоянным при любых  $\alpha$ :

$$v_S = v_R K_R^S = v_R \frac{k_{P_j}(T_S)}{k_{P_j}(T_R)}.$$

Действительно, чтобы перейти от значения скорости при температуре  $T_R$  к значению при температуре  $T_S$  и той же степени превращения, нужно умножить  $v_R$  на отношение констант  $k_{P_j}(T)$ , относящихся к тем же температурам  $T_R$  и  $T_S$ ; это отношение зависит только от температуры (при любых  $\alpha$  от 0 до 1) [7].

Предположим, что  $k_{P_j}(T)$  зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$k_{P_j}(T) = a_{P_j} e^{-E/RT}. \quad (4.12)$$

Тогда по углу наклона прямой  $\lg v = f(1/T)$ , построенной для какого-либо значения  $\alpha_i$ , можно определить энергию активации:

$$\lg v = -\frac{E}{RT} + \lg a_{P_j} + \lg f(\alpha_i).$$

Однако возможна любая другая зависимость скорости от температуры. Важно то, что в случае аффинных кривых можно быть абсолютно уверенным, что при любых значениях степени превращения температурная зависимость будет одной и той же.

И наоборот, если выполняется, например, закон Аррениуса и энергии активации одинаковы при любых  $\alpha$  от 0 до 1, то можно утверждать, что уравнение скорости может быть представлено в виде выражения с разделенными переменными и что соответствующие кривые скорости или степени превращения образуют семейство аффинных кривых.

Все, что говорилось здесь о температуре, полностью относится и к изменению парциального давления того или иного газообразного компонента в открытой системе.

Необходимо отметить, что таким способом можно уточнить зависимость  $k(T, P_j \dots)$  от любого действующего фактора, основываясь непосредственно на экспериментальных кривых  $\alpha = \phi[k(T, P_j \dots)t]$  [8, 9].

Так, для энергии активации соотношение (4.4) после логарифмирования запишется в виде

$$\lg K_R^S = \lg t_R - \lg t_S = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_S} \right) \quad (R = 1, 2, 3, \dots, S, \dots). \quad (4.13)$$

Поскольку  $K_R^S$  является константой, не зависящей от  $\alpha$  и определяемой пересечением прямой, параллельной оси времени, с кривыми  $R$  и  $S$  (рис. 51), разность  $\lg t_R - \lg t_S$ , очевидно, также будет величиной постоянной для двух данных кривых. Энергия активации при этих условиях определяется углом наклона прямой  $\lg t = f(1/T)$ , если за начало отсчета принять значения  $\lg t_S$  и  $1/T_S$  (рис. 53).

Если допустить, что зависимость  $k_T(P_j)$  от парциального давления какого-либо газообразного компонента имеет вид  $P^n$ , то та же процедура позволяет легко определить величину  $n$ :

$$\lg t_R - \lg t_S = n(\lg P_{jS} - \lg P_{jR}). \quad (4.14)$$

В случае гомографической зависимости скорости от давления типа закона Ленгмюра

$$v = \frac{aP}{1 + bP} f(\alpha) \quad (4.15)$$

кривые  $\alpha = \phi[k(T, P_j \dots)t]$  не могут быть использованы непосредственно. Однако, если переписать выражение (4.15) в форме

$$\frac{v}{P} = af(\alpha) - bv, \quad (4.16)$$

можно заметить, что экспериментальные точки ложатся на прямую  $v/P = f(v)$  при фиксированном значении  $\alpha = \alpha_i$ . Если переменная  $\alpha$  в уравнении скорости выделена в соответствии с выражением (4.15), то результатом такой обработки данных будет серия параллельных прямых, соответствующих различным последовательным значениям  $\alpha$  (рис. 54). По углу наклона этих прямых можно определить  $b$ . Точка пересечения с ординатой дает значение  $af(\alpha)$ , и, следовательно, можно найти  $a$ , если известна функция  $f(\alpha)$ .

Таким образом, располагая семейством изобар и семейством изотерм, преобразующихся друг в друга изменением масштаба по оси времени, можно экспериментально найти явный вид уравнения скорости и определить численные значения входящих в него параметров.

Кривые «скорость — степень превращения», аффинные по отношению к оси скоростей, описывают изменение эффективной величины протяженности реакционной зоны.

Если ограничиться реакциями газ — твердое тело, то к числу кривых, обладающих перечисленными выше свойствами, относятся,

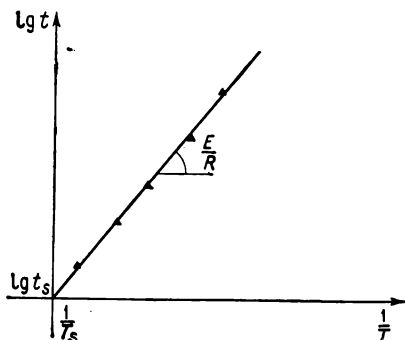


Рис. 53. Графическое определение энергии активации с использованием аффинного отношения для кривых  $\alpha(t)$ .

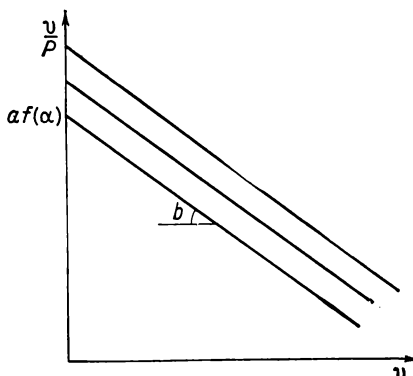


Рис. 54. Графический метод определения параметров зависимости скорости от давления, когда скорость является гомографической функцией давления.

как правило, кривые с максимальной начальной скоростью и, согласно этому, с максимальными размерами реакционной зоны в начальный момент. Позже мы увидим, что такие случаи соответствуют быстрому (по сравнению с ростом) образованию зародышей твердого продукта реакции.

### г. Соответствие между уравнениями скорости в кинетике гомогенных и гетерогенных химических реакций

Представления, развиваемые в этих двух областях химической кинетики, различаются не очень существенно. Рассмотрим, например, отдельную реакцию, протекающую в гомогенной среде в замкнутом объеме  $V$ . Согласно определению удельной скорости (1.24), полная скорость реакции запишется в виде

$$v = \mathcal{V}V.$$

В такой закрытой системе исходный реагент не занимает всего объема, поскольку по ходу реакции в системе накапливаются продукты. Поэтому мы назовем «фиктивной удельной скоростью»  $\mathcal{V}$ , такую, которую имела бы реакция, если бы исходный реагент оста-

вался все время чистым. Тогда фиктивная полная скорость будет равна

$$v_f = \mathcal{V}_f V. \quad (4.17)$$

Видно, что для возвращения к реальной скорости реакции  $v$ , выраженной через фиктивную удельную скорость  $\mathcal{V}_f$ , необходимо принять:

$$v = \mathcal{V}_f V_e. \quad (4.18)$$

Соотношение (4.18) определяет «эффективный объем»  $V_e$  как объем, занятый той частью молекул реагента, активность которых не блокирована продуктом реакции, при условии, что эти молекулы приведены к реальной однородной концентрации  $C$  всех молекул реагента в системе, как активных, так и неактивных.

Допустим, что при данных температуре и начальной концентрации реагента эффективный объем можно представить в виде произведения реального объема  $V$  и фактора  $\mathcal{E}(\alpha)$ , зависящего от степени превращения, который мы назовем «функцией заполнения» системы [20]:

$$V_e = V \mathcal{E}(\alpha). \quad (4.19)$$

Можно уточнить вид функции  $\mathcal{E}(\alpha)$ , рассмотрев предельные случаи: при  $\alpha = 0$  (чистый реагент)  $V_e = V$ , при  $\alpha \rightarrow 1$   $V_e = 0$ . Наиболее простым выражением для  $\mathcal{E}(\alpha)$ , отвечающим этим условиям, является

$$\mathcal{E}(\alpha) = (1 - \alpha)^2 \quad (\alpha \geq 0). \quad (4.20)$$

Заметим, что если механизм реакции, которым определяется значение  $\mathcal{V}_f$ , сохраняется в некоторой области температур и концентраций и если в той же области функция  $\mathcal{E}(\alpha)$  не зависит от интенсивных переменных, кинетические кривые, полученные при различных значениях того или иного фактора, образуют аффинное семейство.

Если это так, то скорость реакции во всей области температур и концентраций будет иметь вид

$$v = \mathcal{V}_f V (1 - \alpha)^2. \quad (4.21)$$

Согласно табл. 1.2,

$$\mathcal{V}_f = - \frac{n_i^0}{v_i} \frac{1}{V} \frac{d\alpha}{dt}.$$

Полагая

$$\mathcal{V}_f = - \frac{n_i^0}{v_i} \frac{1}{V} \frac{d\alpha_f}{dt}, \quad (4.22)$$

с учетом выражения (4.19) получим

$$\frac{da}{(1-a)^2} = d\alpha_f. \quad (4.23)$$

Поскольку система предполагается закрытой, изменение фиктивной степени превращения  $d\alpha_f$  является функцией  $\alpha$ , и для решения задачи требуется знать ее явный вид. Однако в соотношении (4.23) легко увидеть то, которое обычно вводят при классическом рассмотрении кинетики гетерогенных реакций в открытых системах (с  $z = 1$ ), исходя из различных моделей (Аврами, Ерофеева, Праута — Томпкинса, Мампеля и т. п.), учитывающих поглощение потенциальных центров зародышеобразования растущими зародышами [гл. 5, соотношения (5.38), (5.39), (5.69) — (5.71), (5.88) — (5.90) и (5.116)].

До сих пор мы рассматривали постоянный объем, но это условие не является обязательным, так как общие соотношения основаны на определении удельной скорости, для которого требуется лишь, чтобы протяженность реакционной зоны оставалась постоянной во времени \*).

Тем не менее мы определили «эффективную» протяженность как занятую лишь молекулами реагента, которые не дезактивированы продуктами, взятыми в концентрации, соответствующей полному числу молекул реагента в системе. Это определение предполагает, что концентрация остается однородной, что не всегда выполняется, если размер реакционного пространства изменяется во времени (разд. 2. Б гл. 1 и начало гл. 7). Таким образом, задача сводится к установлению факта однородности концентрации при изменении размеров реакционной зоны и подтверждению справедливости приближения, основанного на этом факте.

В конечном счете единственным ограничением является возможность определения удельной скорости в конкретной системе, ибо, как мы увидим позже в разд. Б, такая возможность отсутствует в случае некоторых гетерогенных реакций из-за сложной структуры реакционной зоны, состоящей из отдельных областей разной протяженности, в которых локализованы различные элементарные стадии.

Принцип соответствия между уравнениями скорости в кинетике гомогенных и гетерогенных реакций может быть сформулирован следующим образом [20]:

*скорость реакции равна произведению фиктивной удельной скорости и величины эффективной однородной области, в которой эта реакция локализована.*

---

\*) Для гомогенной реакции это требование эквивалентно постоянству объема. — Прим. перев.

Очевидно, это правило не применимо в целом к реакциям в гетерогенных системах, для которых характерно распределение определяющих стадий по нескольким поверхностям раздела разной протяженности (или по-разному изменяющихся во времени). Но даже в таких случаях формулировка остается справедливой, если ее применять к каждой элементарной стадии в отдельности или к группе стадий, принадлежащих к одной и той же однородной области, в которой происходит развитие реакции.

**Пример.** Для иллюстрации изложенных принципов Барре [10, 20] сравнил протекание реакций в двух закрытых системах: гетерогенной и гомогенной.

Рассмотрим, с одной стороны, реакцию между газом и твердой фазой (индексы 2 и 1) с образованием твердой фазы (индекс 3):



и с другой — термическое разложение паров какого-либо вещества (1') на два газа (2' и 3'):



Будем считать, что в обоих случаях кинетические кривые, соответствующие различным значениям интенсивных переменных, образуют аффинные семейства.

**Реакция газ — твердое тело.** В условиях, когда реакция газ — твердое тело проводится в открытой системе при фиксированном давлении  $P$  газообразного реагента  $A_2$ , скорость, которую мы определим как  $v = -\nu_1 v = n_1^0 (da/dt)$  (табл. 1.2), подчиняется уравнению с разделенными переменными вида

$$n_1^0 \frac{da}{dt} = k(T, P) f(\alpha), \quad (4.26)$$

где  $f(\alpha)$ , в согласии с разд. А.б, отражает изменение в процессе превращения величины реакционной поверхности раздела газ — твердое тело. Речь идет об эффективной величине поверхности раздела в определенном выше смысле, поскольку удельная скорость  $k(T, P)$  остается всегда такой, какой она была при малых степенях превращения, когда процессами торможения можно пренебречь.

Следовательно, в простых случаях можно записать

$$f(\alpha) = g(\alpha) \mathcal{E}(\alpha). \quad (4.27)$$

Если изучать эту же реакцию в замкнутой системе, т. е. при постоянном объеме газообразного реагента и при условии, что лимитирующим реагентом является газ  $A_2$  (идеальный), то давление  $P$  само будет функцией степени превращения:

$$P = P^0(1 - \alpha),$$

где  $P^0$  — давление газа  $A_2$  при  $\alpha = 0$ .



Чтобы продолжить наше рассмотрение, сделаем некоторые предположения относительно формы функции  $k(T, P)$ . Для простоты положим:

$$k(T, P) = k(T) P^n.$$

При постоянной температуре выражение для скорости примет вид

$$v = -v_2 \frac{d\xi}{dt} = n_2^0 \frac{d\alpha}{dt} = k_T (P^0)^n (1 - \alpha)^n g(\alpha) \mathcal{E}(\alpha), \quad (4.28)$$

откуда легко определить значение  $n$ , следуя методике, описанной в разд. А.в.

Для получения кривой, характеризующей функцию  $f(\alpha)$ , необходимо построить график зависимости  $v/(P^0)^n (1 - \alpha)^n$  от  $\alpha$ . Тогда соответствующая кривая скорости  $v(\alpha)$  будет отражать результаты для открытой системы.

**Реакция в газовой фазе.** Допустим, что гомогенная реакция протекает в соответствии со стехиометрическим уравнением (4.25) при постоянном объеме и что экспериментатор, пользуясь классическими методами формальной кинетики, нашел, что порядок реакции «по времени» и «по начальной концентрации» один и тот же и равен  $n'$ . Обозначая концентрацию реагента  $A_1'$ , предполагающегося лимитирующим, через  $C$ , скорость реакции можно записать в виде

$$v = -v_1' \frac{d\xi}{dt} = -\frac{dC}{dt} = k'(T) C^{n'} V. \quad (4.29)$$

Поскольку  $C = C^0(1 - \alpha)$ , при фиксированной температуре можно также записать

$$v = n_1'^0 \frac{d\alpha}{dt} = k'_T (C^0)^{n'} (1 - \alpha)^{n'} V. \quad (4.30)$$

Однако следует избегать сравнения выражений для скорости (4.26) (открытая гетерогенная система) и (4.30) (закрытая гомогенная система) и отождествления функции  $f(\alpha)$  в уравнении (4.26) с  $(1 - \alpha)^{n'}$  в уравнении (4.30). Корректное сравнение должно опираться на результаты, относящиеся к исследованию двух типов реакций в одинаковых условиях, т. е. в данном случае в закрытой системе.

Следовательно, логичнее сравнивать уравнения (4.28) и (4.30). Можно констатировать, что в обоих выражениях имеются сходные сомножители  $(P^0)^n$  и  $(C^0)^{n'}$ ,  $(1 - \alpha)^n$  и  $(1 - \alpha)^{n'}$ , которые выполняют одну и ту же функцию. Таким образом, сравнимым с  $f(\alpha)$  оказывается только  $V$ .

Предположим теперь, что эксперимент дает значение  $n_0'$  для порядка реакции по начальной концентрации и  $n_1'$  для порядка ре-

акции по времени. Легко показать, что двойственность порядка реакции лишь кажущаяся и происходит от некорректного отнесения показателя степени, полученного в эксперименте, к зависимости от концентрации. Чтобы избавиться от неоднозначности, достаточно рассмотреть член  $k_T'(C^0)^{n'_0}(1-\alpha)^{n'_0}$ , представляющий собой фиктивную удельную скорость  $\tilde{v}_T$ , характерную для чистого реагента. Реальную скорость можно получить, если заменить объем  $V$  на эффективный объем  $V_e = V\mathcal{E}(\alpha)$ :

$$v = k_T'(C^0)^{n'_0}(1-\alpha)^{n'_0} V\mathcal{E}(\alpha). \quad (4.31)$$

Можно отметить почти полную аналогию между уравнениями (4.28) и (4.31). Разница состоит лишь в том, что в уравнении (4.31)  $V = \text{const}$ , тогда как функция  $g(\alpha)$  в уравнении (4.28), отражающая величину площади идеальной поверхности раздела (без учета процессов торможения), вообще говоря, зависит от  $\alpha$ .

Чтобы учесть два разных порядка, воспользуемся выражением (4.20) для  $\mathcal{E}(\alpha)$ . Тогда уравнение (4.31) примет вид

$$v = k_T'(C^0)^{n'_0}(1-\alpha)^{n'_0} V(1-\alpha)^2. \quad (4.32)$$

Если порядок реакции определяется путем задания различных начальных концентраций  $C^0$ , то для любого  $\alpha$  логарифмированием уравнения (4.32) получим

$$\lg \frac{v}{V} = \lg k_T' + n'_0 \lg C^0 + (n'_0 + 2) \lg(1 - \alpha_i).$$

Член  $(n'_0 + 2) \lg(1 - \alpha_i)$  равен постоянной величине (или нулю при  $\alpha_i = 0$ ), и в этом случае порядок реакции оказывается равным  $n'_0$ . Его называют *истинным порядком реакции*.

Определение порядка реакции при единственном значении  $C^0$  по зависимости  $\lg(v/V)$  от  $\lg C$ , т. е. от  $\lg C^0(1 - \alpha)$  при изменяющемся  $\alpha$ , приводит к тому, что в прологарифмированном выражении (4.32), записанном в несколько ином виде

$$\lg \frac{v}{V} = \lg k_T' + (n'_0 + 2) \lg C^0(1 - \alpha) - 2 \lg C^0,$$

член  $2 \lg C^0$  равен постоянной. В результате имеем

$$n_i = (n'_0 + 2),$$

что называют *порядком реакции по времени*.

Однако должно быть ясно, что в этом втором способе определения порядка реакции множитель  $(1 - \alpha)^{n'_0}$  при  $(C^0)^{n'_0}$ , учитывающий уменьшение концентрации реагента в зависимости от степени превращения, произвольно смешан с множителем  $(1 - \alpha)^2$ , зависящим от функции заполнения.

Вспомнив, что  $\alpha = \frac{C}{C^0}$ , перепишем уравнение (4.32) следующим образом:

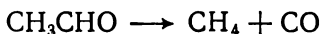
$$\tilde{v} = \frac{v}{V} = k'_T C^{n'_0} \left( \frac{C}{C^0} \right)^2. \quad (4.33)$$

Полагая  $\mathcal{E}(\alpha) = (C/C^0)^2$ , получим

$$\tilde{v}_t = k'_T C^{n'_0},$$

в то время как  $V_e = V(C/C^0)^2$ . Единственно правильным порядком будет  $n'_0$ , поскольку им определяется закон изменения скорости в зависимости от концентрации в отсутствие возмущений, влияющих на кинетику. Показатель 2 относится не к  $C$ , а к  $C/C^0$ , т. е. к  $(1 - \alpha)$ .

Именно поэтому в реакции термического разложения паров ацетальдегида по уравнению



выражение для удельной скорости следует записывать в виде

$$\tilde{v} = \frac{v}{V} = k'_T C^{3/2} \left( \frac{C}{C^0} \right)^{1/2}$$

в отличие от выражения, предложенного Летором [11]:

$$\tilde{v} = -\frac{dC}{dt} = k'_T \frac{C^2}{\sqrt{C^0}}.$$

В последнем выражении концентрация входит в степени 2, что отвечает кажущемуся порядку реакции 2, тогда как истинный порядок  $3/2$  весьма точно определен автором [11]. Однако в предложенном выражении для скорости этот истинный порядок проявляется лишь при  $C = C^0$ .

Фиктивная удельная скорость этой реакции равна

$$\tilde{v} = k'_T C^{3/2}.$$

Порядок по времени  $n'_t$  не имеет реального смысла, однако разность  $n'_t - n'_0 = 1/2$  выступает как показатель 1 функции заполнения реакционной среды:  $\mathcal{E}(\alpha) = (1 - \alpha)^{1/2}$ .

Определив истинный порядок  $n'_0$ , как это делают в гетерогенной кинетике, т. е. при постоянной степени превращения  $\alpha \neq 0$  или по изменению аффинного отношения в семействе кривых, можно затем получить кривую, представляющую функцию

$$V(1 - \alpha)^2,$$

построив график зависимости  $v/(C^0)^{n'_0}(1 - \alpha)^{n'_0}$  от  $\alpha$ . Для иллюстрации сформулированного выше правила полезно рассчитать ог-

носительное количество молей реагента, дезактивированных продуктом, в зависимости от степени превращения и сопоставить полученный результат с экспериментом.

Полное число молей реагента в замкнутом объеме  $V$  при данной степени превращения  $\alpha$  равно

$$n'_1 = C^0(1 - \alpha)V.$$

Число молей, не подвергшихся дезактивации, равно

$$n'_{1e} = C^0(1 - \alpha)V(1 - \alpha)^{1/2}.$$

Следовательно, число молей реагента, дезактивированных продуктами реакции, можно оценить как

$$n'_1 - n'_{1e} = C^0(1 - \alpha)V[1 - (1 - \alpha)^{1/2}].$$

Для сравнения: число молей продуктов реакции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  равно  $2C^0V\alpha$ .

В табл. 4.1 представлено число молей реагента, потерявших активность, в процентном отношении к полному числу молей реагента (2-я колонка) или к числу молей продуктов реакции (3-я колонка). В последней колонке дано отношение числа молей продуктов к числу молей реагента [20].

Таблица 4.1

$\alpha$	$1 - \sqrt{1 - \alpha}$	$\frac{1 - \alpha}{2\alpha}(1 - \sqrt{1 - \alpha})$	$\frac{2\alpha}{1 - \alpha}$
0	0	0	0
0,2	11	22	50
0,4	23	17	133
0,6	37	12	300
0,8	56	7	800
1	100	0	$\infty$

Эти результаты находятся в хорошем согласии с экспериментами, в которых выявлено ингибирующее действие  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ : оно очень слабое и заметно лишь при добавлении минимум 30%  $\text{CO}$  или  $\text{CH}_4$ . Несмотря на это, кривые степени превращения удалось проследить только до  $\alpha \approx 0,5$ .

В общем случае можно предложить следующую последовательность действий при анализе экспериментальных результатов:

1. Удостовериться с помощью подходящих аналитических методов, что в исследуемой системе протекает только одна химическая реакция.

2. Проверить, образуют ли кинетические кривые аффинное семейство в области изменения интенсивных переменных.

3. Найти форму уравнений для зависимости скорости реакции от интенсивных переменных, в частности от давления, определить энергию активации. Зависимость от давления ищут методами, аналогичными тем, которые применяются при отыскании порядка реакции в гомогенной кинетике, т. е. изменяя начальную концентрацию или концентрацию при любом постоянном значении степени превращения.

4. Построить кривую изменения величины эффективной реакционной поверхности, откладывая на графике, как в наших примерах, величину  $\nu/(C^0)^{n_0} (1 - \alpha)^{n_0}$  в зависимости от  $\alpha$  в гомогенной кинетике или же величину  $\nu/(P^0)^n (1 - \alpha)^n$  как функцию  $\alpha$  в кинетике гетерогенных реакций газ — твердое тело. Можно построить просто функцию  $\nu = f(\alpha)$ , поскольку в этом случае, как мы уже видели, сразу получают эффективную протяженность реакционной зоны в зависимости от  $\alpha$ .

Таким образом, проведенное рассмотрение, подтверждая существование глубоких аналогий в кинетических подходах при исследовании химических реакций в гомогенных и гетерогенных системах, позволяет в то же время иметь более определенное представление об условиях, в которых можно рассчитывать на получение кинетических кривых  $\alpha(t)$  или  $\nu(\alpha)$ , трансформирующихся друг в друга при аффинном преобразовании.

Для этого необходимо, чтобы 1) в исследуемой области интенсивных переменных, таких, как  $T$ ,  $P$  или  $C$ , можно было определить удельную скорость реакции, отнесенную к единице площади или объема реакционного пространства; 2) в рассматриваемой области температур и давлений выражение для скорости как функция интенсивных переменных сохраняло вид и не зависело от  $\alpha$ ; 3) протяженность реакционной зоны не зависела от интенсивных переменных ( $T$ ,  $P$  или  $C$ ) безотносительно к тому, изменяется ли она с  $\alpha$  или остается постоянной; 4) функция заполнения реакционной области  $\mathcal{S}(\alpha)$  также не зависела от интенсивных переменных.

### **Б. Случай, когда кинетические кривые не трансформируются друг в друга при аффинном преобразовании**

Когда кривые «степень превращения — время» нельзя перевести в одну кривую из данного семейства с помощью аффинного преобразования, то же самое справедливо и для кривых скорости, полученных при различных значениях какого-либо параметра.

Очевидно, скорость отдельно взятой реакции и в этом случае должна быть равна произведению эффективной удельной скорости и величины соответствующей эффективной площади реакционной поверхности. Однако, чтобы применять это правило ко всей после-

довательности реакций, необходимо потребовать однородности реакционной зоны, равенства температур, давлений и концентраций во всех точках зоны. Необходимо также, чтобы эта зона была местом протекания одних и тех же процессов.

Что же касается реакций газ — твердое тело, выбранных нами в качестве модельных, последнее условие в них не всегда выполняется. Эффективная реакционная зона редко имеет достаточно простую структуру. Во многих случаях она оказывается разделенной на несколько различных областей или более мелких подзон [6], в каждой из которых протекают одновременно разные процессы; последние являются стадиями химической реакции, на которые реакция может быть разделена во времени или в пространстве.

Следствием сложной структуры реакционной зоны могут быть различные случаи, реализующиеся в системе газ — твердое тело.

*а. Эффективная реакционная зона состоит из нескольких однородных областей распространения*

Примером разделения реакционной зоны на несколько областей может служить образование слоя сульфида или окисла на металлах. Как нам удалось показать [12], а также авторам работ [13, 14], в этом случае зона реакции включает несколько подзон, которыми являются поверхности раздела газ — окисел, окисел — металл, металл — вакуум.

Одновременно реакцию можно подразделить на элементарные стадии. Таким образом, последовательность элементарных стадий распадается на несколько подпоследовательностей, локализованных каждая в своей зоне с однородными условиями по температуре, давлению и концентрации активных компонентов. Именно по этой причине такие зоны были названы «однородными областями распространения реакции», чтобы подчеркнуть, что их протяженность может изменяться в пространстве в зависимости от степени превращения [6].

Отдельные реакции, идущие в каждой из этих областей, состоят, следовательно, из элементарных стадий, относящихся к какой-либо подпоследовательности. В установившемся режиме они протекают одновременно и являются лишь частями всего процесса. Поэтому для прохождения реакции необходима миграция из одной однородной зоны в другую различных активных компонентов: положительных и отрицательных ионов, электронов и дырок, вакансий, точечных дефектов и т. п. Таким образом, эти зоны оказываются связанными друг с другом областями неоднородности, в которых частицы, участвующие в реакции, перемещаются под действием градиентов концентрации (или химического потенциала) и электрического поля.

1. Если образец имеет плоскую симметрию, то площадь каждой однородной зоны распространения реакции одинакова.

В квазистационарном приближении удельные скорости отдельных элементарных стадий равны \*), и, следовательно, суммарная скорость реакции определяется произведением полной удельной скорости реакции и общей площади этих зон.

Однако полная удельная скорость в этом случае зависит от степени превращения, поскольку на процессы диффузии влияет изменение толщины слоев, через которые диффундируют те или иные компоненты. Сама же толщина является функцией степени превращения  $\alpha$ .

Как будет показано позднее с помощью расчета, только в том случае, когда скорость диффузии квазибесконечна по сравнению со скоростями процессов на границах раздела, процессом диффузии можно пренебречь, и полная удельная скорость реакции не будет зависеть от толщины слоев, а значит, и от степени превращения.

В итоге уравнение скорости реакции запишется в виде

$$v = k(T, P; \alpha) A. \quad (4.34)$$

Кривые, полученные при различных значениях какой-либо интенсивной переменной, теперь уже нельзя перевести друг в друга с помощью аффинного преобразования, за исключением того случая, когда процессы диффузии можно рассматривать как квазиравновесные по отношению к процессам на границах раздела и тогда

$$v = k(T, P) A. \quad (4.35)$$

Но даже при этом условии невозможно определить энергию активации путем, например, аффинного преобразования в семействе изотерм, если процесс определяется совокупностью нескольких элементарных стадий, принадлежащих к одной и той же или к разным зонам, хотя сложная форма закона изменения скорости в зависимости от степени превращения сохраняется при любых  $\alpha$ .

Если при некотором изменении температуры все константы изменяются одинаково, то это означает, что энергии активации определяющих стадий одни и те же, а из эксперимента получают их общее значение [2]. Естественно, что то же самое справедливо и для случая, когда процесс имеет лишь одну определяющую стадию.

В действительности экспериментально определяемые энергии активации редко соответствуют определяющей стадии, так как в них обычно входят энтальпии квазиравновесных стадий (положительные или отрицательные) (гл. 8).

---

\*) Речь идет о простой последовательности элементарных стадий. Другие возможные случаи рассмотрены в начале гл. 6.

2. Если образец имеет симметрию, отличающуюся от плоской, то площади однородных зон распространения реакции будут различаться.

Условие квазистационарности процесса не будет эквивалентно равенству удельных скоростей отдельных элементарных стадий. Для этого необходимо приравнять скорости, определяемые каждая произведением фиктивной удельной скорости и эффективной величины протяженности соответствующей зоны, являющейся функцией  $\alpha$ . Кроме того, вид этой функции будет различным для разных зон.

Комбинация элементарных стадий приводит (доказательство будет дано позднее) к уравнению скорости с неразделенными переменными вида

$$v = v(T, P_1 \dots; \alpha).$$

Даже предполагая процессы диффузии квазиравновесными, не удастся получить семейство аффинных изотерм, соответствующих различным значениям какой-либо интенсивной переменной, если процесс определяется комбинацией хотя бы двух элементарных стадий, относящихся к разным зонам. Для получения семейства аффинных кривых необходимо, чтобы группа определяющих стадий относилась к одной зоне. Энергия активации может быть найдена лишь в том случае, если она одинакова для разных стадий или если имеется только одна определяющая стадия.

#### *б. Эффективная реакционная зона составлена из отдельных островков, разделенных во времени и в пространстве*

Допустим для простоты, что все элементарные стадии рассматриваемой реакции локализованы в одной зоне реакционного пространства, скажем на поверхности раздела газ — твердое тело. Однако эффективной будет лишь та часть поверхности, на которой протекает реакция. Последняя может начинаться в отдельных точках, распределенных по поверхности случайно, или на местах выхода структурных дефектов. Более того, моменты начала реакции для этих точек могут быть распределены во времени по закону, который мы назовем законом ядрообразования (или зародышеобразования).

В результате такого распределения мест и времен появления зародышей продукта реакционное пространство оказывается разбитым на отдельные части. Его эффективная протяженность в какой-либо момент реакции будет определяться как сумма протяженностей отдельных частей.

**Рост одного зародыша.** Рассмотрим протекание реакции в начальные моменты времени. Примем за начало отсчета времени момент возникновения первого зародыша. Необходимо задать не-



кую геометрическую модель процесса (рис. 55). Для простоты будем считать образец плоским. Пусть в точке поверхности с координатой 0, которую мы назовем потенциальным центром зародышеобразования, появляется стабильный зародыш, растущий в виде полусферы.

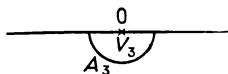


Рис. 55.

Обозначим, согласно уравнению (1.64), через  $A_3$  образующийся твердый продукт с молярным объемом  $V_{M_3}$ . Тогда скорость реакции будет равна

$$v = -\frac{dn_1}{dt} = n_1^0 \frac{d\alpha}{dt} = \frac{|v_1|}{v_3 V_{M_3}} \frac{dV_3}{dt}, \quad (4.36)$$

где  $V_3 = n_3 V_{M_3}$  — объем твердого продукта 3 к моменту времени  $t$ . Если в начальный момент  $V_3 = 0$ , то

$$\alpha = \frac{|v_1|}{n_1^0 v_3 V_{M_3}} V_3. \quad (4.37)$$

Предположим, что полусферическая поверхность раздела площади  $A$  доступна для газа и представляет собой эффективное и однородное реакционное пространство. Это позволяет записать

$$n_1^0 \frac{d\alpha}{dt} = k(T, P_I \dots) A_3. \quad (4.38)$$

В данном случае существует простое геометрическое соотношение между поверхностью и объемом:

$$n_1^0 \frac{d\alpha}{dt} = k(T, P_I \dots) (2\pi)^{1/3} (3)^{2/3} V_3^{2/3}.$$

Отсюда можно получить

$$n_1^0 \frac{d\alpha}{dt} = k(T, P_I \dots) (18\pi)^{1/3} \left( \frac{n_1^0 v_3 V_{M_3}}{|v_1|} \right)^{2/3} \alpha^{2/3} \quad (4.39)$$

или после интегрирования

$$n_1^0 \alpha = [k(T, P_I \dots) t]^{3/2} \pi (v_3 V_{M_3})^2. \quad (4.40)$$

Уравнение скорости записывается в форме (4.1):

$$v = k(T, P_I \dots) f(\alpha),$$

а соответствующее выражение для степени превращения имеет вид

$$\alpha = \phi[k(T, P_I \dots) t],$$

т. е. отвечает семейству аффинных кривых для различных значений какой-либо интенсивной переменной.

В некоторых приведенных выше примерах реакция начиналась с максимальной скоростью, так как большое число зародышей мгновенно покрывало всю реакционную поверхность; другими словами, все потенциальные центры зародышеобразования были активными.

Здесь же, наоборот, начальная скорость равна нулю. Единственной активной зоной реакции является поверхность контакта между первичными зародышами и твердым реагентом. Скорость

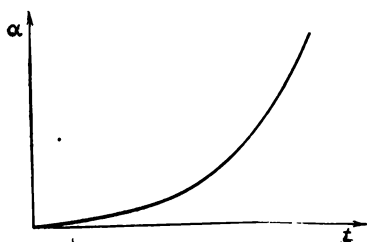


Рис. 56. Пример степенной зависимости степени превращения от времени. Здесь  $\alpha = \text{const} \cdot (kt)^3$ .

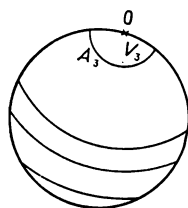


Рис. 57.

может лишь возрастать в зависимости от степени превращения, причем сама степень превращения представляет собой степенную функцию времени (рис. 56).

Аналогичное рассмотрение применимо к случаю сферического зерна малого радиуса, когда первый зародыш появляется в точке 0 поверхности сферы (рис. 57). Однако в этом случае не существует простого соотношения между площадью  $A_3$  и объемом зародыша  $V_3$ . Обозначая через  $r$  радиус зародыша, находим

$$\begin{aligned} A_3 &= 2\pi r^2 - \frac{\pi r^3}{R}, \\ V_3 &= \frac{2\pi r^3}{3} - \frac{\pi r^4}{4R}. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Пока отношение  $r/R$  достаточно мало, в формулах (4.41) можно пренебречь вторыми членами, и соотношение между поверхностью и объемом остается таким же, как в случае плоского образца. В обратном случае ( $r/R \sim 1$ ), если нет других зародышей, радиус увеличивается вплоть до  $r = 2R$ , при этом зародыш поглощает все зерно. Величина площади  $A$  проходит через максимум при  $r = 4R/3$  и при  $r = 2R$  уменьшается до нуля (рис. 58).

Поскольку

$$\frac{dV_3}{dr} = A_3,$$

можно записать

$$n_1^0 \frac{d\alpha}{dt} = k(T, P_I \dots) \frac{dV_3}{dr} \quad (4.42)$$

и

$$\frac{dV_3}{dr} = \frac{n_1^0 v_3 V_{M_3}}{|v_1|} \frac{d\alpha}{dr}.$$

Исключая из этих соотношений  $dV_3/dr$ , легко получить выражение для  $dr/dt$ , называемое обычно «радиальной скоростью роста зародыша»:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{v_3 V_{M_3}}{|v_1|} k(T, P_I \dots). \quad (4.43)$$

При постоянных  $T, P_j \dots$  радиальная скорость не зависит от времени и является константой:

$$\frac{dr}{dt} = G. \quad (4.44)$$

Эта скорость пропорциональна эффективной удельной скорости, отнесенной к единице поверхности раздела твердое тело 1 — газ — твердое тело 3.

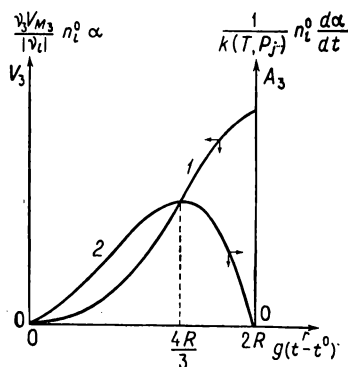


Рис. 58. Изменение объема  $V_3$  (кривая 1) и поверхности  $A_3$  (кривая 2) для одного зародыша в зависимости от его радиуса.

Сферическое зерно имеет радиус  $R$ , центр зародышеобразования расположен на поверхности зерна.

Интегрирование уравнения (4.43) позволяет получить зависимость  $r$  от времени, отсчитываемого от момента  $t^0$  появления зародыша:

$$r = \frac{v_3 V_{M_3}}{|v_1|} k(T, P_I \dots) (t - t^0). \quad (4.45)$$

В нашем примере  $t^0 = 0$ .

Теперь можно легко выразить зависимость  $V_3$ , а следовательно, и  $\alpha$  от времени  $t$ :

$$n_1^0 \alpha = \frac{2\pi}{3} \left( \frac{v_3 V_{M_3}}{|v_1|} \right)^2 [k(T, P_I \dots) (t - t^0)]^3 \times \\ \times \left[ 1 - \frac{3}{8R} \frac{v_3 V_{M_3}}{|v_1|} k(T, P_I \dots) (t - t^0) \right]. \quad (4.46)$$

Отметим, что  $\alpha$  по-прежнему имеет вид

$$\alpha = \phi [k(T, P_j \dots) t].$$

Кривые  $\alpha(t)$ , полученные при различных значениях интенсивных переменных, трансформируются друг в друга, и скорость реакции должна выражаться соотношением типа

$$n_1^0 \frac{d\alpha}{dt} = k(T, P_j \dots) f(\alpha).$$

Рассмотренный нами пример соответствует кинетической модели, в которой превращение каждого сферического зерна порошкообразного образца происходит за счет развития одного зародыша [15]. Это простейший пример реагирующей системы, в которой скорость проходит через максимум, а кривая  $\alpha(t)$  имеет сигмоидную форму.

**Формирование большого числа зародышей.** Предположим, что появление зародышей происходит в последовательные моменты времени  $t_1^0, t_2^0, \dots, t_i^0, \dots$  в точках поверхности, достаточно удаленных друг от друга. Степень превращения по-прежнему будет связана с объемом  $V_3$  всех зародышей продукта реакции, появившихся к моменту времени  $t$ , соотношением (4.37).

Для зерен сферической формы степень превращения можно получить простым обобщением уравнения (4.46), в котором мы для упрощения записи положим:

$$k(T, P_j \dots) = k, \quad \frac{v_3 V_{M_3}}{|v_1|} = b. \quad (4.47)$$

Тогда

$$n_1^0 \alpha = \frac{2\pi}{3} b^2 \sum_i \left[ k^3 (t - t_i^0)^3 - \frac{3b}{8R} k^4 (t - t_i^0)^4 \right]. \quad (4.48)$$

Соответственно для скорости будем иметь

$$n_1^0 \frac{d\alpha}{dt} = k(T, P_j \dots) \sum_i \left[ 2\pi b k^2 (t - t_i^0)^2 - \frac{\pi b^3 k^3}{R} (t - t_i^0)^3 \right]. \quad (4.49)$$

Радиальная скорость роста для каждого зародыша одна и та же и пропорциональна  $k(T, P_j \dots)$ :

$$\frac{dr}{dt} = b k(T, P_j \dots). \quad (4.50)$$

Следовательно, сумма в выражении для скорости (4.49) представляет собой сумму всех поверхностей раздела между растущими зародышами и твердым реагентом. Величина этой суммы зависит не только от константы  $k(T, P_j \dots)$ , но и от порядка появления зародышей во времени, т. е. от закона зародышеобразования.

Допустим, что мы изменили значение какой-либо интенсивной переменной с таким расчетом, чтобы увеличить константу  $k(T, P_j \dots)$ ; обозначим новое значение через  $k'$ . Для сохранения величины суммы в выражении (4.49) неизменной необходимо положить:

$$\begin{aligned} 2\pi b^2 [k'^2 (t' - t_1^0)^2 + k'^2 (t' - t_2^0)^2 + \dots] - \\ - \frac{\pi b^3}{R} [k'^3 (t' - t_1^0)^3 + k'^3 (t' - t_2^0)^3 + \dots] = \\ = 2\pi b^2 [k^2 (t - t_1^0)^2 + k^2 (t - t_2^0)^2 + \dots] - \\ - \frac{\pi b^3}{R} [k^3 (t - t_1^0)^3 + k^3 (t - t_2^0)^3 + \dots]. \end{aligned}$$

Это равенство должно выполняться при любых  $t$ , что возможно лишь в том случае, если

$$\begin{aligned} k' (t' - t_1^0) &= k (t - t_1^0), \\ k' (t' - t_2^0) &= k (t - t_2^0), \\ &\dots \dots \dots \\ k' (t' - t_i^0) &= k (t - t_i^0). \end{aligned}$$

Иначе говоря, для каждого члена суммы имеем

$$t' - t_i^0 = \frac{k}{k'} (t - t_i^0) = \frac{t - t_i^0}{K'}, \quad (4.51)$$

где  $K' = k'/k = G'/G$  — аффинное отношение по оси времени. Отсюда следует, что последовательность времен появления зародышей при изменении какой-либо интенсивной переменной подвергается тем же изменениям, что и последовательность времен, к которым относятся соответствующие степени превращения. Таким образом, член под знаком суммы является инвариантом по отношению к действующему фактору. Для данной формы закона зародышеобразования этот член зависит только от  $\alpha$ .

И наоборот, если это условие не выполняется, то член под знаком суммы будет зависеть от рассматриваемой интенсивной переменной, и тогда уравнение скорости не может быть представлено в форме (4.1) с разделенными переменными:

$$v = k(T, P_j \dots) f(\alpha).$$

Соответственно кривые для степени превращения в этом случае не будут трансформироваться друг в друга при аффинном преобразовании. Такая картина часто наблюдается в экспериментах, когда скорость зародышеобразования не велика по сравнению со скоростью роста зародышей.

Не следует забывать о сделанном выше предположении о том, что зародыши появляются достаточно далеко друг от друга. До тех пор, пока зародышей мало и сами они невелики, а это возможно лишь при небольших степенях превращения, нет опасности, что они начнут соприкасаться друг с другом. Но при более высоких значениях  $\alpha$  необходимо учитывать латеральное перекрытие зародышей, которое приводит к замедлению реакции, так как часть поверхности раздела, приходящейся на контакт между зародышами, оказывается выключенной из реакции. При вычислении объема продукта перекрывающаяся часть должна учитываться только один раз (рис. 59).

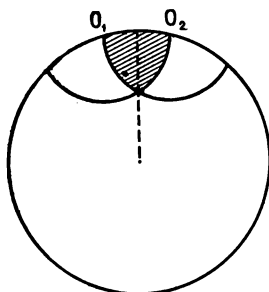


Рис. 59.

Рассмотрим взаимный рост двух зародышей, появившихся одновременно в точках  $O_1$  и  $O_2$  поверхности сферической частицы (рис. 59). Заштрихованная часть является общей для обоих зародышей. Если бы эти зародыши росли независимо, то их полный объем был бы равен

$$2V = \frac{4\pi r^3}{3} - \frac{\pi r^4}{2R}.$$

Соответственно суммарная площадь поверхности раздела равна

$$2A = 4\pi r^2 - \frac{2\pi r^3}{R}.$$

В данном случае полный объем уменьшается до величины

$$V' = \frac{4\pi r^3}{3} - \frac{\pi r^4}{2R} - \pi r^3 \left( \frac{2}{3} - \frac{1}{4} \right),$$

а площадь поверхности раздела — до величины

$$A' = 4\pi r^2 - \frac{2\pi r^3}{R} - \pi r^2 = 3\pi r^2 - \frac{2\pi r^3}{R}.$$

Заметим, что соотношение

$$\frac{dV'}{dr} = A'$$

больше не выполняется. Действительно,

$$\frac{dV'}{dr} = \frac{33\pi r^2}{12} - \frac{2\pi r^3}{R},$$

тогда как

$$A' = \frac{36\pi r^2}{12} - \frac{2\pi r^3}{R}.$$

Разница составляет  $\pi r^2/4$  и может достигать относительно больших значений.

Видимо, пропорциональность между радиальной скоростью роста и удельной скоростью реакции также нарушается. Поэтому теории, учитывающие перекрывание зародышей, например теория Мампеля [16], основаны на более или менее грубом приближении, допускающем постоянство радиальной скорости роста, несмотря на значительный вклад перекрывания.

Существует еще один эффект, приводящий к замедлению реакции: поглощение потенциальных центров зародышеобразования растущими зародышами при случайном их распределении по поверхности.

Предположим, что точки, в которых могут возникнуть зародыши, распределены с равной вероятностью по всей внешней поверхности частицы реагента с плотностью  $N_0$  на единицу площади. Если в момент  $t_0$  какой-либо потенциальный центр превратится в активный, то ко времени  $t$  мы будем иметь картину, изображенную на рис. 57. Сферический сегмент, ограничивающий с внешней стороны объем зародыша продукта реакции, покрывает часть поверхности зерна, на которой, очевидно, не могут появиться другие зародыши.

Итак, модель реакции может считаться удовлетворительной, если она учитывает одновременно оба замедляющих эффекта — перекрывание зародышей и поглощение потенциальных центров. Такая модель очень изящно реализована в теории Мампеля [16], полное изложение которой можно найти в гл. 5. В частности, эта теория предполагает равновероятную активацию потенциальных центров зародышеобразования на поверхности, не занятой растущими зародышами, и постоянство скорости роста зародышей.

Представляет интерес проблема аффинности кинетических кривых, полученных при различных значениях какой-либо интенсивной переменной, в области значений степени превращения, когда нельзя пренебречь вероятностью перекрывания зародышей.

Поскольку  $dV_3/dr \neq A_3$ , уравнение (4.42) теряет смысл, и оказывается, что постоянную радиальную скорость роста нельзя определить. Соответственно нет возможности выполнить весь дальнейший расчет, приводящий к выражению (4.49) и условиям (4.51). Чтобы сделать определенный вывод, необходимо развить общую теорию и показать, что уравнение скорости и в этом слу-

чае может быть представлено в форме (4.1) с разделенными переменными  $\alpha$  и  $T, P_j, \dots$ .

Практически в тех случаях, когда изменение интенсивной переменной не сводится к простому изменению масштаба по оси времени, все-таки можно попытаться отыскать зависимость скорости реакции от давления или температуры, используя так называемый метод выделения [17]. Один из вариантов этого метода, представленный на рис. 60 [18], состоит в проведении реакции до некоторой степени превращения в нормализованных условиях

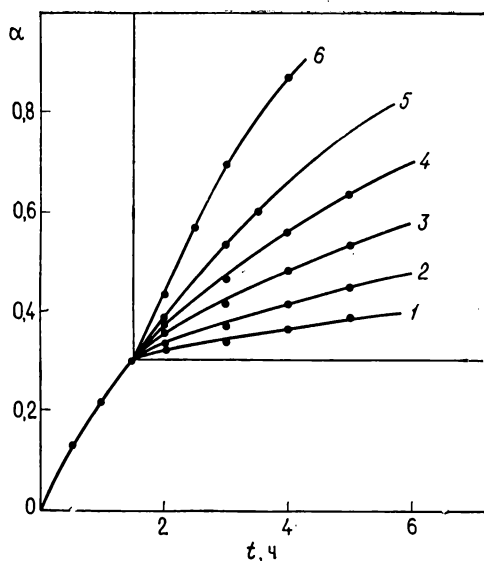


Рис. 60. Пример применения метода выделения для определения зависимости скорости окисления дисульфида никеля  $\text{NiS}_2$  от температуры [18].

1—300 °C; 2—310 °C; 3—320 °C; 4—330 °C;  
5—340 °C; 6—350 °C.

с последующим резким изменением значения того параметра, влияние которого на скорость исследуется (в приведенном примере — температура). Если выбрать значение  $\alpha = 0,2-0,3$ , при котором изменяется реакционный параметр, то можно полагать, что почти все неактивированные центры будут поглощены за счет бокового роста зародышей, а сами зародыши, сливаясь друг с другом, приведут к образованию общей границы раздела между твердым реагентом и продуктом реакции. Тогда влияние процессов зародышеобразования удастся исключить, и любые изменения полной скорости реакции оказываются обусловленными практически только ростом зародышей.

Пусть  $\alpha^0$  — степень превращения, до которой образцы реагируют в одинаковых условиях. Если существует только одна поверхность раздела, на которой локализованы процессы, определяющие рост зародышей, то при постоянных температуре и парциальных давлениях газов кривая  $v(\alpha)$  по-прежнему будет отражать



изменение величины площади этой поверхности. Однако эта функция не будет инвариантом по отношению к действующим факторам, так как скорость выражается уравнением с неразделенными переменными:  $v = v(T, P_j \dots; \alpha)$ .

Площадь поверхности раздела  $A^0$  при степени превращения  $\alpha^0$  в каждом эксперименте равна

$$A^0 = \frac{v_{T^0, P_j^0 \dots; \alpha^0}}{k_{T^0, P_j^0 \dots}}. \quad (4.52)$$

Если в этой точке перейти, скажем, от температуры  $T^0$  к  $T_1$ , то скорость реакции изменится и станет равной

$$v = k_{T_1, P_j^0 \dots} A^0 = \frac{k_{T_1, P_j^0 \dots}}{k_{T^0, P_j^0 \dots}} v_{T^0, P_j^0 \dots; \alpha^0}. \quad (4.53)$$

Если в другом опыте перейти от температуры  $T^0$  к  $T_2$ , то видно, что

$$v_{T_2}/v_{T_1} = k_{T_2}/k_{T_1} = K_{T_1}^{T_2},$$

поскольку в точке  $\alpha^0$  площадь поверхности раздела одна и та же.

Наблюдаемые в данном методе изменения полной скорости ограничиваются только изменениями удельной скорости реакции, так как различия в площади реакционной поверхности исключаются специальной постановкой эксперимента. Кривые «степень превращения — время», полученные в интервале от  $\alpha^0$  до  $\alpha = 1$  при последовательных значениях исследуемого параметра, трансформируются друг в друга аффинным преобразованием при условии, что за начало отсчета принимается точка  $\alpha^0$ . Это обстоятельство всегда следует уточнять, поскольку согласие эксперимента с предсказанием теории в данном случае подтверждает справедливость предположения о том, что при  $\alpha > \alpha^0$  процессами зародышеобразования можно пренебречь.

Отыскание формы зависимости скорости от давления и определение энергии активации роста зародышей можно осуществить по кривым  $\alpha(t)$  (при  $\alpha > \alpha^0$ ), используя изменения аффинного отношения, как это описано на стр. 150.

Если каким-либо образом удастся получить с достаточной точностью результаты, относящиеся к начальному периоду реакции, когда перекрыванием зародышей можно пренебречь, то полезно проверить, в какой мере и до каких значений степени превращения найденные кривые можно рассматривать как аффинные. В частности, если начальные участки кривых  $\alpha(t)$ , полученных при различных температурах, хорошо трансформируются друг в друга, то это означает, что энергии активации образования и роста зародышей очень близки по величине.

Таблица 4.2

Реакционное пространство	Уравнения скорости и степени превращения	Зависимость скорости от температуры и давления
1. Единственная однородная область распространения реакции	Кривые трансформируются друг в друга: $v = k(T, P_j \dots) f(\alpha), \quad (4.2)$ $\alpha = \phi[k(T, P_j \dots)(t - t^0)] \quad (4.3)$	Сохранение формы зависимостей при любых $\alpha$ . Существует возможность определения $E$ и зависимости от давления, если имеется одна определяющая стадия или несколько стадий с близкими характеристиками
2. Несколько областей распространения: а) случай плоской симметрии частиц образца	Кривые трансформируются друг в друга, если диффузия квазиравновесная: $v = k(T, P) A \quad (4.35)$	Случай трансформирующихся кривых. Сохранение формы зависимостей при любых $\alpha$ . Зависимости сложного вида: нельзя определить ни $E$ , ни зависимость от давления, за исключением тех случаев, когда эти характеристики одинаковы для всей совокупности определяющих стадий или когда определяющая стадия только одна (как в случае 1)
	Обратный случай: кривые не трансформируются друг в друга: $v = k(T, P; \alpha) A \quad (4.34)$	Случай нетрансформирующихся кривых. Несохранение формы зависимостей при изменении $\alpha$
б) случай цилиндрической или сферической симметрии частиц образца	Кривые не трансформируются даже при квазиравновесной диффузии: $v = v(T, P; \alpha). \quad (1.66)$ <p>Если совокупность определяющих стадий принадлежит к одной зоне, то имеет место случай 1</p>	Несохранение формы зависимостей при изменении $\alpha$
3. Несколько изолированных областей, разделенных во времени и в пространстве	В общем случае кривые не трансформируются, если изменение действующего фактора не сводится к соотношениям $\frac{t_i^0}{t_i'^0} = \frac{t}{t'} = K' = \frac{G'}{G} \quad (4.51)$	Несохранение формы зависимостей при изменении $\alpha$

Продолжение табл. 4.2

Реакционное пространство	Уравнения скорости и степени превращения	Зависимость скорости от температуры и давления
3. Несколько изолированных областей, разделенных во времени и в пространстве	Если условие (4.51) выполнено, а перекрывание и поглощение потенциальных центров не зависят от $T, P_j \dots$ , то кривые трансформируются друг в друга: $v = k(T, P_j \dots) g(\alpha) (1-\alpha)$ . (4.33)	Сохранение формы зависимостей при любых $\alpha$ (как в случае 1)
	Общий случай нетрансформирующихся кривых: период спада скорости, метод выделения	Сохранение формы зависимостей при всех $\alpha$ от $\alpha^0$ до $\alpha = 1$
	Кривые для $\alpha > \alpha^0$ и для различных значений $T, P_j \dots$ трансформируются друг в друга. Начало периода ускорения: нетрансформирующиеся участки кривых	Рост зародышей. Выводы те же, что и в случае 1. Несохраниение формы зависимостей в интервале $\alpha$ от 0 до 0,2 — 0,3
	Если для образования и роста зародышей энергии активации близки или зависимости от давления одинаковы, то соответствующие кривые трансформируются друг в друга при любых $\alpha$ при условии, что влияние замедляющих факторов не зависит от $T, P_j \dots$ [см. уравнение (4.33)]	То же, что и в предыдущем случае, но в большем интервале степеней превращения

То же самое справедливо и для формы зависимости скорости от давления, если семейство кинетических кривых построено при различных значениях парциального давления какого-либо газа.

В табл. 4.2 даны основные случаи, когда можно предсказать, будут ли аффинными кинетические кривые, полученные при различных значениях действующих факторов.

Естественно, что любые результаты, найденные при исследовании морфологии и структуры образцов [2], измерении удельной поверхности, равно как и дополнительные исследования методами дифференциального термического анализа, калориметрии, измере-

ния магнитной проницаемости и т. п., окажутся весьма полезными при интерпретации чисто кинетических данных: формы кинетических кривых, возможности их аффинного преобразования друг в друга, зависимости скорости от интенсивных переменных.

Метод заключается в том, чтобы из числа возможных моделей выбрать ту, которая в наибольшей степени соответствует совокупности экспериментальных результатов.

С помощью теории, основываясь на выбранной модели (гл. 5), находят математические выражения, описывающие с той или иной степенью приближения форму кривых скорости и степени превращения. Константы скоростей, фигурирующие в этих выражениях, могут быть описаны исходя из молекулярных моделей элементарных процессов, с последующим сопоставлением результатов расчета с экспериментальными зависимостями скорости реакции от давления и температуры, а также с формой кривых  $\alpha(t)$ .

В тех случаях, когда известны теоретическое выражение для скорости как функции степени превращения и интеграл этого выражения — зависимость степени превращения от времени, экспериментальные результаты могут быть сопоставлены с имеющимися уравнениями либо непосредственно, либо в виде линейных трансформант. Такого рода графики были построены в приведенных координатах исходя из теоретических выражений, полученных для основных моделей, и с учетом средней геометрической формы частиц и распределения их по размерам [15]. Интерпретация результатов значительно упрощается при использовании специально приготовленных образцов, в которых зерна имеют одинаковые форму и размер. Если это по каким-либо причинам невозможно, а определение размера зерен основано на исследовании гранулометрического состава, т. е. на гауссовой кривой распределения частиц по размерам, то соотнесение результатов с этими графиками или прямой расчет поправок совершенно необходимы [19].

Лишь после установления полного соответствия теоретических и экспериментальных кривых можно попытаться, например, разделить энергии активации двух элементарных стадий, комбинация которых определяет весь процесс, даже если эти энергии активации отличаются по величине. Как следует из табл. 4.2, если обе элементарные стадии относятся к одной и той же однородной зоне реакции или даже к различным зонам в случае плоского образца и если кинетические кривые трансформируются друг в друга при изменении масштаба по оси времени, то зависимость скорости от температуры и давления сохраняет свой вид при любых  $\alpha$  от 0 до 1, хотя и является довольно сложной. Вместо аррениусовской прямой, в частности, получается кривая, и непосредственное использование экспериментальных данных без привлечения дополнительных модельных представлений не позволяет разделить две энергии активации.

В заключение следует отметить, что при непосредственном использовании экспериментальных результатов можно получить лишь весьма ограниченные сведения о кинетических характеристиках исследуемой реакции, в частности уточнить форму кинетического уравнения (с разделенными переменными или нет). Тем не менее получаемые результаты бывают очень полезны, так как указывают путь, ведущий к интерпретации механизма реакции. С другой стороны, теоретические уравнения могут подсказать программу дополнительных экспериментальных исследований. Таким образом, взаимно дополняя друг друга, эксперимент и теория позволяют приблизиться к строгому описанию кинетического механизма. Практически во всех случаях для объяснения уравнения скорости необходимо исходить из конкретной модели реакции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Erdos E., Barres J.*, Vème Symposium International sur la réactivité des solides, München, Elsevier, 1964, p. 676.
2. *Barret P.*, Comptes Rendus, **269C**, 944 (1969).
3. *Barret P.*, Comptes Rendus, **268C**, 1277 (1969).
4. *Jach*, IVème Symposium International sur la réactivité des solides, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 334.
5. *Verhoeven W., Delmon B.*, Bull. Soc. Chim. Fr., n° 10, 1966, 3065.
6. *Barret P.*, Comptes Rendus, **270C**, 1917 (1970).
7. *De Hartoulari R.*, Comptes Rendus, **267**, 440 (1968).
8. *Pacault A.*, Comptes Rendus, **268**, 383 (1969).
9. *Pacault A.*, Symposium Nobel V, Stockholm, 1967.
10. *Barret P.*, Comptes Rendus, **271**, 328 (1970).
11. *Letort M.*, J. Chim. Phys., **34**, 206 (1937). Conférences Société Chimique de France et Société de Chimie Physique, 28 Mars 1941. Extrait du Bulletin de la Société Chimique de France, Masson, Paris.
12. *Barret P.*, Comptes Rendus, **271C**, 893 (1970).
13. *Soustelle M.*, Comptes Rendus, **270C**, 2032 (1970).
14. *Besson J., Sarrazin P.*, J. Chim. Phys., **65**, 1957 (1968).
15. *Дельмон Б.*, Кинетика гетерогенных реакций, «Мир», М., 1972.
16. *Mampel K. L.*, Z. Phys. Chem., **A187**, 43, 235 (1940).
17. *Delmon B.*, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1961, p. 1477.
18. *Colson J. C., Delafosse D., Barret P.*, Bull. Soc. Chim. Fr., **1963**, 687.
19. *Dufour L. C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., n° 7, 1966, 2333.
20. *Barret P.*, Comptes Rendus, **273C**, 576 (1971).

### ОСНОВЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

#### Глава 5

#### МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ

В предыдущих главах путем анализа экспериментальных данных идентифицированы многие реакции и установлена их природа. В соответствии с их формой кривые степени превращения и скорости отнесены к одному из фундаментальных типов реакций. При некоторых, наиболее благоприятных условиях оказалось возможным определить величины энергий активации и характер зависимости от давления. Отмечалось также, что в ряде случаев возможна смена кинетического режима реакции. Теперь, исходя из известных или гипотетических законов образования и роста зародышей, остается дать согласованную интерпретацию всех результатов с учетом числа и характера элементарных стадий, на которых может быть разбита исследуемая реакция. Для этого теоретические кривые для степени превращения и скорости нужно сравнить с экспериментальными результатами либо в виде линейных трансформант, либо при помощи таблиц, имеющих для некоторых классических случаев [1]. Если будет установлено соответствие во всех точках и устранена неоднозначность в экспериментальных данных, то можно считать, что уравнение скорости  $\tilde{\nu}(T, P_j \dots; \alpha)$  полностью определено, по крайней мере в исследованной области температур и давлений.

Чтобы располагать основными понятиями, необходимыми для осуществления этой работы, в гл. 5 и 6 будут изучены, во-первых, модели образования — роста, которые привлечены для получения законов зародышеобразования, а затем и выражений для зависимости степени превращения от времени (в предположении, что скорость роста зародышей постоянна), и, во-вторых, молекулярные модели реакций, появляющиеся в рамках теории абсолютных скоростей чаще в виде логических построений, чем в виде упрощенных схем хорошо изученных молекулярных процессов, но которые служат руководством для разбиения сложных реакций на элементарные стадии.

В гл. 7 мы увидим, каким образом из последовательности элементарных стадий можно найти в квазистационарном приближении либо полное выражение для скорости химической реакции как функции температуры и парциальных давлений газообразных реагентов — для мгновенного зародышеобразования, либо выражение для удельной скорости реакции, связанное с радиальной скоростью роста зародышей, — для случаев, когда число зародышей меняется во времени.

Наконец, в гл. 8 будет показано, каким образом из экспериментальных данных (формы кривых степени превращения и скорости, зависимости от давления и температуры) можно сделать вывод о существовании в общей последовательности одной или нескольких определяющих стадий, о наличии активных центров, характеризующих процесс, а также объяснить наблюдаемые изменения кинетического режима реакций.

## **I. ОБРАЗОВАНИЕ И РОСТ ЗАРОДЫШЕЙ**

### **1. ЗАКОНЫ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ**

Зародышеобразование — это явление, состоящее в появлении в объеме исходной фазы поверхности раздела, ограничивающей минимальное стабильное количество другой фазы. Это минимальное количество называется зародышем (или ядром), способным продолжать самопроизвольный рост.

Способность к образованию зародышей обычно объясняют на основе существования в объеме исходной фазы флуктуаций независимо от того, находится ли эта фаза в условиях, когда она стабильна, или в условиях ее нестабильности. Однако лишь в последнем случае флуктуации могут привести к появлению зародышей, способных расти.

Если исходная фаза и продукт ее превращения — две жидкости, то различают флуктуации плотности и флуктуации энергии; если же продукт превращения является твердофазным, то следует учитывать, кроме того, флуктуации конфигурации. Действительно, на одном и том же энергетическом уровне наиболее эффективными в отношении данной реакции будут те флуктуации, которые приводят к образованию локальной конфигурации, близкой к конфигурации фазы продукта.

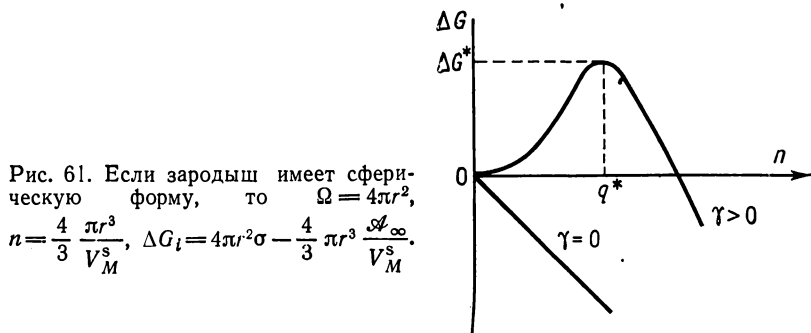
### **A. Гомогенное и гетерогенное зародышеобразование**

Простейшая модель, на основе которой можно построить теорию зародышеобразования, — это процесс появления капли в объеме пересыщенного пара [2—6]. В этом случае зародышеобразование называется гомогенным. Гетерогенным оно будет считаться

тогда, когда зародыши появляются на контакте с поверхностью или любыми другими гетерогенностями, присутствующими в исходной фазе. При переходе к твердой фазе теория требует дополнительных уточнений.

#### а. Термодинамический подход

**Гомогенное зародышеобразование в твердом теле.** При переходе от модели капли, появляющейся в объеме пересыщенного пара [7—8], к модели зародыша твердой фазы в другой твердой фазе нельзя пренебрегать деформациями и напряжениями, возникающими из-за разности удельных объемов и несоответствия параметров решеток фазы продукта и исходного кристалла. Пусть  $\Delta G_e$  — свободная энергия напряжений, зависящая от соотношения молярных объемов, упругих постоянных, степени когезии и формы



зародышей; пусть также  $\mathcal{A}_\infty$  — сродство реакции при бесконечном радиусе кривизны поверхности раздела. Тогда свободная энергия образования зародыша, содержащего  $i$  атомов продукта, при постоянных  $P$  и  $T$  будет равна

$$\Delta G_i = \sigma \Omega_i - \frac{i}{N_A} (\mathcal{A}_\infty - \Delta G_e), \quad (5.1)$$

где  $N_A$  — число Авогадро и  $\Omega_i$  — поверхность зародыша, состоящего из  $i$  атомов.

Поскольку экспериментально трудно разделить вклады в  $\Delta G_i$ , обусловленные свободной энергией поверхности и энергией упругих напряжений, их обычно выражают через единственный фактор  $\gamma$ , отнесенный к единице площади образовавшейся поверхности раздела. Таким образом, выражение для свободной энергии поверхности раздела принимает вид

$$\Delta G_i = \gamma \Omega - q \mathcal{A}_\infty. \quad (5.2)$$

Формально оно аналогично уравнению, получаемому в задаче о конденсации капли (рис. 61). Очевидно, такой же будет и фор-



мула для критической свободной энергии, если зародыш предполагается сферическим:

$$\Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_M^s}{3\mathcal{A}_\infty^2}. \quad (5.3)$$

Следует подчеркнуть, что эта формула не учитывает изменений поверхностной и объемной свободных энергий в зависимости от размеров той области вещества, к которой применяется данное рассмотрение. По-видимому, чем меньше эти размеры, тем более грубым становится приближение.

Из вида кривой изменения свободной энергии  $\Delta G_i$  сферического зародыша в зависимости от числа  $i = N_A q$  входящих в него атомов (рис. 61) можно заключить, что стабильными и способными к дальнейшему росту будут лишь те зародыши, число атомов (или молекул) в которых больше  $i^* = N_A q^*$ . Это следует из того, что только для таких зародышей будет выполняться условие

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial n} \right)_{T, p} < 0. \quad (5.4)$$

**Гетерогенное зародышеобразование.** В модели конденсирующейся капли, если зародышеобразование является гетерогенным из-за наличия в среде пара поверхности, на которой идет конденса-

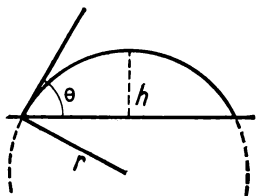


Рис. 62. Схема образования капли на твердой поверхности.

$\theta$  — равновесный угол контакта;  $r$  и  $h$  — радиус и высота сферического сегмента.

ция, можно легко показать, что с учетом поверхностного натяжения критическая свободная энергия зависит от угла контакта  $\theta$  капли с подложкой (рис. 62):

$$\Delta G_{\text{гетер}}^* = \Delta G_{\text{гомо}}^* f(\theta).$$

Функция

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4}$$

изменяется от 0 до 1 в зависимости от того, является ли твердая поверхность абсолютно смачиваемой ( $\theta = 0$ ) или абсолютно не смачиваемой ( $\theta = 180^\circ$ ).

Если  $\Delta G_{\text{гетер}}^*$  стремится к нулю, то вероятность образования зародышей критического размера становится очень большой и соответственно пересыщение уменьшается до величины, меньшей,

чем это необходимо для гомогенного зародышеобразования ( $P/P_e > 1$ ). В пределе, когда подложка является абсолютно смачиваемой, невозможно получить пересыщенный пар в присутствии твердой фазы.

Аналогичное рассмотрение применимо и к более сложным случаям, в частности, когда поверхность представляет собой ступеньку либо более или менее открытый двугранный угол. Этот вопрос подробно обсуждается в работе [9]. Результат этот очень важен, так как может быть распространен на случай кристаллической матрицы, в которой любые поверхностные несовершенства (выходы на поверхность винтовых дислокаций, ступени, сколы).

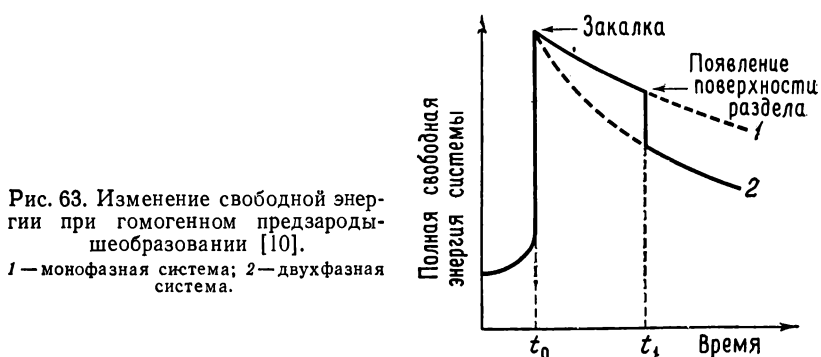


Рис. 63. Изменение свободной энергии при гомогенном предзародышеобразовании [10].  
1 — монофазная система; 2 — двухфазная система.

любые проявления гетерогенности (включения, поры, трещины) и даже дислокации или примесные атомы в объеме вещества могут существенно снижать свободную энергию образования зародышей. Все эти дефекты играют роль потенциальных центров зародышеобразования.

**Гомогенное предзародышеобразование.** Несколько отличается от изложенной выше теория гомогенного предзародышеобразования, в которой предполагается, что перераспределение атомов или молекул в гомогенной фазе предопределяет появление новой фазы задолго до того, как образуется какая бы то ни было поверхность раздела. Хорошее экспериментальное доказательство существования процессов такого рода обнаружено при исследовании с помощью рентгеновских лучей сплава алюминий — медь по ходу его охлаждения [10].

Интерпретация этого явления схематически представлена на рис. 63, где рассмотрен пример выпадения интерметаллического соединения при резком переохлаждении твердого раствора.

В момент  $t_0$  в результате резкого переохлаждения исходная гомогенная фаза становится термодинамически нестабильной. Начинаясь миграция атомов приводит к прогрессирующему сни-

жению полной свободной энергии системы вследствие образования в системе скоплений атомов (кластеров). Как только скопления достигают определенных размеров, происходит образование поверхностей раздела. Энергия, необходимая для формирования этих поверхностей, высвобождается, по-видимому, за счет релаксации напряжений, возникающих в результате сегрегации атомов. Эта сегрегация становится заметной уже в первый момент; сначала она происходит в монофазной среде, затем продолжается в двухфазной. Роль кристаллических несовершенств в данном случае сводится к ускорению подготовительных процессов, диффузионных по своей природе [10].

### б. Кинетический подход

**Скорость зародышеобразования в гомогенной среде.** В модели гомогенного каплеобразования в среде пересыщенного пара скорость зародышеобразования определяется как произведение концентрации зародышей критического размера и частоты столкновений дополнительных молекул (или атомов) с поверхностью критического зародыша.

Аналогично может быть определена скорость гомогенного образования зародышей кристаллов, выпадающих из расплава, с той только разницей, что движение молекул в жидкой фазе является активированным. В этом случае выражение для скорости зародышеобразования должно включать величину свободной энергии активации  $\Delta G_A$ , отвечающую процессу переноса молекул исходной жидкой фазы к поверхности растущего кристалла.

Согласно теории абсолютных скоростей реакций [11], частота ударов о поверхность критического зародыша может быть представлена в виде

$$g = \omega^* \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right), \quad (5.5)$$

где  $\omega^*$  — число молекул на поверхности критического зародыша.

Если через  $N_1$  обозначить число «эмбрионов» зародышей, содержащих лишь по одной молекуле (т. е. простых молекул расплава), то можно записать для равновесной концентрации зародышей критического размера

$$i^* = N_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (5.6)$$

и для скорости зародышеобразования

$$J = N_1 \omega^* \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_A}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right). \quad (5.7)$$

**Скорость зародышеобразования в твердой фазе.** В случае твердой фазы в приведенном выше определении скорости зародышеоб-

разования можно сохранить идею перехода к размеру, превышающему критический, путем присоединения дополнительной молекулы к зародышу критического размера. Однако мы не сможем определить концентрацию критических зародышей на основе термодинамики.

Действительно, из-за наличия дефектности кристаллической структуры в рассматриваемой задаче нарушается принцип равной вероятности появления зародышей во всех точках исходной среды. Зародыши образуются предпочтительно в тех точках, в которых энергия активации зародышеобразования минимальна. При этом число стабильных зародышей, появившихся к данному моменту времени, зависит одновременно как от числа потенциальных центров, так и от среднего значения энергии активации зародышеобразования. Сложность данной проблемы можно понять из следующего примера.

В хорошо отожженном кристалле плотность дислокаций может быть оценена в  $10^9 \text{ см}^{-3}$ . Известно, что примеси стремятся накапливаться либо в зонах растяжения, либо в зонах сжатия вокруг дислокаций в зависимости от того, является ли атомный диаметр примеси больше или меньше диаметра атомов основной матрицы. Так, например, зародыши серебра, полученные фотолитическим разложением бромида серебра, располагаются преимущественно вдоль дислокаций, что позволяет даже их выявлять. В данном случае зародышеобразование напоминает в большей мере гетерогенный процесс, чем гомогенный.

Обозначая через  $N_{1d}$  число центров зародышеобразования, приходящихся на единицу объема в окрестности дислокаций, скорость зародышеобразования можно выразить уравнением, аналогичным уравнению (5.7) для случая кристаллизации из расплава при замене  $N_1$  на  $N_{1d}$ . При  $N_{1d} \simeq 10^9 \text{ см}^{-3}$  можно показать, что  $N_{1d} \simeq 10^{-7} N_1$ .

Таким образом,  $J_d$  не может превышать  $J$  в отсутствие других факторов, компенсирующих малость  $N_{1d}$  по сравнению с  $N_1$ .

Многочисленные факторы могут оказывать ускоряющее действие:

1. Облегчение диффузии вдоль границ блоков и дислокаций по сравнению с объемной, что в конечном счете сводится к уменьшению  $\Delta G_A$ .

2. Разрушение части границ блоков под воздействием растущих зародышей, что может привести к выигрышу в поверхностной энергии.

3. Повышенная способность исходной твердой фазы подстраиваться к изменениям свободного объема в окрестности дислокаций и, следовательно, понижать напряжения, что приводит к уменьшению  $\Delta G^*$  по отношению к значению энтальпии образования критического зародыша в совершенном кристалле.

Кроме того, в реакциях между твердыми телами и жидкостями зародышеобразование должно быть ограничено зоной эффективного контакта между двумя реагентами — внешней поверхностью и поверхностью трещин, если к основному процессу не примешиваются процессы растворения или диффузии компонентов жидкости в матрице твердого реагента. Таким образом, следует ожидать, что зародышеобразование на поверхности будет встречаться гораздо чаще, чем зародышеобразование по всему объему кристалла.

В итоге образование зародышей твердого продукта реакции из твердого реагента можно описать с помощью следующих моделей:

*Случайное гомогенное зародышеобразование.* Отсутствуют выделенные точки и появление зародышей в матрице реагента определяется только вероятностными законами. Эта модель очень близка к процессу конденсации пара или кристаллизации из расплава.

*Случайное зародышеобразование на потенциальных центрах,* присутствующих в матрице твердого реагента. Имеются выделенные точки, совпадающие обычно с дефектами, в которых энергия активации зародышеобразования понижена. Присоединение к этим центрам одной или нескольких молекул продукта реакции превращает их в активные зародыши, способные к самопроизвольному росту.

*Зародышеобразование исключительно на поверхностных центрах.* Скорость зародышеобразования, рассчитанная в предположении существования  $N_0$  потенциальных центров в начальный момент времени, не учитывает уменьшения числа потенциальных центров в результате их поглощения растущими зародышами. Поэтому получаемые законы справедливы лишь для начала реакции.

## Б. Зародышеобразование в одну стадию

Сначала рассмотрим случай, когда превращение потенциального центра зародышеобразования в растущий зародыш является следствием присоединения к потенциальному центру единственной молекулы (или атома) продукта реакции.

Если, например, речь идет о термическом разложении, то частота  $k_0$  такого события может быть найдена из теории активированного комплекса [11]:

$$k_0 = \frac{kT}{h} \exp\left(+\frac{\Delta S_A}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (5.8)$$

где  $E_A$  — энергия активации зародышеобразования.

Если принять, что  $N_0$  первоначальных центров зародышеобразования (при  $t=0$ ) имеют равную вероятность превратиться в растущий зародыш, то число  $dN_1$  центров, активированных в про-

межутке времени от  $t$  до  $t + dt$ , будет пропорционально числу оставшихся неактивированных центров  $N_0 - N_1$ :

$$dN_1 = k_0 (N_0 - N_1) dt. \quad (5.9)$$

Здесь  $k_0$  в действительности является фактором пропорциональности, так как представляет собой частоту присоединения молекулы продукта реакции к потенциальному центру зародышеобразования (вероятность активации потенциального центра. — *Прим. перев.*).

Интегрирование уравнения (5.9) дает

$$N_1 = N_0 [1 - \exp(-k_0 t)]. \quad (5.10)$$

Заменяя этим выражением  $N_1$  в уравнении (5.9), можно получить

$$\frac{dN_1}{dt} = k_0 N_0 \exp(-k_0 t). \quad (5.11)$$

Это и есть закон случайного зародышеобразования при конечном числе потенциальных центров, иначе называемый *экспоненциальным законом* зародышеобразования.

Если характеристическое время образования одного зародыша  $\tau = 1/k_0$  очень мало по сравнению с временем наблюдения, то все происходит как в случае мгновенного зародышеобразования:

$$N = N_0. \quad (5.12)$$

И наоборот, если  $\tau$  много больше времени эксперимента, то

$$\frac{dN_1}{dt} = k_0 N_0. \quad (5.13)$$

Это *линейный закон* — упрощенная форма экспоненциального закона (5.11) при малых значениях  $k_0 t$ .

## В. Зародышеобразование в несколько стадий

Кинетика процесса зародышеобразования, в котором для образования растущего зародыша требуется присоединение как минимум  $p$  атомов к одному потенциальному центру, рассмотрена Багдасарьяном [12]. Он считал, что зародыш, который получил меньше  $p$  атомов продукта, является «эмбрионом» и может превратиться в растущий зародыш при добавлении к нему атомов в последующих стадиях реакции. Однако Багдасарьяну удалось рассмотреть лишь частный случай, в котором

$$\begin{aligned} k_0 &= k_1 = k_2 \dots = k_{p-1}, \\ k_p &= k_{p+1} = k_{p+2} \dots = k. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Здесь  $k_i$  — константа скорости реакции присоединения атома продукта к зародышу, содержащему  $i$  атомов.

В общем виде эта задача рассмотрена Аллнатом и Джейкобом [13], которые предложили решение, свободное от упрощающих предположений о равенстве констант скоростей последовательных стадий реакции.

Дифференциальное уравнение, определяющее изменение числа  $N_i$  зародышей, содержащих по  $i$  атомов продукта каждый, можно записать в виде

$$\frac{dN_i}{dt} = k_{i-1}N_{i-1}(t) - k_i N_i(t). \quad (5.15)$$

В уравнениях такого типа, отвечающих целым последовательным значениям  $i$ , предполагается, что каждый сорт зародышей находится в большом избытке по отношению к тому, который из него получается, чтобы реакция исчезновения не оказывала существенного влияния на изменение концентраций.

В качестве атомов продукта могут выступать, например, кристаллические дефекты (межузельные атомы, ионы металла, захваченные анионными вакансиями, и т. п.), способные образовать скопления.

Уравнение (5.15) имеет решение при следующих граничных условиях:

$$N_i = 0 \text{ для } i < 0; N_i = 0 \text{ для } i > 0 \text{ и } t = 0; N_i = N_0(0) \text{ для } i = 0 \text{ и } t = 0; N_i = 0 \text{ для } i = 0 \text{ и } t \rightarrow \infty.$$

Интегрирование этого дифференциального уравнения производится с помощью преобразования Лапласа.

Изображение функции  $N_i(t)$ , зависящее от условной переменной  $s$ , имеет вид

$$\tilde{N}_i(s) = \int_0^\infty e^{-st} N_i(t) dt. \quad (5.16)$$

Преобразование уравнения (5.15) приводит к вспомогательному уравнению

$$s\tilde{N}_i - N_i(0) = k_{i-1}\tilde{N}_{i-1} - k_i\tilde{N}_i. \quad (5.17)$$

Решение можно представить в форме

$$\begin{aligned} (s + k_i)\tilde{N}_i &= N_i(0) + k_{i-1}\tilde{N}_{i-1} = \\ &= N_i(0) + k_{i-1} \left[ \frac{N_{i-1}(0) + k_{i-2}\tilde{N}_{i-2}}{s + k_{i-1}} \right] = \text{и т. д.} \end{aligned} \quad (5.18)$$

Вычисления можно продолжить вплоть до  $N_0(0)$ . Учитывая граничное условие  $N_i(0) = 0$  для любых  $i$ , кроме  $i = 0$ , получим

$$(s + k_i)\tilde{N}_i = \left( \frac{k_{i-1}}{s + k_{i-1}} \right) \left( \frac{k_{i-2}}{s + k_{i-2}} \right) \cdots \left( \frac{k_0}{s + k_0} \right) N_0(0). \quad (5.19)$$

Это и есть общее решение вспомогательной задачи. Теперь вернемся к первоначальной задаче:

$$N_i(t) = k_{i-1}k_{i-2} \dots k_0 N_0(0) \operatorname{Tr} \frac{1}{(s+k_i)(s+k_{i-1}) \dots (s+k_0)}, \quad (5.20)$$

где символом  $\operatorname{Tr}$  обозначено обратное преобразование Лапласа. Найдя его, окончательно получим

$$N_i(t) = N_0(0) k_0 k_1 k_2 \dots k_{i-1} \left[ \sum_{l=0}^{l=i} \frac{\exp(k_l t)}{\prod_{\substack{j=0 \\ (j \neq l)}}^i (k_j - k_l)} \right]. \quad (5.21)$$

Легко удостовериться, что решения для  $i = 0, 1, 2$  вполне идентичны тем, которые получаются при непосредственном решении уравнения (5.15). Однако для более высоких значений  $i$  прямой метод становится практически неосуществимым и не может привести к общему решению поставленной задачи.

Особый интерес представляет вид этого решения для  $k_i t \ll 1$ . Рассмотрим, например, случай, когда  $i = 1$  и  $2$ :

$$N_1(t) = N_0(0) k_0 \left[ \frac{\exp(-k_0 t) - \exp(k_1 t)}{k_1 - k_0} \right], \quad (5.22)$$

$$N_2(t) = N_0(0) k_0 k_1 \left[ \frac{\exp(-k_0 t)}{(k_1 - k_0)(k_2 - k_0)} + \frac{\exp(-k_1 t)}{(k_2 - k_1)(k_0 - k_1)} + \frac{\exp(-k_2 t)}{(k_0 - k_2)(k_1 - k_2)} \right]. \quad (5.23)$$

При условии  $k_i t \ll 1$  решения упрощаются:

$$N_1(t) = N_0(0) k_0 t = K_1 t, \quad (5.24)$$

$$N_2(t) = \frac{N_0(0) k_0 k_1 t^2}{2!} = K_2 t^2. \quad (5.25)$$

Вид этих решений подсказывает формулировку *степенного закона* зародышеобразования:

если образование растущего зародыша происходит путем последовательного присоединения  $p$  молекул (или атомов) продукта реакции и если константы скоростей таковы, что  $k_i t \ll 1$ , то число растущих зародышей к моменту времени  $t$  пропорционально  $t^p$ :

$$N_i(t) = \frac{k_{i-1}k_{i-2} \dots k_0 N_0(0) t^i}{i!} = K_i t^i. \quad (5.26)$$

Авторы работы [13] показали, что степенной закон выполняется и в случае, когда константы скоростей  $k_i$  все различны вплоть до



$i = r$ , а также когда они равны между собой и равны значению  $k$  для всех  $i \geq r + 1$ . При  $kt, k_it \ll 1$  они получили

$$N_i(t) = \frac{k^{i-r-1} k_r k_{r-1} \dots k_0 N_0(0) t^i}{(i-r-1)! (r+1)!} = K_i t^i. \quad (5.27)$$

Следует учитывать, что константа  $K_i$  имеет разный смысл в зависимости от того, являются ли все  $k_i$  различными [соотношение (5.26)] или же равными  $k$  для  $i > r$  [соотношение (5.27)]. Как частный случай Аллнат и Джейкобс получили также результаты теории Багдасарьяна [12] при наличии условий (5.14).

При  $i < p$  на основе уравнения (5.19) можно получить

$$N_i(t) = N_0(0) \frac{(k_0 t)^i}{i!} \exp(-k_0 t). \quad (5.28)$$

При  $i \geq p$  полное число растущих зародышей в момент времени  $t$  равно

$$N(t) = \sum_{i=p}^{\infty} N_i(t).$$

Дальнейшие преобразования приводят к выражению

$$N(t) = N_0(0) \left[ 1 - \exp(-k_0 t) \sum_{j=0}^{p-1} \frac{(k_0 t)^j}{j!} \right]. \quad (5.29)$$

Теория Багдасарьяна была создана для объяснения фотографического процесса. Согласно этой теории, зародыши начинают расти лишь с того момента, когда число атомов продукта в них достигает величины  $p$ , и при этом с константой скорости  $k$ , отличающейся от  $k_0$ . Все зародыши, для которых  $i \geq p$ , увеличиваются в размерах, если зерна эмульсии поместить в проявитель.

Обобщение этой теории, опирающееся на ту же основную идею многостадийного зародышеобразования, предложено Аллнатом и Джейкобсом главным образом для интерпретации скорости зародышеобразования в реакциях термического разложения твердых веществ.

Как только зародыши достигают размера, характеризуемого  $p$  атомами, они превращаются в стабильные растущие зародыши. После этого не нужны никакие другие предположения относительно  $k_i$ , кроме  $i \geq p$ , поскольку  $k_i$  автоматически определяется скоростью роста зародышей; например, постоянной скорости роста отвечает зависимость  $k_i \sim i^{2/3}$ .

Законы зародышеобразования сведены в табл. 5.1. В ней представлены зависимости от времени числа растущих зародышей  $N_r(t)$ , содержащих  $r$  атомов продукта.

Таблица 5.1

## 1. Зародышеобразование в одну стадию:

- а) случайное зародышеобразование при наличии  $N_0$  потенциальных центров:  $N_1 = N_0 [1 - \exp(-k_0 t)]$   
 б) мгновенное зародышеобразование:  $N_1 = N_0$   
 в) „медленное“ зародышеобразование ( $k_0 t \ll 1$ ):  $N_1 = N_0 k_0 t$

## 2. Многостадийное зародышеобразование:

- а)  $k_r t \ll 1$ :  $N_r = N_0 K_r t^r$   
 б)  $k_r t \gtrsim 1$ : сложные формулы (5.21)–(5.23)  
 в)  $k_r t \gtrsim 1$ , но  $k_i = k_0$  для  $0 \leq i \leq r$ :  $N_r = N_0 \frac{(k_0 t)^r}{r!} \exp(-k_0 t)$

Реакции, в которых можно непосредственно проследить во времени процесс образования критических зародышей, весьма немногочисленны. Гораздо чаще законы зародышеобразования получают из анализа валовой кинетики, а не из прямых наблюдений.

Наиболее известные исключения из этого правила приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Термическое разложение	Закон образования
BaN <sub>3</sub> [14]	$N_r \sim t^3$
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O [15]	$N_r \sim t^2$
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O [16]	$N_r \sim t$
Хромовые квасцы [17]	$N_r \sim t$

В случае термической дегидратации пентагидрата сульфата меди или хромовых квасцов линейный закон зародышеобразования ( $N = N_0 k_0 t$ ) выполняется только в начальный период реакции. Затем  $N$  растет со временем быстрее, чем это предсказывает даже экспоненциальный закон.

Для определенности предположим, что потенциальными центрами зародышеобразования являются дислокации с плотностью  $N_0 = 10^9$  см<sup>-3</sup>. Пусть также  $E_A = 30\,000$  кал/моль и  $T = 500$  К. При  $kT/h \simeq 10^{13}$  с<sup>-1</sup> значение  $k_0 = 10^{13} \exp[-30\,000/(2 \times 500)] = 1$  и, следовательно,  $N/N_0 = t$ . Если бы скорость образования зародышей оставалась постоянной, то все центры были бы активированы за 1 с. Но если  $E_A = 40\,000$  кал/моль, то  $k_0 \simeq 10^{-4}$ , и теперь за 1 с будет активирован только один потенциальный центр на каждые 10 000. Этот пример показывает, насколько значительно влияние величины энергии активности на скорость зародышеобразования,

## 2. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ЗАРОДЫШЕЙ

Хотя общий вид кривых  $\alpha(t)$  для случая нулевой начальной скорости (гл. 3) может показаться сильно изменяющимся от одной реакции к другой, все они, согласно Джейкобсу [18], являются частными случаями так называемой обобщенной кинетической кривой, примеры которой можно иногда встретить в реакциях термического разложения (рис. 64).

Эта обобщенная кривая имеет следующие особенности:

1. Начальный период (I), относящийся к значениям степеней превращения  $0,01 < \alpha < 0,05$ . Изменения на этом участке кривой

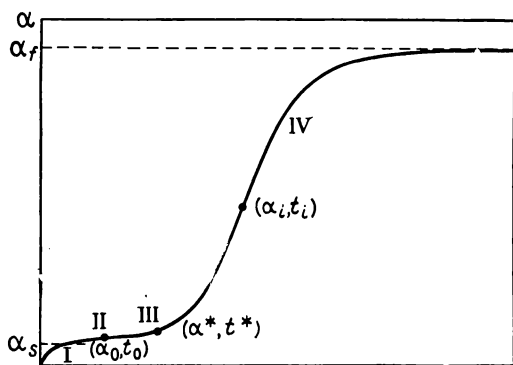


Рис. 64. Общая форма кривой термического разложения [18].

могут быть обусловлены либо десорбцией газа, либо термическим разложением нескольких атомных слоев, прилегающих к поверхности твердого реагента.

2. Участок II — период индукции, в течение которого протекающие реакции весьма ограничены. Но после достижения критического времени  $t_0$  скорость реакции быстро возрастает в период ускорения (III), чтобы достичь своего максимального значения в точке перегиба  $(\alpha_i, t_i)$ .

3. Период спада (IV), начинающийся при  $t > t_i$ , характеризуется быстрым уменьшением скорости реакции, стремящейся к нулю в конце реакции. На этой стадии прореагировавшая часть  $\alpha_f$  может отвечать (или нет) полному превращению исходного твердого реагента.

Рассмотренные выше феноменологические аспекты эволюции в системе газ — твердое тело можно формально объяснить исходя из наложения процессов образования и роста зародышей. Теория основывается главным образом на предположении о локализации химической реакции на поверхности раздела между исходной твер-

дой фазой и продуктом реакции. Если удельная скорость реакции (на единицу площади поверхности) при постоянных температуре и давлении постоянна, то полная скорость превращения определяется эффективной геометрической величиной реакционной поверхности раздела (гл. 4).

Обобщая рассмотрение, проведенное на стр. 149 для случая сферических зерен, Барре [19, 20] предложил связать удельную скорость реакции со скоростью роста  $G_r$  трехмерных зародышей.

Пусть  $q = i/N_A$  — число грамм-атомов, содержащихся в момент  $t$  в зародыше, появившемся в момент  $t_0$ . Объем этого зародыша равен  $U$ . Если через  $V_M$  обозначить молярный объем твердого продукта, то

$$q = \frac{U}{V_M}.$$

Скорость роста зародыша определяется как произведение удельной (на единицу площади поверхности) скорости реакции  $\tilde{v}$  и площади поверхности раздела между зародышем и твердым реагентом. Примем, что эта площадь  $A$  пропорциональна внешней поверхности зародыша:  $A = \zeta S$ . Тогда

$$\frac{dq}{dt} = \zeta S \tilde{v}. \quad (5.30)$$

С другой стороны,

$$\frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dr} \frac{dr}{dt} = \frac{1}{V_M} \frac{dU}{dr} \frac{dr}{dt},$$

где  $\frac{dr}{dt}$  — радиальная скорость роста  $G_r$  зародыша. Если объем зародыша  $U = Z[r(t_0, t)]^3$ , где фактор формы  $Z$  не слишком отличается от сферического, то  $\frac{dU}{dr} \simeq S$  и, следовательно,

$$\frac{dq}{dt} \simeq \frac{1}{V_M} S G_r. \quad (5.31)$$

Исключая  $dq/dt$  из соотношений (5.30) и (5.31), получим

$$G_r \simeq \zeta V_M \tilde{v}. \quad (5.32)$$

Теоретически возможно объяснить уравнение полной скорости реакции как функцию интенсивных переменных ( $T, P_j \dots$ ) и степени превращения  $\alpha$ , если известна зависимость удельной скорости  $\tilde{v}(T, P_j \dots)$  от температуры и давления и если эта скорость относится к определяющей элементарной стадии. Однако для этого необходимо ввести в рассмотрение, в рамках морфологических моделей, отвечающих различным экспериментальным случаям, величины, выражающие скорость образования и скорость роста зародышей.

Принцип рассмотрения очень прост. Пусть  $U(t_0, t) = Z[r(t_0, t)]^\lambda$  — объем зародыша, появившегося в момент времени  $t_0, t$  — время наблюдения и  $\lambda = 1, 2$  или  $3$  в зависимости от того, является ли зародыш линейным, плоским или трехмерным. Радиальная скорость роста  $f(\tau)$  определяется уравнением

$$r(t_0, t) = \int_{t_0}^t f(\tau) d\tau. \quad (5.33)$$

Полный объем  $V(t)$  всех зародышей вычисляется с учетом того, что число зародышей, появившихся в промежутке времени от  $t_0$  до  $t_0 + dt_0$ , равно

$$dN = \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0,$$

где  $dN/dt$  определяется законом зародышеобразования:

$$V(t) = \int_0^t U(t_0, t) \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0. \quad (5.34)$$

Если  $A_3$  — твердый продукт стехиометрической реакции (1.64), то с учетом уравнения (4.37) можно показать, что

$$\alpha = \frac{|v_l|}{n_l^0 v_3 V_{M_3}} \int_0^t Z \left[ \int_0^t f(\tau) d\tau \right]^\lambda \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0. \quad (5.35)$$

При постоянных  $T$  и  $P_j \dots$  радиальная скорость роста также постоянна ( $G_r = \xi V_{M_3} \tilde{v}$ ), и поэтому

$$\alpha = \frac{|v_l|}{n_l^0 v_3 V_{M_3}} \int_0^t Z [\xi V_{M_3} \tilde{v} (t - t_0)]^\lambda \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0. \quad (5.36)$$

Соотношение (5.35) легко распространяется на тот случай, когда рост зародыша определяется тремя различными скоростями  $G_1, G_2, G_3$  в трех кристаллографических направлениях (не обязательно перпендикулярных друг другу):

$$\alpha = \frac{V(t)}{V(\infty)} = \frac{Z}{V(\infty)} \int_0^t \int_{t_0}^t G_1(x') dx' \int_{t_0}^t G_2(y') dy' \int_{t_0}^t G_3(z') dz' \left( \frac{dN}{dt} \right)_{t=t_0} dt_0. \quad (5.37)$$

Здесь  $Z$  — фактор формы,  $G_i(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta l_i}{\Delta t} \right)$  и  $G_i(x')$  — скорость роста в направлении  $x$  в момент времени  $t = x$ .

Выражения такого типа удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными лишь до небольших значений степени

превращения ( $\alpha < 0,2-0,5$  при степенном законе зародышеобразования,  $\alpha < 0,5$  при экспоненциальном законе). При более высоких значениях, степени превращения наблюдается уменьшение скорости реакции по сравнению с вычисляемой по уравнениям (5.35) или (5.37). Каковы причины этих расхождений?

Очевидно, что некоторые из  $N_0$  центров зародышеобразования никогда не превратятся в растущие зародыши в результате их поглощения другими зародышами. Это так называемые «зародыши-призраки». Кроме того, растущие зародыши в конце концов начнут пересекаться друг с другом. Часть объема продукта реакции, принадлежащая одновременно нескольким зародышам, должна быть учтена только один раз. Явление перекрывания зародышей лежит в основе объяснения периода спада скорости топохимической реакции.

#### А. Случайное зародышеобразование в объеме твердого реагента

Предыдущее рассмотрение применимо и в том случае, когда процесс зародышеобразования не является чисто поверхностным. Однако при этом необходимо учитывать влияние замедляющих факторов на функцию  $\alpha(t)$ , что и было сделано в теориях Авраами [21] и Ерофеева [22].

Назовем  $\alpha_f$  фиктивной степенью превращения, вычисляемой с помощью выражений (5.36) и (5.37) без учета поглощения потенциальных центров и перекрывания зародышей;  $\alpha$ , как обычно, истинная степень превращения вещества.

Поскольку предполагается, что зародыши возникают в объеме по закону случая, подразумевая под этим, что топохимически эквивалентные элементы твердого реагента имеют одинаковую вероятность прореагировать, можно записать, что в интервале времени  $dt$

$$d\alpha = d\alpha_f (1 - \alpha). \quad (5.38)$$

Это самое простое выражение, удовлетворяющее граничным условиям:

$$\text{при } \alpha = 0 \quad \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_f}{dt},$$

так как в начале реакции зародышей слишком мало, чтобы их перекрывание или поглощение потенциальных центров играло существенную роль,

$$\text{при } \alpha = 1 \quad \frac{d\alpha}{dt} = 0, \text{ но } \frac{d\alpha_f}{dt} \text{ имеет конечное значение.}$$

Интегрирование (5.38) приводит к соотношению, связывающему истинную и фиктивную степени превращения:

$$-\lg(1 - \alpha) = \alpha_f. \quad (5.39)$$

**Уравнение Аврами.** Аврами исходил из гипотезы, согласно которой превращение потенциального центра в растущий зародыш происходит в одну стадию. Основываясь на экспоненциальном законе зародышеобразования и принимая скорость роста зародышей постоянной, с учетом уравнения (5.39) можно показать, что

$$-\lg(1 - \alpha) = \frac{Z}{V(\infty)} \int_0^t G_1 G_2 G_3 (t - t_0)^3 k_0 N_0 \exp(-k_0 t) dt_0. \quad (5.40)$$

Интегрирование этого выражения непосредственно приводит к уравнению Аврами:

$$-\lg(1 - \alpha) = \frac{6ZG_1 G_2 G_3 N_0}{V(\infty) k_0^3} \left[ \exp(-k_0 t) - 1 + k_0 t - \frac{(k_0 t)^2}{2!} + \frac{(k_0 t)^3}{3!} \right]. \quad (5.41)$$

В самом начале периода ускорения (III на рис. 64), т. е. когда  $\alpha \ll 1$ , и при условии  $k_0 t \ll 1$

$$-\lg(1 - \alpha) \simeq \alpha = (kt)^4. \quad (5.42)$$

Наоборот, в периоде спада скорости (IV на рис. 64), когда  $k_0 t \gg 1$ ,

$$-\lg(1 - \alpha) = (kt)^3. \quad (5.43)$$

**Уравнение Ерофеева.** Ерофеев получил выражение для  $\alpha$  в предположении многостадийного зародышеобразования. Если в выражении для числа зародышей (табл. 5.1) положить  $k_r t \ll 1$ , то скорость зародышеобразования запишется в виде

$$\frac{dN_r}{dt} = r N_0 K_r t^{r-1}.$$

Соответственно

$$-\lg(1 - \alpha) = \frac{Z}{V(\infty)} \int_0^t G_1 G_2 G_3 (t - t_0)^3 r K_r N_0 t_0^{r-1} dt_0 \quad (5.44)$$

или после интегрирования

$$-\lg(1 - \alpha) = \frac{6ZG_1 G_2 G_3 K_r N_0}{(r+1)(r+2)(r+3)V(\infty)} t^{r+3}. \quad (5.45)$$

Обозначая через  $n$  величину  $r+3$ , окончательно получим уравнение Ерофеева:

$$-\lg(1 - \alpha) = (kt)^n. \quad (5.46)$$

При малых  $\alpha$ , когда  $\alpha \simeq \alpha_f$ , период ускорения описывается простой степенной функцией. Константа скорости реакции  $k$  опре-

деляется из экспериментальных данных по зависимости  $[-\lg(1 - \alpha)]^{1/n}$  от времени.

Уравнение Ерофеева очень удобно для применения. Оно справедливо и в том случае, когда скорость роста в одном кристаллографическом направлении много меньше (или много больше) скорости роста в двух других направлениях. Например, если  $G_3, G_2 \ll G_1$ , то рост в направлении 1 будет преобладать и при  $n = r + 1$

$$k^n = \frac{ZG_1d_2d_3K_rN_0}{(r+1)V(\infty)}. \quad (5.47)$$

Размеры  $d_2$  и  $d_3$  остаются практически постоянными.

При отсутствии прямых наблюдений за ростом отдельных зародышей появляется неоднозначность в интерпретации показателя  $n$ , который является суммой двух членов:  $r$  — число атомов продукта реакции, требующихся для образования активного зародыша, и  $\lambda$  — число направлений, в которых наблюдается эффективный рост зародышей.

Исходя из уравнения Ерофеева, легко получить предельные случаи уравнения Аврами: при  $k_0t \ll 1$  и зародышеобразовании в одну стадию ( $r = 1$ ), если  $\lambda = 3$ , получается выражение типа (5.42) с  $(kt)^4$ ; для периода спада, когда  $k_0t \gg 1$  и число зародышей фиксировано ( $r = 0$ ), получается выражение типа (5.43) с  $(kt)^3$ .

Таким образом, уравнение Ерофеева представляет интерес с точки зрения применимости при любых значениях  $n$  от 1 до  $r + 3$ . Но когда величина  $k_0t$  близка к единице, предпочтительнее использовать уравнение Аврами.

**Обобщение уравнений Аврами и Ерофеева в теории Аллната и Джейкобса.** Закон зародышеобразования, использованный Ерофеевым в его теории, является приближенным. Он получается как частный случай при  $k_it \ll 1$  из обобщенного закона (5.28) многостадийного зародышеобразования, найденного Аллнатом и Джейкобсом [13]. Введение обобщенного закона в интеграл  $-\lg(1 - \alpha)$  приводит к обобщенному уравнению Аврами, которое при малых  $t$  переходит в уравнение Ерофеева.

Действительно, если предположить, что образование зародышей происходит в несколько стадий с константами  $k_0, k_1 \dots k_p$ , так что зародыши, содержащие  $p$  атомов продукта, растут далее самопроизвольно, то скорость зародышеобразования можно выразить в виде

$$\frac{dN_p(t)}{dt} = k_{p-1}N_{p-1}(t) = N_0(0) \sum_{i=0}^{p-1} B_{p,i} \exp(-k_it). \quad (5.48)$$



Это уравнение легко получить из соотношения (5.21), если принять, что  $i = p - 1$  и

$$B_{p, i} = k_i \prod_{\substack{j=0 \\ (j \neq i)}}^{p-1} \frac{k_j}{k_j - k_i}. \quad (5.49)$$

Считая радиальную скорость роста постоянной, интегрированием классического выражения

$$-\lg(1 - \alpha) = \frac{Z}{V(\infty)} \int_0^t [G(t - t_0)]^3 \left[ \frac{dN_p(t)}{dt} \right]_{t=t_0} dt_0 \quad (5.50)$$

получим следующее выражение для степени превращения:

$$\begin{aligned} -\lg(1 - \alpha) = & \frac{6Z}{V(\infty)} N_0(0) G^3 \sum_{i=0}^{p-1} k_i^{-4} B_{p, i} \times \\ & \times \left[ \exp(-k_i t) - 1 + k_i t - \frac{(k_i t)^2}{2!} + \frac{(k_i t)^3}{3!} \right]. \end{aligned} \quad (5.51)$$

Выражение в квадратных скобках имеет тот же вид, что и в уравнении Аврами (5.41), откуда и происходит название «обобщенное уравнение Аврами». При малых временах ( $t \rightarrow 0$ ) уравнение упрощается:

$$-\lg(1 - \alpha) = \frac{6Z}{V(\infty)} N_0(0) G^3 \sum_{i=0}^{p-1} B_{p, i} \frac{t^4}{4!} + 0(t^5). \quad (5.52)$$

Распишем подробнее член суммы с  $\exp(-k_i t)$  в выражении (5.48) для  $k_{p-1} N_{p-1}$ :

$$\begin{aligned} k_{p-1} N_{p-1} &= N_0(0) \sum_{i=0}^{p-1} B_{p, i} \exp(-k_i t) = \\ &= N_0(0) \left\{ \sum_{i=0}^{p-1} B_{p, i} + \left[ \sum_{i=0}^{p-1} B_{p, i} (-k_i) \right] t + \left[ \sum_{i=0}^{p-1} B_{p, i} \left( \frac{k_i^2}{2!} \right) \right] t^2 + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (5.53)$$

Когда  $t \rightarrow 0$ ,  $N_i$  ведет себя как  $t^i$  и первые  $p - 1$  коэффициентов вида (5.26) в выражении (5.53) превращаются в нуль. В результате получим

$$-\lg(1 - \alpha) = \frac{6Z}{V(\infty)} N_0(0) G^3 \sum_{i=0}^{p-1} B_{p, i} \frac{(-k_i t)^{p+3}}{(p+3)!} \frac{1}{k_i} \quad (k_i t \ll 1). \quad (5.54)$$

Таким образом,  $-\lg(1 - \alpha)$  изменяется как  $t^{p+3}$ , если  $k_1 t \ll 1$ , что полностью совпадает с выводами теории Ерофеева [уравнение (5.45)].

В общем уравнение (5.54) в принципе можно было бы ввести зависимость скорости от интенсивных переменных  $T, P_j \dots$ . Для этого надо выразить  $G$  в виде функции удельной скорости реакции на поверхности раздела [19], которая сама, как правило, может быть разбита на элементарные стадии (стр. 191). Для полной ясности необходимо, очевидно, иметь зависимость от  $T, P_j \dots$  всех констант  $k_i$ , фигурирующих в выражении (5.26) для скорости многостадийного процесса зародышеобразования. Последнее предполагает, что реакционная поверхность раздела доступна для газа даже в том случае, когда образование зародышей происходит в объеме и, следовательно, диффузия не лимитирует протекание реакции.

## Б. Экспоненциальный период ускорения

Зависимости типа  $t^n$  наблюдаются для начальных участков ( $\alpha < 0,2$ ) кинетических кривых в экзотермических реакциях разложения многих твердых веществ, подтверждая этим изложенную выше теорию.

Однако очень высокие и плохо воспроизводимые значения показателя  $n$ , встречающиеся в некоторых случаях (при распаде фульмината ртути  $n = 11 - 23$ ), привели к возникновению концепции *зародышеобразования по разветвленному цепному механизму* [23], по которой существующие зародыши в процессе роста инициируют появление новых. Этот механизм может проявляться в различных формах:

Образование микроагломератов первичных зародышей, каждый из которых превращается в растущий после «заражения» от соседнего растущего зародыша [24].

Развитие реакции по границам блоков кристаллической структуры (линейные зародыши).

Возникновение структурных напряжений, приводящих к увеличению плотности дислокаций и даже к растрескиванию исходной твердой матрицы, что в значительной мере облегчает появление зародышей.

Интенсивная диффузия атомов продукта в глубь реагента, опережающая продвижение реакционной поверхности раздела.

Точная форма закона зародышеобразования не имеет в данном случае большого значения, и без существенной ошибки в дальнейших расчетах можно использовать линейный закон (зародышеобразование с постоянной скоростью). Индуцирование новых зародышей будем характеризовать константой ветвления  $k_1$ , не зависящей от  $\alpha$  и определяемой как число новых зародышей, которое

может инициировать зародыш-предшественник в процессе своего роста. При этих предположениях скорость зародышеобразования запишется в виде

$$\frac{dN}{dt} = k_0 N_0 + k_1 N. \quad (5.55)$$

После интегрирования получим

$$N = \frac{k_0 N_0}{k_1} \exp(k_1 t) - 1. \quad (5.56)$$

Подстановка уравнения (5.56) в уравнение (5.55) приводит к явному выражению для скорости зародышеобразования:

$$\frac{dN}{dt} = k_0 N_0 \exp(k_1 t). \quad (5.57)$$

В расчетах Гарнера и Хейлза [23] объем продукта  $V(t)$  заменяется на полную длину всех зародышей  $L(t)$ , которые предполагаются нитевидными ( $\lambda = 1$ ) и растущими с постоянной скоростью:

$$L(t) = \int_0^t G(t - t_0) k_0 N_0 \exp(k_1 t_0) dt_0. \quad (5.58)$$

Отсюда легко получить экспоненциальную зависимость степени превращения от времени:

$$\alpha = \frac{L(t)}{L(\infty)} = C \exp(k_1 t). \quad (5.59)$$

Многие вещества, например оксалат серебра или фульминат ртути, разлагаются по этому уравнению в начальный период реакции.

Чтобы объяснить существование периода спада в этих и подобных им реакциях, Праут и Томпкинс [25] предположили, что цепи, встречаясь в объеме реагента друг с другом, рвутся и поэтому прекращается их дальнейший рост. Учесть такой эффект можно путем введения константы обрыва  $k_2$ , зависящей от  $\alpha$  и выражающей частоту обрыва цепей. Как будет показано ниже,  $k_2$  в  $\alpha/\alpha_i$  раз отличается от  $k_1$  [ $\alpha_i$  — значение степени превращения в точке перегиба экспериментальной кривой  $\alpha(t)$ ]. Это позволяет использовать одну и ту же константу  $k_1$  как для периода ускорения, так и для периода спада, хотя иногда константы скорости этих участков кинетических кривых различаются [26].

Выражение (5.55) для скорости зародышеобразования с учетом скорости обрыва цепей преобразуется к виду

$$\frac{dN}{dt} = k_0 N_0 + (k_1 - k_2) N. \quad (5.60)$$

Обычно второй член этого выражения значительно превосходит первый, и поэтому можно записать

$$\frac{dN}{dt} = (k_1 - k_2) N. \quad (5.61)$$

Поскольку общая теория, позволяющая получить зависимость  $k_2$  от  $\alpha$ , отсутствует, Праут и Томпкинс провели полужемпирическое рассмотрение, основанное на особенностях экспериментальной сигмоидной кривой (рис. 65) и на следующих предположениях:

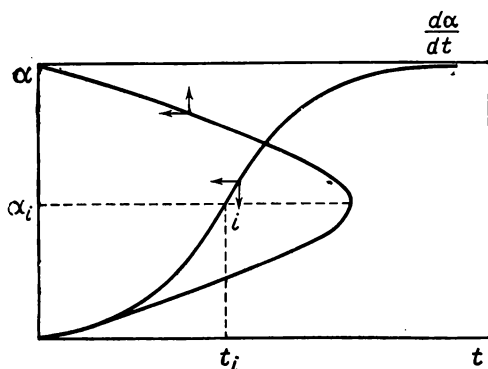


Рис. 65. Кинетические кривые, характеризующие уравнение Праута — Томпкинса, Точка перегиба  $t$  (скорость  $\frac{d\alpha}{dt}$  максимальна) расположена при  $\alpha=0,5$ .

1. Как и в теории Гарнера и Хейлза, константа  $k_1$  считается независимой от  $\alpha$ , что вполне приемлемо при рассмотрении модели микроскоплений первичных зародышей, но менее очевидно в тех случаях, когда процесс ветвления обусловлен структурными напряжениями или растрескиванием.

2. В самом начале реакции, когда число зародышей мало, вероятность встречи цепей считается пренебрежимо малой, т. е.  $k_2 \rightarrow 0$  при  $\alpha \rightarrow 0$  (условие 1).

3. Полная скорость реакции пропорциональна числу зародышей, существующих в рассматриваемый момент времени  $t$ :

$$n_t^0 = \frac{d\alpha}{dt} = k' N. \quad (5.62)$$

4. Точка перегиба экспериментальной сигмоидной кривой соответствует значению  $\alpha_i = 1/2$ . Наиболее распространенным примером реакции, отвечающей этому требованию, является термическое разложение перманганата калия  $\text{KMnO}_4$ . Именно для объяснения особенностей кинетики этой реакции Праут и Томпкинс создали свою теорию. Симметрия кривой разложения  $\alpha(t)$  означает

существование периода скрытого разложения, приводящего к формированию первичных зародышей уже в индукционном периоде.

В точке перегиба  $i$  (рис. 65) скорость  $d\alpha/dt$  имеет максимум, т. е.

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2}\right)_{t=t_i} = 0.$$

Из соотношения пропорциональности между  $d\alpha/dt$  и  $N$  следует также, что

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{t=t_i} = 0,$$

откуда  $k_2 = k_1$  при  $\alpha = \alpha_i$  (условие 2).

Чтобы удовлетворить одновременно условиям 1 и 2, достаточно положить

$$k_2 = k_1 \frac{\alpha}{\alpha_i}. \quad (5.63)$$

Исключая из уравнений (5.61) и (5.62) время и  $k_2$ , находим

$$\frac{1}{n_i^0} \frac{dN}{d\alpha} = \frac{k_1}{k'} \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_i}\right). \quad (5.64)$$

Интегрирование этого выражения дает зависимость  $N(\alpha)$ , которую достаточно подставить в уравнение (5.62), чтобы получить уравнение для полной скорости реакции:

$$n_i^0 \frac{d\alpha}{dt} = k_1 \alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2\alpha_i}\right). \quad (5.65)$$

Интегрирование выражения (5.65) в пределах от  $(\alpha^0, t^0)$  до  $(\alpha, t)$  приводит к уравнению Праута — Томпкинса, которое при  $\alpha_i = 1/2$  имеет вид

$$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha} - \lg \frac{\alpha^0}{1-\alpha^0} = \frac{k_1}{n_i^0} (t - t_0). \quad (5.66)$$

Это уравнение удовлетворительно описывает термическое разложение многих солей, в особенности перманганатов, мелкокристаллического фульмината ртути, свежеприготовленного оксалата свинца, формиата никеля в области  $0,1 < \alpha < 0,9$ . Оно применимо также к некоторым другим типам реакций, в частности для описания сульфидирования сероводородом хлоридов никеля, кобальта, меди и т. д.

Однако это уравнение следует рассматривать как приближенное, если хотя бы некоторые из сформулированных выше предположений не реализуются. Кроме того, необходимо заметить, что идея разветвленного цепного механизма зародышеобразования вовсе не обязательна для получения зависимости  $\alpha(t)$  вида (5.66).

Действительно, любая модель автокаталитической реакции приводит к уравнению

$$n_i^0 \frac{d\alpha}{dt} = k\alpha, \quad (5.67)$$

которое после интегрирования переходит в экспоненциальный закон. Основываясь на идеях, развитых в гл. 4, можно интерпретировать уравнение (5.67), переписанное в несколько иной форме:

$$\frac{n_i^0}{\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = k, \quad (5.68)$$

как соотношение, в котором  $\alpha$  является величиной, пропорциональной протяженности реакционного пространства  $A_f$ . Речь идет о фиктивной протяженности, не учитывающей, например, того факта, что некоторые зародыши, «заражая» потенциальные центры, сами такую способность давно потеряли.

Следовательно, к этой идеализированной реакционной области можно применить рассмотрение, проведенное выше в отношении удельной скорости гомогенной реакции (стр. 154):

фиктивная удельная скорость  $\tilde{v}$  реакции равна отношению полной скорости к величине эффективной протяженности реакционной зоны, т. е. той части реакционной зоны, которая не оказалась выключенной из реакции вследствие накопления в ней продукта реакции.

Таким образом, уравнение (5.68) должно быть заменено на другое:

$$\frac{n_i^0}{\alpha(1-\alpha)} \frac{d\alpha}{dt} = k, \quad (5.69)$$

откуда после интегрирования сразу получается уравнение Праута — Томпкинса с  $\alpha_i = 1/2$ .

Отметим, что эти рассуждения вполне аналогичны рассуждениям Аврами, которые приводят к соотношению (5.38):

$$d\alpha = d\alpha_f(1 - \alpha),$$

и имеют более общее значение.

Если через  $A_f$  обозначить фиктивную протяженность реакционной зоны, а через  $A_e$  — истинное значение этой величины, то фиктивную степень превращения можно определить как

$$\frac{n_i^0}{A_f} \frac{d\alpha_f}{dt} = \tilde{v}. \quad (5.70)$$

Соответственно для истинной степени превращения  $\alpha$  можно записать

$$\frac{n_i^0}{A_e} \frac{d\alpha}{dt} = \tilde{v}. \quad (5.71)$$

Сравнивая оба эти выражения, приходим к соотношению (5.38), если принять, что  $A_e = A_f(1 - \alpha)$ .

Многие авторы пытались создать более совершенные модели реакций, чем та, которая заложена в уравнении Праута — Томкинса. Можно процитировать, например, работу Бонда [26], в которой теория Праута и Томпкинса обобщена на случай произвольных значений  $\alpha_i$ . Сами Праут и Томпкинс усложняли теорию, вводя константу ветвления, уменьшающуюся обратно пропорционально времени [27]. Следует упомянуть работы Хилла [28] и Хасимото [29—31], в которых модель ветвления базируется в основном на диспергировании твердого реагента, а также работы Дельмона [32, 33], который разработал цепные модели развития не только нитевидных, но и плоских или цилиндрических зародышей. Эти попытки представляют большой интерес, и их детальное изложение можно найти в монографии Дельмона [32].

## **В. Зародышеобразование на поверхности твердого реагента**

Теория, известная как «теория Мампеля», касается в основном образования и роста зародышей в системах, образованных либо из сферических микрокристаллов, либо из пластинок, в которых только одна плоская поверхность является местом инициирования зародышей. Модель ограничена зародышеобразованием лишь на внешней поверхности твердого реагента. Заслуга теории Мампеля в том, что она учитывает поглощение потенциальных центров и перекрывание зародышей. Кроме того, в ней впервые очень четко было показано влияние размеров частиц образца на форму кинетических кривых.

Основы этой теории впервые изложены в работе Джонсона и Меля [34], однако Мампель в своей публикации [35] привел полное изложение всех расчетов, поэтому теория и носит его имя.

### *а. Плоская модель*

Принципы расчета легче понять на плоской модели. Переход к сферической модели усложнен лишь в части геометрических расчетов.

Очень важно сформулировать гипотезу, положенную в основу всех рассуждений, согласно которой зародыши возникают с равной вероятностью на потенциальных центрах, расположенных произвольно по всей *внешней поверхности* исходного твердого образца со средней плотностью  $N_0$  на единицу площади. Обозначим через  $N$  среднее число зародышей на единицу площади поверхности в момент времени  $t$ .

В плоской модели скорость зародышеобразования на единицу площади поверхности образца в момент времени  $t$  пропорциональна числу потенциальных центров, оставшихся на части  $(1 - x)$  поверхности, незатронутой реакцией ( $x$  — часть поверхности, покрытая растущими зародышами к моменту  $t$ ):

$$\frac{dN}{dt} = k_0 N_0 (1 - x). \quad (5.72)$$

Радиус дисков-зародышей предполагается пропорциональным времени, прошедшему с момента возникновения  $t_0$  соответствующего зародыша:

$$r = G(t - t_0). \quad (5.73)$$

Если пренебречь перекрыванием зародышей, учитывая, однако, поглощение потенциальных центров с помощью соотношения (5.72), то степень превращения  $x$  можно записать в виде интеграла

$$x = \int_0^t \pi G^2 (t - t_0)^2 k_0 N_0 (1 - x)_{t=t_0} dt_0. \quad (5.74)$$

Рассчитанная таким образом степень превращения будет завышена, поскольку перекрывающиеся части зародышей учтены в уравнении (5.74) по несколько раз. Что же касается поглощения потенциальных центров, выражение (5.72) вполне отвечает реальной ситуации, так как позволяет избавиться от зародышей-призраков (так называются зародыши, которые могли бы появиться в местах поверхности, занятых другими зародышами, если бы потенциальные центры не поглощались).

Оригинальность метода Мампеля состоит в том, что он вычисляет не долю прореагировавшей поверхности, как обычно, а долю поверхности, оставшейся незатронутой реакцией к моменту времени  $t$ , отождествляя эту долю с вероятностью непокрытия произвольно выбранной точки на поверхности «брошенными наугад» дисками, изображающими зародыши. Доля непрореагировавшей поверхности  $(1 - x)$  при этом не изменится, если число брошенных зародышей велико, и конечный результат совершенно не зависит от возможной многократности перекрываний.

Отправной точкой рассмотрения служит замена классической плоской картины (рис. 66, а), представляющей реагирующую поверхность в момент времени  $t$ , некой моделью, в которой диски с размерами реальных зародышей брошены на поверхность совершенно случайно, так что центр каждого диска может оказаться в любой точке поверхности.

Получаемая таким способом картина (рис. 66, б) отличается от первоначальной лишь в одном: при случайном бросании не исклю-



чена вероятность того, что часть дисков меньших размеров целиком попадет внутрь дисков больших размеров, тогда как в реальной картине это исключено. Следовательно, модель всегда будет приводить к заниженному значению степени превращения поверхности. Чтобы скомпенсировать потерю части дисков при их случайном бросании на поверхность и согласовать обе схемы на рис. 66, нужно разбросать по поверхности дополнительные диски с размерами, меньшими тех, которые фигурируют в исходной схеме, что соответствует появлению зародышей-призраков. Дальнейшая задача состоит в том, чтобы определить необходимое число дисков данного радиуса.

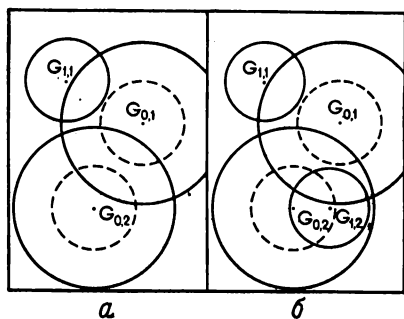


Рис. 66. К теории Мампеля [35].  
 $a$  — реальная картина превращения;  
 $b$  — картина, получающаяся при случайном бросании дисков.  
 $G_{i,j}$  — зародыши, для которых  $i$  — время появления зародыша,  $j$  — порядковый номер зародыша для одного и того же  $i$ .

Число дисков радиуса  $G(t - t_0)$  получается следующим образом. Рассмотрим мгновенную картину плоскости в момент  $t$  и представим, какой она была бы в момент  $t_0$ . Поскольку радиальная скорость роста  $G$  постоянна, радиус каждого диска должен быть уменьшен на  $G(t - t_0)$ . Те диски, которые в момент  $t$  имели размер, в точности равный  $G(t - t_0)$ , уменьшатся до точки и превратятся в потенциальные центры; диски меньшего размера исчезнут совсем, а диски большего размера уменьшатся на величину  $G(t - t_0)$ .

На левой схеме (рис. 66,  $a$ ), которая изображает естественную картину развития зародышей, зародыш, возникший в момент  $t_0 = 1$ , занимал положение на непрореагировавшей части поверхности, и в этот момент соседние зародыши занимали положения, ограниченные пунктирными окружностями. Правая схема (рис. 66,  $b$ ) вполне согласуется с левой, за исключением диска  $G_{1,2}$ , который полностью оказался внутри диска  $G_{0,2}$ . Диски пронумерованы двумя индексами ( $G_{i,j}$ ): первый означает время возникновения зародыша, второй — порядковый номер зародышей, появившихся в один и тот же момент времени.

Диски типа  $G_{1,2}$  представляют собой зародыши-призраки, которые не вносят вклада в превращение поверхности. Заметим, что

центр диска  $G_{1,2}$  расположен внутри пунктирной окружности, которая ограничивает размер зародыша  $G_{0,2}$  в момент  $t = 1$  предполагаемого рождения зародыша-призрака, так как только при этом условии диск с радиусом  $G(t - t_0)$  окажется полностью внутри диска больших размеров.

Таким образом, в момент времени  $t_0$  необходимо разместить на поверхности такое количество центров будущих дисков, чтобы доля их, приходящаяся на незанятую поверхность, была равна количеству, определяемому соотношением (5.72), т. е.

$$dN = k_0 N_0 (1 - x) dt_0, \quad (5.75)$$

или, в более общем виде, при произвольном законе зародышеобразования:

$$dN = J(t_0, t, N_0) (1 - x) dt_0. \quad (5.76)$$

Это условие будет выполнено, если в момент  $t_0$  разбросать по поверхности число дисков (часть из них попадет на уже занятую поверхность и превратится в зародыши-призраки), равное

$$dN_{t_0} = J(t_0, t, N_0) dt_0. \quad (5.77)$$

Для случая зародышеобразования с постоянной скоростью это число равно

$$dN_{t_0} = k_0 N_0 dt_0. \quad (5.78)$$

Выражения (5.77) и (5.78) определяют так называемую фиктивную скорость зародышеобразования, но функция  $J(t_0, t, N_0)$  в нем та же, что и в выражении для истинной скорости зародышеобразования (5.76).

Сделанные нами только что выводы основаны на простом факте равенства и постоянства радиальной скорости роста для всех дисков.

Основная идея дальнейшего расчета заключается в следующем: сначала получают мгновенную картину превращения в данный момент времени путем случайного бросания на плоскость такого числа дисков всех сортов, которое равнялось бы числу зародышей; при этом вероятность для произвольно выбранной точки поверхности оказаться непокрытой брошенными дисками отождествляется с долей непрореагировавшей поверхности.

Существуют две возможности определения искомой вероятности:

1. Картина, полученная бросанием дисков, считается фиксированной. На покрытой таким образом поверхности выбирают наугад точку. Вероятность, с которой эта точка попадет на поверхность, не занятую дисками, равна  $(1 - x)$ .

2. Помечают какую-либо точку на плоскости и затем бросают диски. Повторяя эксперимент много раз, определяют вероятность, с которой точка оказывается непокрытой дисками.

Мампель проанализировал в деталях обе эти возможности и показал их эквивалентность. Это означает, что если число дисков достаточно велико, чтобы можно было получить среднестатистическую картину, то вероятность  $W$  того, что произвольно выбранная точка поверхности окажется непокрытой, будет равна части точек поверхности, которые действительно оказались непокрытыми, т. е. доле неореагировавшей поверхности  $(1 - x)$ . Таким образом,

$$W = 1 - x. \quad (5.79)$$

Следовательно, вычисление степени превращения  $x$  сводится к определению вероятности того, что произвольно выбранная точка на поверхности окажется непокрытой брошенными наугад дисками, размеры которых соответствуют размерам зародышей. Аналогичный результат получается и в том случае, если замещать на плоскости наугад центры дисков, а затем вычислять вероятность того, что центр диска не попадет внутрь окружности с центром в точке  $P$  и той же площади, что и рассматриваемый диск. Действительно, если центр диска попадет внутрь окружности, то точка  $P$  неизбежно окажется покрытой диском, и наоборот.

Искомая вероятность  $W$  дается формулой Пуассона:

$$W = \frac{1}{m!} \left( \frac{n}{p} \right)^m \exp \left( - \frac{n}{p} \right). \quad (5.80)$$

Если точки распределены случайно по поверхности, разделенной на  $p$  равных элементов, так что в среднем на каждый элемент поверхности приходится  $n$  точек, то  $W$  есть вероятность того, что  $m$  точек попадут точно внутрь одного из элементов поверхности.

1. Рассмотрим сначала наиболее простой случай дисков одинакового радиуса  $r$ . Эти диски брошены на плоскость таким образом, что на единицу площади поверхности приходится в среднем  $K$  центров дисков одинаковой площади. Число центров дисков, которые в среднем попадут внутрь элемента поверхности площадью  $\pi r^2$  с центром в точке  $P$ , равно

$$\frac{n}{p} = K\pi r^2. \quad (5.81)$$

Поскольку по условию  $m = 0$ , вероятность того, что точка не будет покрыта ни одним из дисков, дается выражением

$$W = \frac{1}{0!} (K\pi r^2)^0 \exp(-K\pi r^2),$$

т. е.

$$W = \exp(-K\pi r^2). \quad (5.82)$$

2. Если на поверхность брошены  $j$  дисков разных размеров, но так, что на единицу площади поверхности приходится в целом  $K$  центров дисков всех сортов, то вероятность того, что точка  $P$  пло-

скости не будет покрыта никаким диском любого радиуса, равна произведению вероятностей (5.82), вычисленных для каждого радиуса в отдельности:

$$W = \exp\left(-K \sum_1^j \pi r^2\right). \quad (5.83)$$

3. Рассмотрим, наконец, совокупность дисков радиуса  $r = G(t - t_0)$ , где  $t_0$  меняется в пределах от 0 до  $t$ . Если они разбрасываются на плоскость произвольно, так что в интервале времени от  $t_0$  до  $t_0 + dt_0$  в среднем на единицу площади поверхности приходится  $k_0 N_0 dt_0$  центров дисков, то вероятность того, что точка  $P$  не будет покрыта никаким диском с любым значением  $G(t - t_0)$  его радиуса, оказывается равной

$$W = \exp\left[k_0 N_0 \pi G^2 \int_0^t (t - t_0)^2 dt_0\right] = \exp\left(-\frac{1}{3} k_0 N_0 \pi G^2 t^3\right). \quad (5.84)$$

Эта вероятность является мерой непрореагировавшей доли поверхности, и, согласно выражению (5.79), степень превращения поверхности равна

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3} k_0 N_0 \pi G^2 t^3\right). \quad (5.85)$$

При малых значениях  $t$  экспонент можно разложить в ряд, и тогда

$$x \simeq \frac{1}{3} k_0 N_0 \pi G^2 t^3. \quad (5.86)$$

Уравнение (5.85) выражает закон Мампеля для частного случая роста двумерных зародышей на плоской поверхности при условии зародышеобразования с постоянной скоростью.

**Примечание.** Предыдущий результат можно получить с помощью общего подхода, развитого в гл. 4 и уже использованного для вывода уравнения Праута — Томпкинса.

В самом деле, в идеальном случае, который на практике почти всегда реализуется в начальные моменты реакции, зародыши-призраки отсутствуют, а перекрыванием можно пренебречь. Скорость зародышеобразования в этих условиях равна

$$\frac{dN}{dt} = k_0 N_0.$$

Если допустить, что система остается идеальной и при более высоких степенях превращения, т. е. без поглощения центров зародышеобразования и без перекрывания зародышей, то можно вычислить фиктивную степень превращения:

$$x_f = k_0 N_0 \pi G^2 \int_0^t (t - t_0)^2 dt_0. \quad (5.87)$$

Вводя фиктивную реакционную поверхность  $A_f$ , отвечающую идеальным условиям, можно переписать соотношения (5.70) и (5.71) в форме

$$\frac{1}{A_f} \frac{dx_f}{dt} = \tilde{v}_x(T, P_f \dots) \quad (\text{для идеального случая}) \quad (5.88)$$

и

$$\frac{1}{A_f(1-x)} \frac{dx}{dt} = \tilde{v}_x(T, P_f \dots) \quad (\text{для реального случая}), \quad (5.89)$$

где  $\tilde{v}(T, P_f \dots)$  — удельная скорость на единицу площади поверхности раздела.

Отсюда легко получить

$$dx = dx_f(1-x) \quad (5.90)$$

и

$$-\lg(1-x) = k_0 N_0 \pi G^2 \int_0^t (t-t_0)^2 dt_0,$$

что в точности соответствует уравнению Мампеля (5.85).

Учитывая, что выражение для  $x$  имеет вид  $x = 1 - \exp(-Ct^3)$ , после дифференцирования можно произвести замену экспоненты на  $(1-x)$  и получить выражение для скорости в форме (5.89):

$$\frac{dx}{dt} = \tilde{v}_x(T, P_f \dots) A_f(1-x).$$

Теперь просто найти фиктивную скорость в предыдущем примере

$$\frac{dx_f}{dt} = \frac{1}{1-x} \frac{dx}{dt} = (k_0 N_0 \pi G^2)^{1/3} [-3 \lg(1-x)]^{2/3}. \quad (5.91)$$

## 6. Сферическая модель

Статистическое рассмотрение для плоской модели, изложенное в предыдущем разделе, перенесено Мампелем на случай сферической поверхности, ограничивающей зерна твердого реагента. Интерес к такому развитию теории очевиден. Он обусловлен необходимостью определения степени превращения компактных трехмерных кристаллов или порошкообразных образцов, состоящих из зерен сферической формы.

Исходные предпосылки остаются теми же, что и в плоской модели: зародышеобразование протекает только на поверхности и по закону случая; рост зародышей (в начальный момент — точечных) происходит в трех измерениях с постоянной скоростью.

Радиус зародыша по-прежнему будет определяться соотношением (5.73):  $r = G(t-t_0)$ . Поверхность раздела между растущим

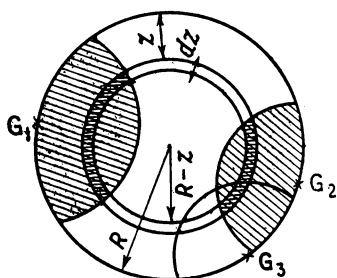
зародышем и исходной твердой фазой будет представлять собой сферический сегмент.

Если расщечь исходное сферическое зерно плоскостью, проходящей через центр зерна и одновременно через центр одного или нескольких зародышей, то получится картина, схематически изображенная на рис. 67. Легко провести аналогию с плоской моделью. Для этого разделим всю сферу радиуса  $R$  на части с помощью сферических поверхностей радиуса  $R - z$ . Будем искать степень превращения  $x(z, t)$  в момент времени  $t$  каждого шарового слоя радиуса  $R - z$  и толщины  $dz$ .

Расчет доли шарового слоя, претерпевшей превращение, сводится, таким образом, к определению степени превращения сферической поверхности, которая покрыта сферическими сегментами, «вырезанными» из сферы  $R - z$  растущими зародышами.

Рис. 67. К расчету степени превращения шаровых слоев.

$R$  — радиус зерна;  $R - z$  — радиус шарового слоя толщины  $dz$ , на который бросают сферические сегменты;  $G_1, G_2, G_3$  — центры зародышей.



Подобно тому как в плоской модели бросали диски радиуса  $G(t - t_0)$ , случайно распределявшиеся по поверхности, здесь на сферическую поверхность радиуса  $R - z$  бросают наугад сферические сегменты. Только теперь их размеры будут определяться радиусами зародышей, пересечением которых со сферой  $R - z$  образованы эти сегменты.

Поскольку предполагается, что центры соответствующих зародышей распределяются случайно по поверхности, очевидно, может случиться, что часть сегментов меньшего размера попадает в область, покрытую сегментом большего размера. Следовательно, произвольное размещение сегментов на сферической поверхности, как и в плоской модели, приводит к появлению зародышей-призраков, соответствующих поглощенным потенциальным центрам зародышеобразования.

То же самое рассмотрение, что и для плоской модели, позволяет найти вероятность  $W$  того, что точка  $P$  поверхности сферы радиуса  $R - z$  не будет покрыта ни одним сферическим сегментом. Эта вероятность эквивалентна вероятности того, что центр сегмента  $G$  не попадет внутрь другого сегмента той же площади, но с центром в точке  $P$ , так как только в этом случае точка  $P$  останется непокрытой.

Вероятность  $W$ , как и раньше, дается формулой Пуассона, но остальные расчеты усложняются тем, что необходимо суммировать превратившиеся объемы в каждом сферическом слое, равные  $4\pi(R-z)^2 x(z, t) dz$ . Этот суммарный объем следует отнести к полному объему зерна и получить полную степень превращения реакции

$$\alpha = \int_0^R \frac{3(R-z)^2}{R^3} x(z, t) dz. \quad (5.92)$$

Не останавливаясь на деталях, рассмотрим основные этапы расчета полной степени превращения сферического зерна.

Расчет степени превращения  $x(z, t)$  сферического слоя радиуса  $R-z$  и толщины  $dz$ . Начнем с вычисления числа сегментов, вырезанных в сфере  $R-z$  зародышами, центры которых расположены

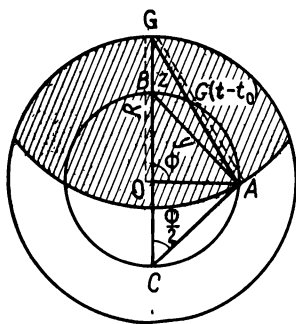


Рис. 68. Поперечное сечение сферического зерна в процессе превращения.

G—центр зародыша, возникшего в момент времени  $t_0$ . Сечение зародыша в момент времени  $t$  заштриховано;  $y$ —радиус сферического сегмента, вырезанного в сфере радиуса  $R-z$  зародышем к моменту времени  $t$ .

на внешней поверхности зерна радиуса  $R$ . Основываясь на этом же законе зародышеобразования, определим число зародышей, активированных в промежутке времени от  $t_0$  до  $t_0 + dt_0$

$$4\pi R^2 k_0 N_0 dt_0.$$

Зародыши, возникшие раньше момента времени  $t - \frac{z}{G}$ , имеют радиус  $G(t - t_0)$ , который больше величины  $z$  (рис. 68); каждый такой зародыш вырезает на сфере радиуса  $R-z$  сегмент соответствующих размеров. Можно теперь рассчитать число сегментов, приходящихся на единицу площади, поделив их полное число  $4\pi R^2 k_0 N_0 dt_0$  на площадь сферы  $R-z$ . Для  $0 \leq t_0 < t - \frac{z}{G}$  получим

$$dK_1 = \frac{R^2}{(R-z)^2} k_0 N_0 dt_0. \quad (5.93)$$

Зародыши, возникшие позже момента времени  $t - \frac{z}{G}$ , не достигнут сферы  $R-z$ , и поэтому для  $t_0 > t - \frac{z}{G}$  имеем

$$dK_2 = 0.$$

Вычислим далее площадь каждого сферического сегмента. Для этого введем в рассмотрение радиус сегмента  $y$ , определяемый как отрезок, который соединяет полюс сегмента с любой точкой ограничивающей его окружности (рис. 68). Тогда площадь сегмента равна  $\pi y^2$ . Величину  $y^2$  легко найти из рассмотрения треугольника  $AG_0$ , в котором

$$G^2(t - t_0)^2 = R^2 + (R - z)^2 - 2R(R - z) \cos \phi. \quad (5.94)$$

В то же время для треугольника  $ABC$

$$y = 2(R - z) \sin \frac{\phi}{2}. \quad (5.95)$$

Учитывая, что  $2\sin^2 \frac{\phi}{2} = 1 - \cos \phi$ , из этих двух соотношений получим

$$\pi y^2 = \frac{\pi(R - z)}{R} [G^2(t - t_0)^2 - z^2]. \quad (5.96)$$

Если зародыши появились в момент  $t - \frac{2R - z}{G}$ , то к моменту  $t$  они полностью поглотят сферы радиуса  $R - z$ , и искомая поверхность будет равна поверхности всей сферы  $R - z$ , т. е.  $4\pi(R - z)^2$ . Для зародышей, возникших в промежутке  $0 < t_0 < t - \frac{2R - z}{G}$ , площадь сегментов равна рассчитанной выше величине  $\pi y^2$  [соотношение (5.96)]. Наконец, если зародыши появились позже момента  $t - \frac{z}{G}$ , то они не достигнут к моменту  $t$  сферы радиуса  $R - z$ .

Теперь имеются все необходимые промежуточные результаты, чтобы вычислить степень превращения произвольной сферы радиуса  $R - z$ . Будем рассматривать последовательно различные промежутки времени.

$t < R/G$ . Нет таких зародышей, которые смогли бы полностью поглотить сферу  $R - z$  при любых  $z$ . Поверхность сферических сегментов определяется формулой (5.96). Поскольку сферы  $R - z$  могут достигнуть лишь те зародыши, которые появились раньше  $t - \frac{z}{G}$ , интеграл  $I_1$ , фигурирующий в экспоненте выражения

(5.84) для  $W$ , должен вычисляться в пределах от 0 до  $t - \frac{z}{G}$ .

Верхний предел интегрирования будет положительным, если  $z < Gt$ , и тогда число зародышей определяется величиной  $dK_1$  [уравнение (5.93)]. Следовательно,

$$I_1 = k_0 N_0 \int_0^{t - \frac{z}{G}} \pi \frac{R}{R - z} [G^2(t - t_0)^2 - z^2] dt_0. \quad (5.97)$$



Сферы, лежащие глубже, чем  $z > Gt$ , не достигаются зародышами, и для них  $x(z, t) = 0$ . Окончательные результаты даны в табл. 5.3.

Таблица 5.3

---

	$0 \leq t \leq \frac{R}{G}$	
Для $z \leq Gt$	$x(z, t) = 1 - \exp(-I_1)$	(5.98)
Для $z \geq Gt$	$x(z, t) = 0$	

---

$R/G \leq t \leq 2R/G$ . Если  $z < 2R - Gt$ , то соответствующие сферы не могут быть полностью поглощены зародышами, и величина  $x(z, t)$  определяется формулой (5.98).

Если  $z > 2R - Gt$ , то сферы  $R - z$  могут оказаться полностью поглощенными зародышами, которые возникли в интервале  $0 \leq t_0 \leq t - \frac{2R - z}{G}$ . В этом случае интеграл (обозначим его  $I_2$ ) распадается на два члена:  $I'_2$ , учитывающий зародыши, появившиеся в промежутке  $0 \leq t_0 \leq t - \frac{2R - z}{G}$  и полностью поглощающие рассматриваемые сферы;  $I''_2$ , учитывающий зародыши, появившиеся в промежутке  $t - \frac{2R - z}{G} \leq t_0 \leq t - \frac{z}{G}$ . Эти зародыши вырезают на сфере  $R - z$  сегменты площадью  $\pi y^2$ , определяемой соотношением (5.96).

Таким образом,

$$\begin{aligned}
 I_2 = I'_2 + I''_2 = k_0 N_0 \int_0^{t - \frac{2R - z}{G}} 4\pi R^2 dt_0 + \\
 + k_0 N_0 \int_{t - \frac{2R - z}{G}}^{t - \frac{z}{G}} \pi \frac{R}{R - z} [G^2(t - t_0)^2 - z^2] dt_0. \quad (5.99)
 \end{aligned}$$

Соответствующие степени превращения собраны в табл. 5.4.

Таблица 5.4

---

	$\frac{R}{G} \leq t \leq \frac{2R}{G}$	
Для $z \leq 2R - Gt$	$x(z, t) = 1 - \exp(-I_1)$	(5.98)
Для $z \geq 2R - Gt$	$x(z, t) = 1 - \exp(-I_2)$	(5.100)

---

$t > 2R/G$ . Зародыши, появившиеся в моменты  $t_0 < t - \frac{2R-z}{G}$ , способны поглотить все сферы  $R - z$  независимо от величины  $z$ . Зародыши, возникшие в интервале  $t - \frac{2R-z}{G} \leq t_0 \leq t - \frac{z}{G}$ , образуют сегменты на сфере  $R - z$ . Наконец, если  $t_0 > t - \frac{z}{G}$ , то зародыши не достигнут данной сферы. В табл. 5.5 приведено выражение для степени превращения  $x(z, t)$ , соответствующее рассматриваемому здесь промежутку времени.

Таблица 5.5

---

	$t \geq \frac{2R}{G}$	
Для любых $z$	$x(z, t) = 1 - \exp(-I_2)$	(5.100)

---

**Расчет полной степени превращения  $\alpha(t)$  сферического зерна.** Для этого воспользуемся соотношением (5.92). Подразделение времени на несколько интервалов, очевидно, сохранится, так как в каждом из них выражение для  $x(z, t)$  имеет различную форму. Задача состоит в определении среднего объема  $4\pi(R - z)^2 x(z, t) dz$  каждого шарового слоя суммированием объемов всех слоев с последующим отношением полученного результата к объему исходного зерна  $\frac{4\pi}{3} R^3$ .

$0 \leq t \leq R/G$ . Величина  $x(z, t)$  отличается от нуля лишь при условии  $z < Gt$ . Степень превращения  $\alpha$  выразится следующим образом:

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{Gt}{R}\right)^3 - \frac{3}{R} \int_0^{Gt} \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2 \exp(-I_1) dz. \quad (5.101)$$

$R/G \leq t \leq 2R/G$ . В этом случае интеграл является суммой двух членов. Первый, содержащий  $I_1$ , отвечает сферическим слоям с  $z < 2R - Gt$ ; второй содержит интеграл  $I_2$  и соответствует сферическим слоям с  $z > 2R - Gt$ :

$$\alpha = 1 - \frac{3}{R} \int_0^{2R-Gt} \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2 \exp(-I_1) dz - \frac{3}{R} \int_{2R-Gt}^R \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2 \exp(-I_2) dz. \quad (5.102)$$

$t \geq 2R/G$ . Сразу получаем

$$\alpha = 1 - \frac{3}{R} \int_0^R \left(1 - \frac{z}{R}\right)^2 \exp(-I_2) dz. \quad (5.103)$$

Таковы принципы расчета полной степени превращения в теории Мампеля применительно к превращению сферических частиц.

Вычисление интегралов  $I_1$  и  $I_2$ , фигурирующих в выражениях (5.101) — (5.103), не вызывает особых затруднений. При постоянной скорости зародышеобразования [соотношение (5.78)] эти интегралы равны

$$I_1 = \frac{k_0 N_0}{G} \frac{R}{R-z} \pi \left( \frac{G^3 t^3}{3} - z^2 G t + \frac{2}{3} z^3 \right), \quad (5.104)$$

$$I_2 = \frac{4k_0 N_0}{G} \pi R \left[ R G t + \frac{1}{3} (4R^2 - 2Rz + z^2) \right]. \quad (5.105)$$

Однако последующее интегрирование приводит к интегралам типа

$$\int_0^{f(t)} \exp(-az^2 + bz^3) dz, \quad (5.106)$$

которые не выражаются через элементарные функции. Таким образом, в общем случае не удастся получить явную зависимость степени превращения от времени. Лишь с помощью электронно-вычислительных машин можно осуществить численное интегрирование и построить соответствующие графики. В приложении 4 к книге Дельмона [32] даны таблицы значений  $\alpha$  и  $d\alpha/dt$  для некоторых моделей.

Следует отметить, что все три выражения для  $\alpha$  непрерывно переходят друг в друга на границах соответствующих временных интервалов, причем в этих точках равны и их производные, следовательно, и скорости реакции.

Одно из главных достоинств теории Мампеля — возможность предсказания влияния размеров зерен на форму кривых  $\alpha(t)$ .

Рассмотрим серию экспериментов. Каждый эксперимент отличается от остальных лишь размером частиц, из которых состоит образец. В каждом опыте частицы имеют предположительно одинаковые размеры. В этих условиях скорости образования ( $k_0 N_0$ ) и роста ( $G$ ) зародышей будут оставаться постоянными от опыта к опыту. Рассмотрим далее зерно такого размера, что на нем появляется в среднем один зародыш за время  $R/G$ , требующееся для того, чтобы радиус зародыша сравнялся с радиусом зерна. Поскольку по условию в единицу времени на единице площади поверхности зерна появляется  $k_0 N_0$  зародышей, за время  $R/G$  их должно появиться  $\mathcal{R} = 4\pi R^2 k_0 N_0 (R/G)$ . Чтобы эта величина равнялась единице, необходимо положить

$$4\pi R^3 \frac{k_0 N_0}{G} = 1.$$

Искомый радиус равен

$$R_1 = \sqrt[3]{\frac{G}{4\pi k_0 N_0}}.$$

Выберем в качестве единицы времени промежутки, требующийся зародышу для достижения центра зерна радиуса  $R$ , т. е.

$$\frac{R_1}{G} = 1 = \sqrt[3]{\frac{1}{4k_0N_0G^2}}. \quad (5.107)$$

Чтобы выразить текущее время  $t$  в этих единицах, нужно поделить его на полученное отношение

$$\tau_1 = t / \left( \frac{R_1}{G} \right) = t \sqrt[3]{4\pi k_0 N_0 G^2}. \quad (5.108)$$

Если построить график зависимости степени превращения от приведенного времени  $\tau_1$  при различных значениях параметра

$$\mathcal{R} = 4\pi R^3 \frac{k_0 N_0}{G}, \quad (5.109)$$

то получим сетку кривых, изображенную на рис. 69. Поскольку масштаб времени не зависит от размера зерен, кривые можно сравнивать между собой. Величина  $\mathcal{R}$  пропорциональна  $R^3$ , поэтому график показывает, как влияет размер зерен на кинетику реакции.

Скорость реакции проходит через максимум при величине  $\mathcal{R}$ , близкой к единице. При небольших  $R$  скорость уменьшается из-за снижения скорости зародышеобразования, при больших — вследствие значительного возрастания времени прорастания зерна зародышем.

График, представленный на рис. 70, взят из работы Мампеля и несколько отличается от описанного выше. Он соответствует условиям  $k_0 = G = 1$ . Приведенное время  $\tau = t/(R/G)$  здесь сводится к  $t/R$ , так как  $G = 1$ . Вертикальные пунктирные линии разграничивают три области, для которых справедливы выражения (5.101)—(5.103) для  $\alpha(t)$ . Из рисунка отчетливо видно, что полное превращение крупных зерен целиком описывается формулой (5.101) (область 1). Кривые для очень мелких зерен, наоборот, почти полностью лежат в области 3 и описываются формулой (5.103). В промежуточной области, т. е. в случае зерен средних размеров, кинетические кривые перекрывают все три временных промежутка, хотя формула (5.102) (область 2) справедлива в достаточно широком интервале степеней превращения.

**Упрощенные выражения. Начальный период ( $\tau$  очень мало).** Если приведенное время  $\tau$  достаточно мало, то разложение в ряд выражения (5.101) для  $\alpha$  с сохранением только первых членов разложения приводит к простой формуле:

$$\alpha \simeq \frac{\mathcal{R}}{8} \tau^4 = \frac{k_0 N_0 \pi G^3 t^4}{2R}. \quad (5.110)$$

Степень превращения, для которой ошибка при использовании этой приближенной формулы не превышает 5%, лежит в преде-

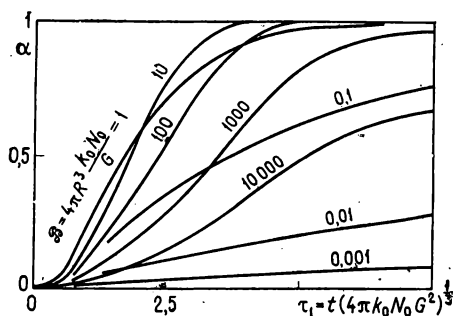


Рис. 69. Зародышеобразование с постоянной скоростью. Влияние радиуса  $R$  сферических частиц, из которых состоит образец, на форму кинетических кривых [32].

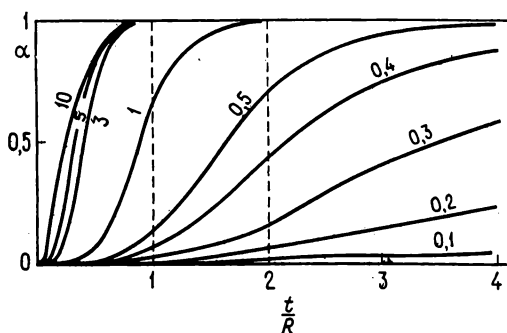


Рис. 70 Кривые зависимости степени превращения от приведенного времени  $\tau = t/(R/G)$  при условии  $k_0 = G = 1$  [35].

Три промежутка времени, разграниченные вертикальными пунктирными линиями, отвечают областям применимости (слева направо) выражений (5.101) — (5.103). На кривых указаны значения  $R$ .

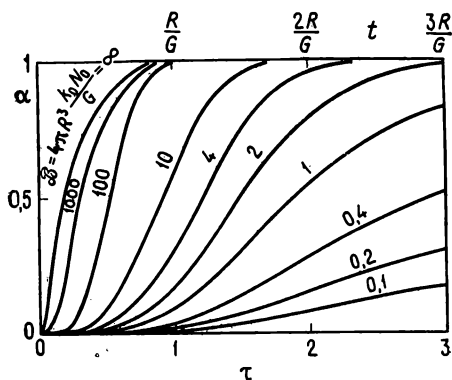


Рис. 71. Зародышеобразование с постоянной скоростью. Влияние параметра  $\beta$  на кинетику [32].

лах  $\alpha = 0,005$  [32]. Для начального периода реакции теория Мампеля дает степенную зависимость  $\alpha \sim t^4$ .

Упростить выражения для  $\alpha(t)$  можно также при низких (или высоких) значениях параметра  $\mathcal{B}$ . Однако  $\mathcal{B}$  изменяется не только в зависимости от размера зерен, но и в зависимости от величины отношения скорости зародышеобразования  $k_0 N_0$  к скорости роста зародышей  $G$ .

На рис. 71 представлены зависимости величины  $\alpha$  от приведенного времени  $\tau$  и времени наблюдения  $t$  при различных значениях параметра  $\mathcal{B}$ .

**Период спада ( $\tau > 2$ ).** Можно показать, что при небольших значениях  $\mathcal{B}$  и одновременно при больших  $\tau$  ( $\tau > 2$ ) формула (5.103) переходит в выражение

$$\alpha = 1 - \exp(-\mathcal{B}\tau) = 1 - \exp(-4\pi R^2 k_0 N_0 t). \quad (5.111)$$

Смысл этого выражения легче понять, если представить его в дифференциальной форме

$$\frac{d}{dt} \lg(1 - \alpha) = -4\pi R^2 k_0 N_0$$

или иначе

$$\frac{1}{1 - \alpha} \frac{d(1 - \alpha)}{dt} = \text{const}, \quad (5.112)$$

т. е. скорость реакции пропорциональна доле непрореагировавшего вещества.

При больших значениях  $\mathcal{B}$  формула (5.101) переходит в уравнение сжимающейся сферы:

$$\tau = \frac{Gt}{R} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}. \quad (5.113)$$

Однако это приближение справедливо лишь при  $\mathcal{B} \rightarrow \infty$ , что вполне естественно.

Следовательно, первое приближение (5.111), соответствующее небольшим значениям  $\mathcal{B}$  (например, 0,1, 0,2 на рис. 71), применимо для описания кривых  $\alpha(t)$  либо когда зерна имеют небольшие размеры, либо когда мало отношение  $k_0 N_0 / G$ . Для этого необходимо, чтобы радиальная скорость роста зародышей была велика по сравнению со скоростью их образования. Если это условие выполняется, то в системе образуется мало зародышей, которые очень быстро растут. Поэтому можно считать, что зародышеобразование лимитирует протекание реакции.

Второе приближение (5.113), соответствующее большим значениям  $\mathcal{B}$  (например, 10 000 и более), применимо для описания кривых  $\alpha(t)$  либо когда зерна имеют большие размеры, либо

когда велико отношение  $k_0 N_0 / G$ . Последнее возможно лишь тогда, когда скорость образования значительно превышает скорость роста зародышей. В этом случае стационарный фронт реакции устанавливается почти мгновенно по всей внешней поверхности зерна, и можно говорить о том, что скорость реакции лимитируется скоростью роста зародышей.

Теория Мампеля была использована также для описания процесса превращения в тонких пластинках с параллельными поверхностями [32] и развита на случай зародышей, растущих в направлении от центра зерна [20].

Теория Мампеля является математическим обобщением задачи о растянутом во времени процессе формирования на внешней поверхности реагента большого числа зародышей; эта задача уже обсуждалась в гл. 4. Форма полученных решений в принципе вполне пригодна для того, чтобы ввести в рассмотрение удельную скорость реакции, рассчитанную на единицу площади реакционной поверхности. Последняя определяется долей полной поверхности зародышей, приходящейся на внутреннюю часть зерна. Она может быть найдена, если учесть зародыши-призраки и пренебречь перекрыванием.

Если выражение для  $\alpha(t)$  представить в форме

$$\alpha = 1 - \exp [f(t)], \quad (5.114)$$

то после дифференцирования и исключения экспоненты получим

$$\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = f'(t). \quad (5.115)$$

Если бы удалось исключить время и выразить  $f'(t)$  в виде функции  $\alpha$ , то эта функция представляла бы собой произведение удельной скорости и площади фиктивной реакционной поверхности:

$$\frac{1}{1-\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = A_f \frac{\tilde{v}}{n_f^0}(T, P_f \dots) = A_f \tilde{v}_\alpha(T, P_f \dots). \quad (5.116)$$

Как было показано (стр. 208), именно так и обстоит дело в теории Мампеля в случае плоской модели [уравнения (5.88) и (5.89)].

При переходе к сферической модели полученные общие выражения вряд ли можно представить в форме (5.116), за исключением некоторых предельных случаев. Если все же принять с некоторой долей приближения, что такое представление возможно, то соотношение между радиальной скоростью роста и удельной скоростью, выведенное в гл. 4, будет строго выполняться и в общем случае. Действительно, для каждого зародыша справедливо соотношение  $dV/dr = S$ , и при определении площади фиктивной реакционной поверхности перекрывание зародышей не учитывалось. Соотношение (4.43) с некоторым приближением остается справедливым и в том случае, когда зародыши частично перекрываются,

поэтому можно попытаться заменить  $G$  во всех уравнениях Мампеля на

$$\frac{v_3}{|v_t|} V_{M,\tilde{v}}(T, P_j \dots).$$

Такая замена позволит в известном смысле расшифровать зависимость полной скорости от интенсивных параметров, но только отчасти, поскольку константа скорости зародышеобразования также может быть функцией переменных  $(T, P_j \dots)$ . Получаемое при этом решение будет тем точнее, чем меньше вклад процесса зародышеобразования в степень превращения, т.е. при больших значениях  $\mathcal{R}$ . Если  $\mathcal{R}$  велико, то, как было показано выше, скорость реакции почти полностью определяется скоростью роста зародышей.

#### Г. Случай очень быстрого возникновения зародышей на поверхности реагента

При почти мгновенном зародышеобразовании в начальный момент реакции на поверхности твердого реагента могут реализоваться два качественно отличающихся друг от друга случая: 1) твердый продукт реакции не образует защитной пленки и 2) защитная пленка на поверхности образуется.

**Протекание реакции в отсутствие защитного слоя.** В теории Мампеля это реализуется при очень больших значениях  $\mathcal{R}$ . Можно отметить, что как раз в данном случае существует наиболее подходящая ситуация для замены радиальной скорости роста удельной скоростью реакции на границе раздела. Поскольку при этом скорость зародышеобразования практически ни на что не влияет, имеется реальная возможность найти общую зависимость скорости реакции от температуры и давления, если, конечно, известны последовательность элементарных стадий для данной реакции и лимитирующая стадия.

Однако интуитивно просматривается другой путь, с помощью которого в теории Мампеля можно учесть процесс продвижения суммарной реакционной поверхности раздела от внешней поверхности в глубь зерна твердого реагента. Для этого в общих выражениях можно заменить закон зародышеобразования с постоянной скоростью  $J(t_0, t, N_0)$  законом, соответствующим мгновенному иницированию всех зародышей. Функция  $J(t_0, t, N_0)$  должна быть выбрана так, чтобы она отличалась от нуля лишь в очень небольшом промежутке времени  $dt_0$  вблизи начала реакции. При этом суммарное число зародышей  $J(t_0, t, N_0)dt_0$ , появившихся за время  $dt_0$ , должно равняться некоторому числу зародышей  $N'_0$ , которые действительно образуются в системе. Это условие позволяет получить асимптотические выражения для интегралов  $I_1$  и  $I_2$  [32] и



показать, что при большом числе зародышей реакция протекает так, как если бы она начиналась сразу со всей внешней поверхности твердого реагента.

Все происходит так же, как и при равномерном разложении поверхности твердого вещества, если допустить, что этот процесс не является активированным. Во всех случаях приходят к уравнению (5.113), если исходные частицы имеют сферическую форму:

$$\frac{Gt}{R} = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}.$$

Дифференцирование этого уравнения дает

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{3G}{R} (1 - \alpha)^{2/3}. \quad (5.117)$$

Уравнение (5.117) по смыслу очень близко к уравнению (4.10), которое получено в предположении, что скорость реакции пропорциональна площади сферической поверхности, разделяющей твердый продукт и реагент при данной степени превращения  $\alpha$ , т. е. объему этой сферы в степени  $2/3$ . Если заменить в уравнении (4.10) величину  $n_l^0$  ее выражением через объем

$$n_l^0 = \frac{4}{3} \pi \frac{R^3}{V_{M_l}},$$

где  $V_{M_l}$  — молярный объем твердого реагента, то скорость  $d\alpha/dt$  запишется в виде ( $q = 1$ )

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3k(T, P_j \dots) \frac{V_{M_l}}{R} (1 - \alpha)^{2/3}. \quad (5.118)$$

С другой стороны, в гл. 4 было выведено соотношение (4.43) между радиальной скоростью роста отдельного зародыша с центром на поверхности сферического зерна и удельной скоростью  $k(T, P_j \dots)$  на единицу площади поверхности раздела между зародышем и исходной матрицей (рис. 57).

Но в модели мгновенного зародышеобразования радиальная скорость роста отдельных зародышей совпадает со скоростью продвижения квазинепрерывной границы раздела

$$- \frac{d(R - z)}{dt} = \frac{dz}{dt}.$$

Поэтому можно воспользоваться соотношением (4.11), заменив в нем  $-\frac{dr}{dt}$  на  $\frac{dz}{dt}$ :

$$G = \frac{dz}{dt} = V_{M_l} k(T, P_j \dots). \quad (5.119)$$

Найдем отсюда  $V_M$  и подставим его в уравнение (5.118):

$$\frac{da}{dt} = 3 \frac{G}{R} (1 - \alpha)^{1/3}.$$

Полученное уравнение в точности совпадает с уравнением (5.117). Это означает, что выражения (5.117) и (5.118) полностью эквивалентны, если речь идет о сферических частицах. С учетом соотношения (4.37) уравнение (5.118) можно представить в виде

$$n_l^0 \frac{da}{dt} = v = k(T, P_l \dots) 4\pi (R - z)^2, \quad (5.120)$$

откуда следует, что скорость реакции при постоянных температуре и давлении пропорциональна площади поверхности сферы, которая ограничивает оставшийся непрореагировавшим твердый реагент, или, что то же самое, его объему в степени  $2/3$ . Если вместо объема используют массу твердого реагента, то получают хорошо известный «закон двух третей».

Однородной областью протекания реакции в данном случае является поверхность твердого реагента вне зависимости от ее формы. Именно формой реакционной поверхности определяется вид уравнения скорости. Если, например, образец состоит из кубических частиц, то закон сжимающейся сферы будет по-прежнему применим. Для плоских или игольчатых частиц соотношение между текущей поверхностью  $S_\alpha$  реагента и степенью превращения  $\alpha$  сохраняется, однако форма выражений для скорости реакции отличается от закона сжимающейся сферы [32, 36, 37]. Но во всех случаях

$$v = k(T, P_l \dots) S_\alpha.$$

Если частицы реагента имеют форму тонких пластинок, то величина реакционной поверхности практически остается неизменной в ходе реакции и изменение  $\alpha(t)$  описывается линейной функцией.

Поскольку во всех перечисленных случаях в реакции принимает непосредственное участие поверхность твердого реагента, можно сделать вывод, что в условиях эксперимента соблюдение пропорциональности между скоростью реакции и площадью поверхности раздела означает отсутствие диффузионных затруднений со стороны твердого продукта. Не только поверхность раздела доступна для газообразных компонентов, но и диффузия газа через слой твердого продукта не является лимитирующей стадией. Подробнее этот вопрос уже обсуждался в гл. 2.

**Образование и рост защитной пленки на поверхности твердого реагента.** В гл. 3 были рассмотрены эксперименты по зародышеобразованию при взаимодействии адсорбированных серы и кислорода с поверхностью металла. Образование зародышей в двумерных фазах исследовано достаточно тщательно с точки зрения тер-

модинамики и структуры и практически совсем не исследовано в плане кинетики происходящих при этом процессов. Наоборот, кинетика наращивания однородных тонких пленок, так же как и реакция термического разложения, относится к числу наиболее изученных в классе реакций газ — твердое тело.

Как указывалось в той же главе, необходимо различать кинетику роста тонких пленок окислов или сульфидов с толщиной менее  $10^4$  Å и кинетику роста толстых пленок с толщиной, превышающей этот предел. Кинетика роста толстых пленок будет подробно рассмотрена в гл. 6 — в той части, которая касается элементарных процессов, и в гл. 7 — в части, посвященной формулировке основных теоретических выражений для скорости роста толщины пленки, а также для зависимости этой скорости от температуры и давления.

Ниже приводится краткое изложение теории роста тонких пленок, детальную разработку которой можно найти в специальных монографиях [38, 39] или в оригинальных публикациях [40, 44], посвященных различным механизмам роста пленок по параболическому, логарифмическому и обратному логарифмическому законам. Следует назвать также работы [45—47], в которых сделана попытка объяснить с помощью той же теории большую часть кинетических зависимостей, экспериментально наблюдаемых при образовании тонких пленок.

## II. КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ТЕОРИИ РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

Перечисленные выше теории роста тонких пленок основываются главным образом на концепции Вагнера [48], согласно которой перенос вещества в слое полупроводникового окисла осуществляется за счет движения ионов разного знака и электронов. С одной стороны, это движение происходит под влиянием градиента химического потенциала, обусловленного изменением состава окисла при переходе от границы раздела кислород — окисел к границе окисел — металл, а с другой — под влиянием градиента потенциала электрического поля, являющегося результатом разности концентраций зарядов разного знака. В случае окисных пленок значительной толщины градиент потенциала электрического поля очень мал и перенос вещества определяется только градиентами концентраций. В этих условиях всегда действует параболический закон окисления — вывод, который следует из теории Вагнера.

В случае тонких пленок, в особенности при пониженных температурах, когда диффузия ионов затруднена, преимущественную роль начинает играть градиент электрического потенциала. В теории Мотта и Кабрера [40, 45, 47] первой стадией реакции окисления считается хемосорбция кислорода сначала на поверхности ме-

талла, а затем, после образования нескольких периодов решетки окисла, на поверхности раздела кислород — окисел. После этого благодаря туннельному или термоионному эффекту электроны из металла пересекают слой окисла, чтобы заполнить свободные уровни хемосорбированного кислорода. Как раз этот процесс и приводит к возникновению электрического поля в слое окисла.

В очень тонких пленках (толщина  $< 40 \text{ \AA}$ ) электрическое поле способно вырывать ионы металла из подложки и заставлять их двигаться через слой окисла. Поскольку напряженность поля велика, скорость роста окисной пленки определяется скоростью вырывания ионов из металла. В этих условиях экспериментальные данные хорошо описываются обратным логарифмическим законом.

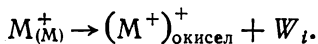
Теория предсказывает существование некоторой критической температуры, ниже которой пленка достигает предельной толщины в несколько десятков ангстрем, после чего ее быстрый рост прекращается.

Выше этой критической температуры запределение толщины пленки не наблюдается, и процесс ее формирования подчиняется параболическому или кубическому закону в зависимости от типа проводимости образующегося полупроводникового окисла. В этом случае скорость реакции определяется скоростью диффузии активных компонентов (ионов, вакансий) через решетку окисла. Влияние градиента электрического потенциала на диффузию заряженных частиц становится преобладающим, и поэтому скорость диффузии пропорциональна напряженности поля. Такой механизм, по-видимому, имеет место для пленок толщиной в несколько сотен ангстрем. В реальных условиях часто получаются зависимости, промежуточные между теми (кубической и параболической), которые предсказывает теория.

Переходная область между тонкими и толстыми пленками изучена очень слабо.

## 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНОЙ ТОЛЩИНЫ ПЛЕНКИ $x_0$

Рассмотрим границу раздела металл — окисел (рис. 72). Переход иона металла в междоузлие в решетке окисла осуществляется преимущественно из положений, обозначенных буквой  $A$  на рис. 72 (ступени, шероховатости), по следующей схеме:



На переход иона из нормального положения  $A$  в решетке металла в междоузлие  $B$  в решетке окисла требуется затратить работу  $W_i$  (рис. 73). Кроме того, для этого он должен преодолеть некоторый потенциальный барьер высотой  $U$ . На схеме рис. 73  $b$  — расстояние от нормального положения в металле до вершины потенциального барьера, смысл величины  $a$  понятен из рисунка.

Пусть  $\phi$  — энергия, необходимая электрону для перехода из металла в зону проводимости окисла. Электрон из зоны проводимости окисла может быть захвачен межузельным ионом и может образовать «атом» в междоузлии. Примем в дальнейшем, что все такие растворенные «атомы» в решетке окисла ионизированы.

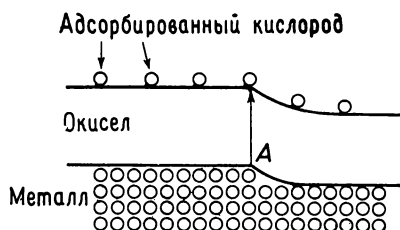


Рис. 72.

Прежде всего необходимо определить предельную толщину  $x_0$ , выше которой применима теория Вагнера [48], а ниже — теория роста тонких пленок.

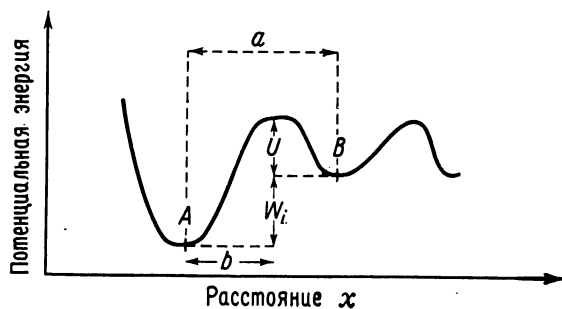


Рис. 73.

На поверхности металла с абсциссой  $x = 0$  концентрация ионов металла в межузельных положениях равна

$$N_i(0) = N_i^0 \exp(-W_i/kT), \quad (5.121)$$

где  $N_i^0$  — число возможных межузельных положений на единицу объема в решетке окисла. Концентрация электронов определяется как

$$N_e(0) = N_e^0 \exp(-\phi/kT), \quad (5.122)$$

где [49]

$$N_e^0 = \frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}. \quad (5.123)$$

В непосредственной близости от границы раздела металл — окисел концентрации ионов и электронов различны. Это приводит

к возникновению пространственного заряда. На достаточно больших расстояниях  $x$  от этой границы, когда толщина пленки превышает пределы, характерные для тонких пленок, вообще должен выполняться принцип электронейтральности:

$$N_i(x) = N_e(x) = N. \quad (5.124)$$

Однако для любых  $x$ , согласно закону действующих масс, можно записать

$$N_i(x) N_e(x) = \text{const} = N_i^0 N_e^0 \exp \left[ -\frac{(W_i + \phi)}{kT} \right]. \quad (5.125)$$

Следовательно,

$$N \doteq \sqrt{N_i^0 N_e^0} \exp \left[ -\frac{1}{2} \frac{(W_i + \phi)}{kT} \right]. \quad (5.126)$$

Для любых расстояний  $x$  от границы раздела концентрации  $N_i(x)$  и  $N_e(x)$  легко выразить в зависимости от  $N$  и величины электростатического потенциала  $V(x)$ :

$$N_i(x) = N \exp [-eV(x)/kT], \quad (5.127)$$

$$N_e(x) = N \exp [eV(x)/kT]. \quad (5.128)$$

Здесь  $e$  — заряд электрона,  $V(x) \rightarrow 0$  при  $x \rightarrow \infty$ .

Если предположить ионы однозарядными и использовать уравнение Пуассона, то можно записать

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon} [N_i(x) - N_e(x)], \quad (5.129)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость окисла.

Подставляя в уравнение (5.129) вместо  $N_i(x)$  и  $N_e(x)$  их выражения (5.127) и (5.128), получим

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{8\pi Ne}{\epsilon} \operatorname{sh} \left[ \frac{eV(x)}{kT} \right]. \quad (5.130)$$

Это выражение упрощается, если рассматривать достаточно толстые пленки, для которых  $x$  велико и  $V(x)$  мало. При этом условии

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{8\pi Ne^2 V(x)}{ekT} = \frac{V(x)}{x_0^2}, \quad (5.131)$$

и тогда

$$x_0 = (ekT/8\pi Ne^2)^{1/2}. \quad (5.132)$$

Решение дифференциального уравнения (5.131) имеет вид

$$V = \text{const} \cdot \exp(-x/x_0). \quad (5.133)$$

Аналогичный расчет может быть выполнен для полупроводниковых окислов с проводимостью  $p$ -типа.

Определив таким образом предельную толщину  $x_0$ , которая имеет порядок величины  $10^2 - 10^3$  Å, можно перейти к рассмотрению различных случаев.

#### А. Толщина пленки $X$ значительно превосходит $x_0$

При этом условии  $N_i(x)$  и  $N_e(x)$  практически равны между собой в большей части пленки. Для описания кинетики роста можно использовать теорию Вагнера [48] или другие теории, которые будут развиты в гл. 6 и 7 для некоторых предельных случаев нестехиометрии.

#### Б. Толщина пленки мала по сравнению с $x_0$

Данная ситуация характерна для образования защитных окисных пленок толщиной до  $10^3$  Å на поверхности алюминия, хрома и других аналогичных металлов.

Условие  $X < x_0$  требует отказа от приближения, в котором концентрации электронов и ионов предполагаются равными. Исходной предпосылкой излагаемой ниже теории является предположение о малости пространственного заряда. Будем считать также, что подвижность электронов много больше подвижности ионов и что электроны могут пересекать пленку окисла; это возможно лишь тогда, когда  $\phi$  не слишком велико по сравнению с  $kT$  ( $\phi/kT < 40$ ) или когда толщина пленки меньше 40 Å. В последнем случае электрон может туннелировать через пленку.

Пересекая пленку, электроны из металла попадают на незаполненные уровни атомов кислорода, адсорбированных на внешней поверхности окисла, превращая их в ионы  $O^{2-}$ . Вследствие высокой подвижности электронов состояние электронного равновесия достигается очень быстро по сравнению с временем диффузии положительных ионов. Это приводит к тому, что в слое возникает потенциал  $V$ , не зависящий от  $x$ , с вероятным значением 1—2 В. Потенциал  $V$  создает электрическое поле

$$E = \frac{V}{x}, \quad (5.134)$$

которое вызывает движение положительных ионов к поверхности окисла, где рекомбинация их с ионами  $O^{2-}$  способствует увеличению толщины слоя окисла. Тогда скорость увеличения толщины слоя окисла определяется теми же уравнениями, которые применяются при электролитическом осаждении металла под воздействием постоянной разности потенциалов.

Рассмотрим ион, который перемещается в решетке окисла в направлении  $x$ , преодолевая потенциальный барьер высотой  $U$  (рис. 73). В отсутствие поля вероятность перескока иона из од-

ного междоузлия в другое определяется как

$$\nu \exp(-U/kT), \quad (5.135)$$

где  $\nu$  — частота колебаний иона около положения равновесия.

При наложении электрического поля  $E$ , если перемещение иона происходит в направлении поля, высота барьера  $U$  понижается на величину  $\frac{1}{2}eaE$  ( $a$  — расстояние между двумя соседними положениями иона в междоузлиях). Вероятность перехода из одного междоузлия в другое определяется выражениями

$$\nu \exp\left[-\left(U - \frac{1}{2}eaE\right)/kT\right] \text{ (в направлении поля),} \quad (5.136)$$

$$\nu \exp\left[-\left(U + \frac{1}{2}eaE\right)/kT\right] \text{ (против поля).} \quad (5.137)$$

Результирующая скорость  $w$  перемещения пропорциональна разности этих вероятностей:

$$w = \nu a \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \left[ \exp\left(\frac{1}{2}\frac{eaE}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{eaE}{kT}\right) \right]. \quad (5.138)$$

В рамках ранее принятого предположения  $X < x_0$  можно выделить два различных случая: тонкие и сверхтонкие пленки.

#### *а. Рост тонких пленок*

Чтобы определить эту область, положим  $eaE \ll kT$  или, согласно формуле (5.134) и учитывая, что  $V = \text{const}$ ,

$$X \gg eaV/kT.$$

Это условие позволяет разложить в ряд экспоненты в квадратных скобках выражения (5.138). Сохраняя два первых члена разложения, получим

$$w \simeq (\nu a^2 e E / kT) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (5.139)$$

Скорость перемещения ионов  $w$  оказывается пропорциональной напряженности поля  $E$ .

Обозначая через  $x_1$  отношение  $eaV/kT$ , можно определить область тонких пленок следующим образом:

$$x_1 \ll X \ll x_0. \quad (5.140)$$

Если принять значение  $V$  равным 1—2 В, то на толщине порядка 50 Å напряженность электрического поля будет иметь величину порядка  $10^6 - 10^7$  В/см. При комнатной температуре толщина  $x_1$  должна быть порядка 50—200 моноатомных расстояний в окисле.

**Случай полупроводника  $n$ -типа. Параболический закон.** Выражение для скорости увеличения толщины пленки можно получить



довольно просто. Пусть  $N_i$  — число межузельных ионов в единице объема окисла, находящихся в равновесии с металлом, и  $u_i$  — их подвижность. Тогда число ионов, пересекающих единицу площади поверхности в единицу времени, равно  $N_i u_i V/X$ . Если обозначить через  $\omega$  объем, приходящийся на один ион (или атом) металла в окисле, то скорость роста пленки можно записать в виде

$$\frac{dX}{dt} = N_i u_i \omega V/X. \quad (5.141)$$

Отсюда после интегрирования сразу получается параболический закон:

$$X^2 = kt, \quad (5.142)$$

где  $k/2 = N_i u_i \omega V$ .

Необходимо отметить, что константа  $k$  в этом уравнении принципиально отличается от константы в аналогичном уравнении теории Вагнера для роста толстых пленок, когда  $X \gg x_0$ . Согласно Кабрера и Мотту [45], если слой окисла достигает толщины  $2 \cdot 10^{-4}$  см за  $10^4$  с, то можно полагать, что он растет в соответствии с теорией формирования толстых пленок; в противном случае пленки растут как тонкие.

**Случай полупроводника  $p$ -типа. Кубический закон.** Выразим теперь через  $N_i$  число катионных вакансий в единице объема окисла в состоянии равновесия. Эти вакансии зарождаются на внешней поверхности окисла благодаря кислороду, хемосорбированному в форме ионов  $O^{2-}$ . Схема этого процесса изображена на рис. 85 в гл. 6, в которой отдельные стадии окисления на поверхности будут проанализированы более детально. Пусть также  $N_{(-)}$  — число отрицательных ионов на единицу поверхности и  $W_i$  — работа, необходимая для перемещения катионной вакансии с поверхности в объем, или, что то же самое, для перемещения катиона из нормального узла в решетке окисла в катионную вакансию на поверхности, образованную сильносвязанным ионом  $O^{2-}$ . Тогда для  $N_i$  можно записать

$$N_i = \frac{N_{(-)}}{a} \exp(-W_i/kT). \quad (5.143)$$

Концентрация  $N_{(-)}$  связана с напряженностью поля  $E$  формулой Кулона:

$$N_{(-)} = \frac{eE}{4\pi e} = \frac{eV}{4\pi e} \frac{1}{X}. \quad (5.144)$$

Следовательно,  $N_{(-)}$ , так же как и  $N_i$ , пропорциональна  $1/X$ , и повторение предыдущих расчетов для числа вакансий, проходящих через единицу поверхности в единицу времени, приводит к выражению, аналогичному уравнению (5.141), в котором  $dX/dt \sim 1/X^2$

После интегрирования получается кубический закон:

$$X^3 = kt \quad (5.145)$$

[см. также формулу (3.3) в гл. 3]. Константа  $k$  в этом уравнении пропорциональна  $\exp[-(W_i + U)/kT]$ , где  $U$  — высота потенциального барьера, который должен преодолеть катион при переходе из узла в расположенную по соседству катионную вакансию.

Таким образом, константы  $k$  в выражениях (5.142) и (5.145) экспоненциально зависят от температуры (зависимость типа закона Аррениуса).

#### *б. Рост сверхтонких пленок. Обратный логарифмический закон*

Как уже отмечалось, область сверхтонких пленок определяется неравенством

$$X < x_1, \quad (5.146)$$

что предполагает

$$eaE > kT. \quad (5.147)$$

Выражение (5.138) для скорости увеличения толщины пленки в этом приближении примет вид

$$\omega \simeq \nu a \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \exp\left(\frac{1}{2} eaE/kT\right). \quad (5.148)$$

Теперь скорость зависит от напряженности поля экспоненциально. Начинает преобладать движение лишь в одном направлении, и в этих условиях нельзя говорить о каком бы то ни было равновесии между окислом и металлом. Все ионы, перешедшие из металла в окисел, немедленно увлекаются полем к границе раздела кислород — окисел и скорость определяется эффективностью вырывания ионов из металла.

Необходимо рассчитать скорость перехода ионов металла в окисел. Из рис. 73 видно, что в отсутствие электрического поля вероятность перехода иона из положения  $A$  в положение  $B$  в единицу времени равна

$$\nu \exp[-(W_i + U)/kT]. \quad (5.149)$$

При наложении поля  $E$  потенциальный барьер понижается, и ту же вероятность можно записать как

$$\nu \exp[-(W_i + U)/kT] \exp\left(\frac{ebE}{kT}\right). \quad (5.150)$$

Если обозначить через  $N_{(+)}$  число ионов металла в положениях типа  $A$ , приходящееся на единицу поверхности, то скорость роста пленки примет вид

$$\frac{dX}{dt} = N_{(+)} \omega \nu \exp[-(W_i + U)/kT] \exp\left(\frac{ebE}{kT}\right). \quad (5.151)$$

Совершенно очевидно, что трудно определить  $N_{(+)}$  из каких-либо теоретических соображений. Поэтому выбор этой величины остается всегда весьма относительным.

Для упрощения дальнейших расчетов введем следующие обозначения:

$$W_t + U = W \quad (5.152)$$

и

$$N_{(+)}\omega v = W_0. \quad (5.153)$$

Тогда

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right). \quad (5.154)$$

Поскольку  $ebV/kT \sim X_1$  и  $E = V/X$ , для скорости окончательно получим

$$\frac{dX}{dt} = w \exp(X_1/X). \quad (5.155)$$

Это уравнение, которое справедливо лишь при условии  $X \ll X_1$ , где  $X_1$  имеет порядок величины  $10^2 - 10^3$  Å, показывает, что скорость роста пленки велика при небольших значениях  $X$ . Толщина пленки будет увеличиваться вплоть до некоторой предельной величины  $X_L$ , после чего рост должен прекратиться.

Условимся считать рост пленки прекратившимся, если за  $10^5$  с дополнительно образуется не более одного монокристаллического слоя окисла (1 Å), т. е. при скорости  $10^{-13}$  см/с, так как  $w_0$  в выражении (5.153) имеет порядок величины  $10^4$  см/с. Тогда из уравнения (5.155) можно найти

$$\frac{X_1}{X_L} - \frac{W}{kT} = -\frac{17}{\lg e}, \quad (5.156)$$

откуда

$$X_L = \frac{Veb}{(W - 39kT)}. \quad (5.157)$$

Следовательно, предельная толщина  $X_L$  существует лишь при температурах

$$T < \frac{W}{39k}. \quad (5.158)$$

Неравенство (5.158) определяет ту самую критическую температуру, выше которой соотношение (5.157) перестает выполняться.

Поскольку по предположению  $X \ll X_1$ , можно приближенно вычислить интеграл уравнения (5.155):

$$t = \frac{1}{w} \int_0^X \exp\left(-\frac{X_1}{X}\right) dX. \quad (5.159)$$

После двойного интегрирования по частям и пренебрегая членами высшего порядка, чем  $(X/X_1)^2$ , получим

$$t \simeq \frac{1}{w} \left( \frac{X^2}{X_1} \right) \exp \left( -\frac{X_1}{X} \right), \quad (5.160)$$

откуда

$$\frac{1}{X} = \frac{1}{X_1} \lg \left( \frac{X^2}{X_1} \frac{1}{wt} \right). \quad (5.161)$$

Член  $\lg \left( \frac{X^2}{X_1} \frac{1}{w} \right)$  изменяется мало при изменении  $X$  в пределах нескольких десятков ангстрем. Поэтому уравнение (5.161) можно переписать в виде

$$\frac{k}{X} \simeq A - \lg t. \quad (5.162)$$

Это и есть так называемый обратный логарифмический закон [гл. 3, формула (3.1)], который очень хорошо выполняется, например, при анодном окислении алюминия [52]. Согласие с экспериментом, как правило, удовлетворительное при условии прямого определения концентрации  $N_{(+)}$ . Однако Хауффе [46], а вслед за ним и Кабрера [47] показали, что некоторые из упрощающих предположений теории Мотта и Кабрера [45] не всегда выполняются и кривые «толщина пленки — время» часто имеют более сложный вид, чем это предсказывает теория. Вероятно, такие случаи относятся к промежуточным между областью тонких и областью толстых пленок [39].

Несколько иной подход к решению проблемы кинетики окисления предложил Тор Хурлен [50]. Он использовал теорию абсолютных скоростей реакций для расчета скорости переноса химических компонентов в идеальном твердом растворе под воздействием градиента химического потенциала и градиента электрического потенциала. В дальнейших расчетах автор следует работам Гульбрансена [51], который, по-видимому, первым применил теорию абсолютных скоростей реакций к окислению металлов.

Последующие главы этой книги посвящены анализу молекулярных моделей реакций в системах газ — твердое тело. Согласно теории абсолютных скоростей реакций, эти модели включают определенное число элементарных процессов, на которые можно разделить ту или иную реакцию. Основные вычисления скоростей реакций будут выполнены на примере роста толстых окисных слоев в квазистационарном приближении, причем отдельно будут рассмотрены различные предельные случаи разупорядоченности, что позволит в конечном счете установить теоретические законы изменения скоростей реакции в зависимости от парциальных давлений газообразных компонентов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delmon B.*, Revue de l'Institut Français du Pétrole, vol. XX, n° 4, 56, 1965, p. 615—634, 804—848, 938—967.
2. *Volmer M.*, Kinetik der Phasenbildung, Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1939.
3. *Volmer M., Weber A.*, Z. Phys. Chem., 119, 477 (1925).
4. *Gibbs J. W.*, Collected works, vol. 1, Thermodynamics, Yale University Press, New Haven, 1948.
5. *Becker R., Doring W.*, Ann. Phys., 5, 24, 719 (1933).
6. *Зельдович Я. Б.*, ЖЭТФ, 12, 525 (1942).
7. *Nabarro*, Proc. Phys. Soc., London, 52, 90 (1940); Proc. Roy. Soc., London, 175, 519 (1940).
8. *Holloman, Turnbull*, Progr. Mod. Phys., 4, 369 (1953).
9. *Hirth J. P., Pound G. M.*, Progress in Material Science, vol. 11, Condensation and Evaporation, Nucleation and growth Kinetics, Pergamon Press, 1963.
10. *Benard J.*, Proceedings of the 4th International Symposium on the Reactivity of Solids, Amsterdam, Elsevier, 1960, p. 366.
11. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.*, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
12. *Багдасарьян Х. С.*, Acta physiochim. U. R. S. S., 20, 441 (1945).
13. *Allnatt A. R., Jacobs P. W. M.*, Canad. J. Chem., 46, 111 (1968).
14. *Wishin A.*, Proc. Roy. Soc., London, A172, 314 (1939).
15. *Garner W. E., Southon W. R.*, J. Chem. Soc., 1935, 1705.
16. *Bright N. F. H., Garner W. E.*, J. Chem. Soc., 1934, 1872.
17. *Cooper J. A., Garner W. E.*, Trans. Faraday Soc., 33, 1739 (1936).
18. *Jacobs P. W. M.*, Kinetics of Reactions in Ionic Systems, Plenum Press, New York, 1969.
19. *Barret P.*, Comptes Rendus, 269, 73 (1969).
20. *Dvoracek J. P., Delafosse D., Barret P., Colson J. C., Sorbo B.*, Bull. Soc. Chim. Fr., n° 10, 1970, 3421.
21. *Aurami M.*, J. Chem. Phys., 7, 1103 (1939); 8, 212 (1940); 9, 177 (1941).
22. *Ерофеев Б. В.*, ДАН СССР, 52, 511 (1946).
23. *Garner W. E., Hailes H. R.*, Proc. Roy. Soc., London, A139, 576 (1933).
24. *Янг Д.*, Термическое разложение твердых веществ, «Мир», М., 1969.
25. *Prout E. G., Tompkins F. C.*, Trans. Faraday Soc., 40, 488 (1944).
26. *Bond W. D.*, J. Phys. Chem., 66, 1573 (1962).
27. *Prout E. G., Tompkins F. C.*, Trans. Faraday Soc., 42, 468 (1946).
28. *Hill R. A. W.*, Trans. Faraday Soc., 54, 685 (1958).
29. *Hashimoto S.*, Nippon Kagaku Zasshi, 82, 1320 (1961).
30. *Hashimoto S.*, Nippon Kagaku Zasshi, 82, 1456 (1961).
31. *Hashimoto S.*, Nippon Kagaku Zasshi, 82, 1605 (1961).
32. *Дельмон Б.*, Кинетика гетерогенных реакций, «Мир», М., 1972.
33. *Delmon B.*, Proceedings of the 6th International Symposium on the Reactivity of Solids, New York, Wiley Interscience, 1968, p. 201.
34. *Johnson W. A., Mehl R. F.*, Trans. metall. Soc. A. I. M. E., 135, 416 (1939).
35. *Mampel K. L.*, Z. Phys. Chem., A187, 43, 235 (1940).
36. *Hume, Colvin*, Proc. Roy. Soc., London, A189, 508 (1947); *Topley, Hume*, Proc. Roy. Soc., London, A120, 211 (1928).
37. *Гарнер В.* (ред.), Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961.
38. *Hauffe K.*, Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, 1965.
39. *Benard J. et coll.*, L'oxydation des métaux, t. 1, Gautnier-Villars, 1962.
40. *Mott N. F.*, Trans. Faraday Soc., 36, 442 (1940); 43, 429 (1947); J. Chim. Phys., 44, 172 (1947).
41. *Evans U. R.*, Nature, 157, 732 (1946).
42. *Landberg P. T.*, J. Chem. Phys., 23, 1079 (1955).
43. *Uhlig H. H.*, Acta Met., 4, 541 (1956).
44. *Hoard T. P.*, J. Chim. Phys., 54, 826 (1956).
45. *Cabrera N., Mott N. F.*, Rep. Prog. Phys. XII, 163 (1949).

46. *Hauffe K. L.*, Oxidation von Metallen und Metallegierungen, Springer-Verlag, Berlin, 85; *Хауффе К.*, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. I, ИЛ, М., 1962; Kinetics of High Temperature Processes, Wiley, 282; J. Chim. Phys., 53, 855 (1956).
47. *Cabrera N.*, The Oxydation of Metals, dans Kington R. H., Semi-conductor Surface Physics, University of Pennsylvania Press, 1956, p. 327.
48. *Wagner C.*, Pittsburgh International Conference on Surface Reactions, 1948, p. 47.
49. *Мотт Н. Ф., Герни Р. В.*, Электронные процессы в ионных кристаллах, Металлургиздат, М., 1958.
50. *Tor Hurlen*, Oxidation of Metals, Acta chemica Scandinavia, 13, 695 (1959).
51. *Gulbransen E. A.*, Ann. N. Y. Acad. Sci., 58, 830 (1954).
52. *Gunterschultze A., Betz H.*, Z. Phys., 92, 367 (1934).

## Глава 6

### МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ И ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ

#### І. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОДВОДА И ПЕРЕНОСА РЕАГИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Согласно общему правилу, реакции между газами и твердыми телами не могут протекать в результате прямого столкновения молекул газа с поверхностью твердого реагента. Реакции предшествует стадия адсорбции на поверхности. То же самое, по-видимому, справедливо и для молекул газа, выделяющихся из твердого вещества в результате реакции.

Таким образом, подвод или отвод газообразных компонентов из зоны реакции или обратно происходит через промежуточное состояние адсорбции. Твердая фаза может обмениваться веществом только с адсорбционным слоем — к этому, собственно, и сводится процесс на границе раздела. Поэтому необходимо прежде всего исследовать процессы адсорбции и десорбции, являющиеся составной частью любой гетерогенной реакции.

Кроме того, если область протекания реакции состоит из нескольких зон, то процессы диффузии должны обеспечить перенос активных компонентов через слой твердого вещества, разделяющего эти зоны, а в тех случаях, когда это необходимо, — выравнивание концентраций в слое адсорбента за счет поверхностной диффузии.

Следовательно, процессы подвода и переноса веществ имеют первостепенное значение для реакции. Именно поэтому данную главу мы начинаем с изучения процессов адсорбции, десорбции, элементарных стадий диффузии и лишь потом перейдем к изучению стадий, локализованных на поверхностях раздела.

#### А. Процессы адсорбции

##### *а. Адсорбционная емкость поверхности*

Хемосорбция газообразных компонентов составляет важную стадию реакций газ — твердое тело независимо от того, идет ли речь о газообразном реагенте или продукте реакции. Этот вопрос рассмотрен ниже весьма кратко, поскольку развиваемый здесь подход в принципе ничем не отличается от подхода, обычно используемого в гетерогенном катализе. Подробное изложение соответствующих теорий можно найти в работах, специально посвященных этому вопросу [1—3].

Размеры молекул некоторых простых газов ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  и т. п.) таковы, что они способны занять все центры адсорбции на поверх-

ности. Например, на поверхности металла число центров адсорбции равно числу поверхностных атомов, которое в случае монокристалла зависит от кристаллографической ориентации рассматриваемой грани. Именно так обстоит дело при адсорбции водорода на поверхности вольфрама или окиси углерода на поверхности железа (табл. 6.1). Это не означает, что каждая такая молекула газа связана лишь с одним атомом поверхности. Так, например, атомы водорода на грани (111) вольфрама могут занимать различные положения, показанные на рис. 74.

Таблица 6.1

$H_2/W$	$4,14 \cdot 10^{14}$ молекул $H_2/см^2$	
Грань (110)	$7,8 \cdot 10^{14}$ атомов $W/см^2$	$H/W = 1$
Грань (100)	$5,5 \cdot 10^{14}$ атомов $W/см^2$	$H/W = 1$
$CO/Fe$	$7,3 \cdot 10^{14}$ молекул $CO/см^2$	
Грань (111)	$7,1 \cdot 10^{14}$ атомов $Fe/см^2$	$CO/Fe = 1$
Грань (100)	$6,1 \cdot 10^{14}$ атомов $Fe/см^2$	$CO/Fe = 1$

Более сложные молекулы занимают сразу несколько соседних центров адсорбции. Некоторые из них могут блокировать часть центров за счет стерических факторов. Таковы молекулы олефинов, органических сульфидов с длинными цепями и т. п. Стерические затруднения могут стать причиной понижения теплоты адсорбции с увеличением степени заполнения.

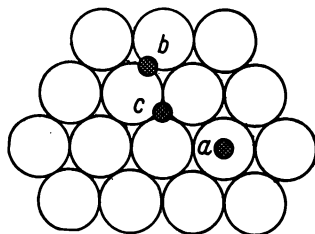


Рис. 74.

В тех случаях, когда адсорбент является полупроводником, заряд, создаваемый первыми адсорбированными ионами, затрудняет миграцию к поверхности заряженных частиц из объема и как следствие фиксацию других атомов. Согласно Эгрену и Дюка [4], расчет показывает, что теплота адсорбции должна уменьшаться по параболическому закону в зависимости от числа  $N$  адсорбированных молекул, причем настолько быстро, что при значении  $N_0$ , соответствующем примерно 1% полного покрытия поверхности, теплота адсорбции практически становится равной нулю (рис. 75).

Однако Волькенштейн [2] не согласен с этой точкой зрения, которая предполагает, что частица может оставаться в состоянии адсорбции лишь до тех пор, пока она удерживается локализован-



ными поблизости электроном или дыркой. Если нейтрализовать заряд хемосорбированной частицы, то она должна потерять связь с поверхностью. Отсюда следует вывод, что хемосорбированные частицы всегда заряжены, что противоречит введенному Волькенштейном понятию электронейтральной «слабой» связи, возникающей тогда, когда волновая функция адсорбированной частицы, находящейся на незначительном расстоянии от поверхности, начинает перекрываться волновыми функциями электронов кристалла или, в терминах Эгрена [5], когда электрон, принадлежащий адсорбату, проводит часть времени в кристалле.

Ограничение степеней заполнения поверхности величиной 1%, предсказанное Эгреном, снимается, если принять во внимание наличие «слабой», электрически нейтральной формы хемосорбции.

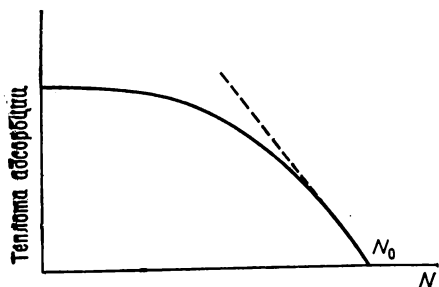


Рис. 75. Изменение теплоты адсорбции по параболическому закону в зависимости от числа  $N$  адсорбированных частиц [4].

При адсорбции на поверхности полупроводников их адсорбционная емкость по отношению к данному сорту молекул зависит от положения уровня Ферми на поверхности. Если уровень Ферми понижен (по сравнению с кристаллом), то адсорбционная емкость уменьшается для молекул — акцепторов электронов и, наоборот, увеличивается для молекул — доноров электронов. Поэтому акцепторные примеси должны затруднять адсорбцию любых газов, обладающих электроноакцепторной способностью, и облегчать адсорбцию электронодонорных газов. Следовательно, при адсорбции двух газов одновременно они будут мешать друг другу, если имеют одинаковую электрическую природу, и способствовать взаимной адсорбции, если имеют разную природу (один газ — донор, другой — акцептор).

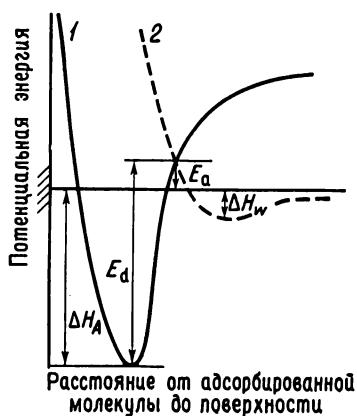
В общем случае для данной пары адсорбент — адсорбат почти всегда можно выделить температурные области, в которых протекает либо физическая адсорбция, либо хемосорбция. Обычно хемосорбция — медленный процесс при низких температурах, и его скорость возрастает с повышением температуры, так как этот процесс активированный ( $E$  порядка 10 ккал/моль). Тем не менее известны случаи хемосорбции и при низких температурах, например хемосорбция водорода на никеле. Энергия активации этого про-

цесса невелика, но тепловой эффект ( $\Delta H_{298K}^0$  от  $-20$  до  $-100$  ккал/моль) значительно превосходит теплоту физической адсорбции, которая имеет порядок величины теплоты испарения и, следовательно, позволяет провести различие между физической и химической формами адсорбции (рис. 76).

Существуют и промежуточные случаи. Поэтому некоторые авторы называют «хемосорбцией» быструю химическую адсорбцию, оставляя для химической адсорбции, идущей с измеримыми скоростями, термин «активированная адсорбция».

Рис. 76. Изменение потенциальной энергии молекулы в зависимости от расстояния до поверхности.

1 — активированная химическая адсорбция (энтальпия  $\Delta H_A$ ); 2 — физическая адсорбция (энтальпия  $\Delta H_w$ );  $E_a$  — энергия активации хемосорбции.



С точки зрения кинетики наибольший интерес представляет именно активированная форма адсорбции, так как она может в некоторых случаях оказывать существенное влияние на общую скорость превращения в системе газ — твердое тело.

## 6. Диссоциация адсорбированных молекул

Для активированной адсорбции конфигурация переходного состояния, очевидно, зависит от числа молекул (или атомов) и числа центров адсорбции, участвующих одновременно в одном элементарном акте адсорбции. Наиболее простые случаи из числа возможных представлены в табл. 6.2.

На практике часто реализуется последний случай. Так, например,  $O_2$  и  $H_2$  адсорбируются, как правило, в атомной форме на большинстве металлов и полупроводников.

Для кинетики реакций газ — твердое тело важно знать, в какой форме газ адсорбируется на поверхности. Теоретически это предсказать очень трудно даже тогда, когда адсорбент представляет собой полупроводник, к которому можно применить электронную теорию Волькенштейна [2].

Таблица 6.2

$AB + s \rightleftharpoons AB - s$	Молекула, адсорбированная на одиночном центре
$AB + s_2 \rightleftharpoons AB - s_2$	Молекула, адсорбированная на двойном центре
$AB + s_2 \rightleftharpoons s - A \dots B - s$	Молекула АВ, диссоциированная при адсорбции на двух соседних центрах
$AB + s_2 \rightleftharpoons A - s' + B - s'$	Молекула АВ, диссоциированная до или в момент адсорбции на двух удаленных центрах

AB — двухатомная молекула газа; s — простой центр адсорбции; s<sub>2</sub> — двойной центр адсорбции.

Эта теория позволяет предсказать предварительную диссоциацию молекулы газа АВ в зависимости от того, какой тип связи — сильная или слабая — реализуется в конкретном механизме адсорбции. Возможны различные комбинации.

**Сильная связь и несвязанная частица (рис. 77).** Свободный электрон решетки все более и более локализуется в окрестности

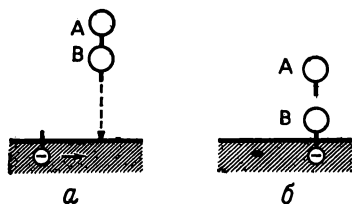


Рис. 77.

точки поверхности, к которой приближается молекула АВ. Это приводит к образованию связи между атомом В молекулы АВ и локализованным электроном, которая усиливается по мере приближения молекулы к поверхности. Одновременно происходит ослабление связи А—В. В конце концов атом В оказывается связанным с поверхностью сильной связью, а атом А превращается в свободный (случай молекулы Н<sub>2</sub>).

**Сильная связь и слабая связь.** Молекула АВ хемосорбируется сначала в слабосвязанной форме. Вовлечение свободной валентности поверхности вызывает разрыв валентной связи в молекуле АВ, т. е. ее диссоциацию на два свободных радикала А и В. Один из них остается слабосвязанным, тогда как другой, валентность которого насыщается свободной валентностью поверхности, переходит в состояние с сильной связью.

**Две сильные связи (рис. 78).** Разрыв связи в молекуле АВ, которая предполагается полярной, осуществляется без участия свободной валентности кристалла (ионного). Если адсорбент имеет подходящую кристаллическую структуру, то связь в молекуле АВ

поляризуется настолько, что под влиянием кристаллического поля молекула может диссоциировать на ионы  $A^+$  и  $B^-$ , связанные сильными связями с центрами «—» и «+» соответственно (случай адсорбции  $H_2O$ ).

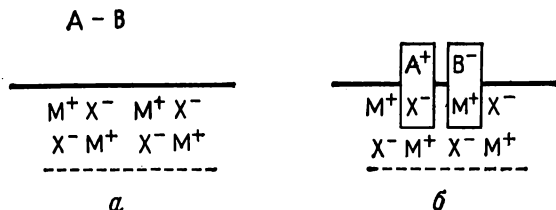


Рис. 78.

**Две слабые связи (рис. 79).** Валентная связь в молекуле  $AB$  разрывается при переходе на нее двух электронов от двух отрицательных ионов на поверхности твердого тела. При этом на поверхности образуются две положительно заряженные и локализованные дырки. Связь каждого из атомов  $A$  и  $B$  будет слабой, так

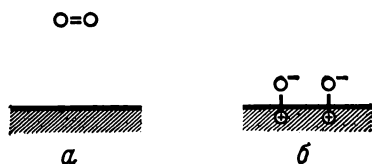


Рис. 79.

как делокализация дырки или, наоборот, локализация электрона, который рекомбинирует с положительной дыркой, не играет существенной роли (случай молекулы  $O_2$ ).

Возникает вопрос: будет ли молекула  $O_2$  диссоциировать, хемосорбируясь на поверхности, с образованием двух слабых связей? Ответ зависит не только от электронных, но и от геометрических факторов, проанализированных детально Баландиным и сотр. [6], которые нашли, что геометрические факторы могут иметь первостепенное значение во многих процессах адсорбции (теория мультиплетов).

### *в. Модель Ленгмюра. Расчет скоростей адсорбции и десорбции*

Хотя в результате экспериментов обычно получают изотерму адсорбции вида  $P^n$  (изотерму Фрейндлиха [7]), модель Ленгмюра, в силу своей простоты, очень часто используется при интерпретации адсорбционных стадий в реакциях на границе раздела газ — твердое тело.

Эта модель разработана для описания адсорбции на металлах при высоких температурах и низких давлениях газа, т. е. в условиях, когда физической адсорбцией можно пренебречь, а хемосорбция протекает обратимо. Ленгмюр [8] исходил из предположения, что каждый атом поверхности металла представляет собой центр адсорбции. Если к этому добавить условие однородности поверхности, то все центры будут эквивалентными и будут характеризоваться одной и той же теплотой адсорбции. Когда все центры оказываются занятыми ( $\theta = 1$ ), можно говорить о заполнении монослоя и насыщении поверхности.

**Адсорбция без диссоциации молекул.** Рассматриваемый случай имеет место, например, при восстановлении окислов металлов окисью углерода:



Обозначая через  $c_s = N_s/S$  концентрацию центров адсорбции на поверхности и через  $C_g = N_g/V$  объемную концентрацию газа (в молекулах на  $\text{см}^3$ ), с учетом теории активированного комплекса можно записать [3]

$$\vec{\mathcal{V}}_a = \frac{kT}{h} C_g c_s \frac{f^\ddagger}{F_g f_s} \exp(-E_0^a/RT), \quad (6.2)$$

где  $f^\ddagger$  — статистическая сумма активированного состояния в расчете на единицу поверхности, из которой исключен вклад поступательного движения вдоль одной из степеней свободы — в направлении координаты реакции;  $f_s$  — статистическая сумма состояний центров адсорбции (также на единицу поверхности);  $F_g$  — сумма состояний молекул газа в расчете на единицу объема;  $E_0^a$  соответствует энергии активации адсорбции при 0 К.

Если теперь обратиться к реакции десорбции, то ее скорость (отнесенная к единице площади поверхности) будет равна

$$\vec{\mathcal{V}}_d = \frac{kT}{h} c_a \frac{f^\ddagger}{f_a} \exp\left(-\frac{E_0^d}{RT}\right). \quad (6.3)$$

Здесь  $c_a = N_a/S$  — поверхностная концентрация центров адсорбции, занятых молекулами газа, а  $E_0^d$  — энергия активации десорбции при 0 К;  $f_a$  — сумма состояний молекул, адсорбированных на поверхности.

Результирующая удельная скорость адсорбции равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

$$\mathcal{V}_a = \vec{\mathcal{V}}_a - \vec{\mathcal{V}}_d \quad (6.4)$$

или

$$\mathcal{V}_a = \frac{kT}{h} \left[ C_g c_s \frac{f^\ddagger}{F_g f_s} \exp\left(-\frac{E_0^a}{RT}\right) - c_a \frac{f^\ddagger}{f_a} \exp\left(-\frac{E_0^d}{RT}\right) \right]. \quad (6.5)$$

В предположении, что адсорбционный слой неподвижен, молекулы адсорбата теряют, как минимум, три поступательные степени свободы и, возможно, внутренние степени свободы. Обозначим через  $b_g$  и  $b_a$  вклады внутренних степеней свободы в статистические суммы молекул газа в объеме и молекул, адсорбированных на поверхности, соответственно.  $f_s$  можно принять равной единице. Если ввести теперь понятие степени заполнения, определив ее как

$$\theta = \frac{c_s^0 - c_s}{c_s^0}, \quad (6.6)$$

то в состоянии равновесия будем иметь

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = P \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{1/2}} \frac{b_a}{b_g} \exp\left(\frac{E_0^d - E_0^a}{RT}\right), \quad (6.7)$$

где  $P = kTC_g$ .

Теплота адсорбции при 0 К равна

$$(\Delta H_0^0)_a = E_0^a - E_0^d. \quad (6.8)$$

Поэтому в качестве константы равновесия процесса адсорбции можно принять величину

$$K_a = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{1/2}} \frac{b_a}{b_g} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^0}{RT}\right). \quad (6.9)$$

Отсюда легко получить изотерму адсорбции Ленгмюра:

$$\theta = \frac{K_a P}{1 + K_a P}. \quad (6.10)$$

Уравнение (6.5) для результирующей скорости адсорбции можно представить в форме

$$\mathcal{V}_a = \vec{k}'_a C_g c_s - \vec{k}'_a c_a. \quad (6.11)$$

Если поделить константу  $\vec{k}'_a$  на величину  $kT$  с целью замены  $C_g$  на  $P$  и ввести в рассмотрение начальную концентрацию свободных центров адсорбции  $c_s^0$ , получим уравнение

$$\mathcal{V}_a = \vec{k}_a P (1 - \theta) - \vec{k}_d \theta, \quad (6.12)$$

откуда

$$K_a = \frac{\vec{k}_a}{\vec{k}_d}. \quad (6.13)$$

Обозначая через  $E_a$  энергию активации адсорбции при температуре  $T$ , можно в первом приближении выразить скорость адсорб-

ции на единицу поверхности уравнением

$$\mathcal{V}_a = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) C_g c_s - \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-E_a + \Delta H_a}{RT}\right) c_a. \quad (6.14)$$

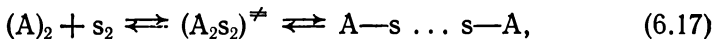
**Адсорбция без диссоциации, когда молекула занимает сразу два центра.** Для этого процесса можно записать



Расчет не отличается от предыдущего случая [уравнение (6.14)] при условии замены в конечных выражениях концентрации простых центров  $c_s$  на концентрацию двойных центров адсорбции  $c_{s_2}$ . Последняя может быть связана с концентрацией простых центров на чистой поверхности, когда каждый центр имеет в среднем  $q$  ближайших соседей. Действительно, молекула имеет  $q$  возможностей занять данный центр и один из его ближайших соседей. Но при таком рассмотрении, если перебрать все  $c_s$  простых центров, каждый двойной центр окажется учтенным дважды. Следовательно, поверхностная концентрация двойных центров  $c_{s_2} = (q/2) c_s$  и скорость прямой реакции адсорбции необходимо умножить на  $q/2$ :

$$\vec{\mathcal{V}}_a = \frac{q}{2} \frac{kT}{h} C_g c_s \frac{f^\ddagger}{F_g f_s} \exp\left(-\frac{E_0^a}{RT}\right). \quad (6.16)$$

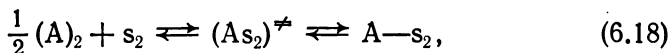
**Диссоциативная адсорбция.** Если в результате адсорбции диссоциация молекул происходит таким образом, что атомы при этом занимают два соседних, взаимно дополняющих центра согласно схеме



то расчет не будет отличаться от предыдущего случая, когда молекула занимала два соседних центра без диссоциации на атомы. Изотерма адсорбции по-прежнему будет иметь вид (6.12), где давление входит в первой степени.

Если диссоциация сопровождается миграцией атомов от одного центра к другому, то необходимо рассмотреть два возможных случая:

*Скорость адсорбции велика по сравнению со скоростью перемещения атомов от центра к центру* (лимитирует стадия адсорбции). Тогда равновесие адсорбции и десорбции с активированным комплексом можно представить в виде



и расчет приводит к выражению, аналогичному уравнению (6.12), в котором вместо  $P$  фигурирует  $P^{1/2}$ :

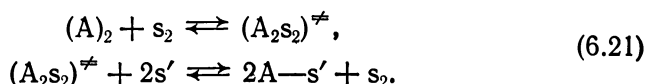
$$\mathcal{V}_a = \vec{k}_a P^{1/2} (1 - \theta) - \vec{k}_d \theta. \quad (6.19)$$

Здесь  $\theta$  соответствует доле поверхности, занятой адсорбированными атомами.

При низких давлениях или в общем случае если равновесие достигается при небольших степенях заполнения поверхности, получим

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_a P^{1/2}. \quad (6.20)$$

Скорость перемещения атомов от центра к центру велика по сравнению со скоростью адсорбции (лимитирует стадия адсорбции). Обозначая через  $s_2$  центры, на которых адсорбируются молекулы, и через  $s'$  центры, занятые атомами, равновесие с активированным комплексом можно представить в форме



Тогда скорость адсорбции станет равной

$$\vec{\gamma}_a = \vec{k}_a' C_g c_{s_2}, \quad (6.22)$$

а скорость десорбции запишется как

$$\overleftarrow{\gamma}_d = \frac{\overleftarrow{k}_d (c_{a'})^2 c_{s_2}}{(c_{s'})^2}, \quad (6.23)$$

откуда легко перейти к результирующей скорости

$$\gamma_a = \vec{\gamma}_a - \overleftarrow{\gamma}_d = c_{s_2} \left[ \frac{\vec{k}_a'}{kT} P - \overleftarrow{k}_d \left( \frac{c_{a'}}{c_{s'}} \right)^2 \right]. \quad (6.24)$$

В состоянии равновесия, если через  $\theta$  обозначить степень заполнения поверхности адсорбированными атомами, получим

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \sqrt{K_a} P^{1/2}. \quad (6.25)$$

Это выражение аналогично уравнению (6.20) с той лишь разницей, что вместо  $K_a$  в него входит  $\sqrt{K_a}$ .

Итак, в обоих случаях степень заполнения в состоянии равновесия является гомографической функцией корня квадратного из давления. Обычно скорость адсорбции хорошо описывается уравнением (6.24), поэтому второй вариант механизма, когда скорость установления адсорбционного равновесия лимитируется стадией адсорбции, является более распространенным.

Из изложенного выше следует, что скорость адсорбции можно рассчитать лишь при условии, если известен механизм реакции, т. е. если имеется достаточное число экспериментальных данных,



позволяющих предсказать конфигурацию активированного комплекса в равновесии с реагирующими частицами и вычислить его концентрацию.

**Подвижность адсорбированных молекул.** Среднее время жизни  $\tau$  адсорбированной молекулы, равное обратной величине константы скорости, можно определить из выражения (6.3) для скорости десорбции:

$$\tau = \frac{h}{kT} \frac{f_a}{f^\ddagger} \exp\left(\frac{E_0^d}{RT}\right). \quad (6.26)$$

Это время тем больше, чем выше энергия  $E_0^d$  и чем больше отношение  $f_a/f^\ddagger$ . Величина  $E_0^d = E_0^a - (\Delta H_0^o)_a$  положительна и превышает абсолютное значение теплоты адсорбции при 0 К. Следовательно, энергия активации десорбции тем больше, чем больше по абсолютной величине теплота адсорбции.

Отношение  $f_a/f^\ddagger$  возрастает, если увеличивается число степеней свободы молекулы при переходе ее из состояния, соответствующего активированному комплексу, в состояние адсорбции на поверхности.

Но для перехода с одного центра адсорбции на соседний молекуле требуется преодолеть энергетический барьер  $\epsilon_0^d$ , который значительно ниже  $E_0^d$ . Поэтому среднее время жизни молекулы на данном центре равно всего лишь

$$\tau' = \frac{h}{kT} \frac{f_a}{f^\ddagger} \exp\left(\frac{\epsilon_0^d}{RT}\right). \quad (6.27)$$

Разность  $E_0^d - \epsilon_0^d \approx 10$  ккал/моль при  $T = 273$  К приводит к отношению времен  $\tau/\tau' \sim 10^4$ . Это означает, что адсорбированная молекула успеет побывать в среднем на  $10^4$  центрах, прежде чем десорбируется в газовую фазу.

Отношение  $\tau/\tau'$  очень быстро убывает при увеличении расстояния между центрами адсорбции. Поэтому в модели Ленгмюра в принципе возможны случаи как полностью локализованной, так и полностью делокализованной адсорбции.

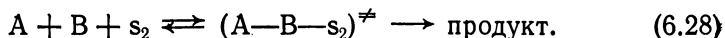
### *г. Межмолекулярные взаимодействия в слое адсорбата и гетерогенность поверхности*

Все предыдущие расчеты выполнены в предположении, что поверхность адсорбента однородна (имеется лишь один тип центров адсорбции) и что между адсорбированными молекулами отсутствует латеральное взаимодействие. Однако на практике, в силу того что поверхность неоднородна, величина  $|\Delta H_a^o|$  становится функцией степени заполнения  $\theta$ , чаще всего убывающей.

Различные типы изотерм, полученные для разных зависимостей  $|\Delta H_a^0|$  от степени заполнения, можно найти в работах, посвященных адсорбции [1].

*д. Реакций между адсорбированными молекулами.  
Бимолекулярные процессы*

В тех случаях, когда в результате реакции между газом и твердым телом образуются другой газ и другая твердая фаза (как, например, при восстановлении окислов металлов водородом или СО), существует возможность образования газообразного продукта за счет реакции между адсорбированными молекулами:



Эта задача является классической для каталитических реакций, и здесь будет дан лишь краткий вывод выражения для абсолютной скорости реакции. Детали можно найти в специальных работах.

Для начала нужно определить концентрацию двойных центров по отношению к концентрации простых центров. Если обозначить через  $\theta_1$  и  $\theta_2$  соответствующие степени заполнения поверхности молекулами газов А и В, а через  $q$ , как и раньше, число ближайших соседей на чистой поверхности, то при частичном заполнении поверхности оно уменьшится до  $q(1 - \theta_1 - \theta_2)$ . Тогда число двойных центров на единицу поверхности будет равно  $(1/2)c_s q(1 - \theta_1 - \theta_2)$ .

Величины  $\theta_1$  и  $\theta_2$  можно выразить через концентрации веществ  $c_{a_1}$  и  $c_{a_2}$  на поверхности твердого тела:

$$\theta_1 = \frac{c_{a_1}}{c_{a_1} + c_{a_2} + c_s}, \quad (6.29)$$

$$\theta_2 = \frac{c_{a_2}}{c_{a_1} + c_{a_2} + c_s}. \quad (6.30)$$

Если  $L = c_{a_1} + c_{a_2} + c_s$  — общее число центров, приходящихся на единицу свободной поверхности, то поверхностная концентрация двойных центров выразится как

$$c_{a_2} = \frac{qc_s^2}{2L}. \quad (6.31)$$

Согласно теории абсолютных скоростей реакций,

$$\gamma_a = \frac{q}{2} \frac{C_{g_1} C_{g_2} c_s^2}{L} \frac{kT}{h} \frac{f^*}{F_{g_1} F_{g_2} f_{s_2}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right). \quad (6.32)$$

Это уравнение можно использовать для различных практических целей [3, 9].

## Б. Диффузионный скачок

В случае самодиффузии приходится иметь дело с достаточно простым процессом — движением атома от центра к центру.

Существуют три возможных способа реализовать такое движение:

- обмен с вакантным центром;
- прямой обмен с соседним атомом;
- перемещение через межузельное пространство.

Первый из этих способов связан с минимальными энергетическими затратами. Рассмотрим применимость элементарной теории

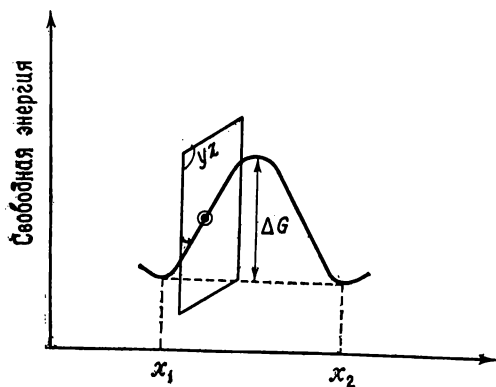


Рис. 80. Свободная энергия активации  $\Delta G$  для свободного осциллятора в плоскости  $yz$  [10].

абсолютных скоростей реакций к модели атомного скачка (в адиабатическом приближении), которая схематически представлена на рис. 80. В этой модели атом перескакивает из одного стабильного положения в другое, вакантное, расположенное рядом (центр внедрения или замещения). Переход осуществляется под воздействием тепловых колебаний с частотой  $\nu$  около положения равновесия. Иначе говоря, атом можно рассматривать как гармонический осциллятор, обладающий тремя степенями свободы в любом из равновесных положений  $x_1$  или  $x_2$  (рис. 80). Однако в окрестности вершины потенциального барьера атом должен рассматриваться как осциллятор с двумя степенями свободы, т. е. как колеблющийся в плоскости  $yz$ , перпендикулярной направлению скачка  $x_1x_2$ .

### а. Вероятность диффузионного скачка в одном направлении

Напомним некоторые положения теории Эйринга [3]. Абсолютная скорость реакции в единице объема  $\mathcal{V}^0$  равна числу активированных комплексов, пересекающих в единицу времени в единице

объема потенциальный барьер слева направо:

$$\gamma = \frac{C^\ddagger}{\tau}. \quad (6.33)$$

Здесь  $C^\ddagger$  — концентрация активированного комплекса, а  $\tau$  — среднее время жизни активированного комплекса, равное времени прохождения вершины потенциального барьера.

Обозначим через  $\bar{x}$  среднюю скорость движения активированного комплекса над потенциальным барьером в направлении  $x_1, x_2$  — вдоль координаты реакции. Пусть также  $\delta$  — ширина потенциального барьера на вершине, которая предполагается достаточно плоской, чтобы можно было заменить ее отрезком прямой. Тогда среднее время жизни активированного комплекса будет равно

$$\tau = \delta / \bar{x}.$$

В случае диффузии константа скорости  $k$  выражает вероятность перескока атома из одного положения в другое в заданном направлении. Предположим, что в ансамбле  $C$  атомов, приходящихся на единицу объема кристалла,  $C_1$  атомов находится в равновесии с  $C^\ddagger$  атомами на вершине потенциального барьера. Следовательно, вероятность перескока  $k$  равна

$$k = \frac{C^\ddagger}{C_1} \frac{\bar{x}}{\delta}. \quad (6.34)$$

Кроме того, в соответствии с выводами квантовой механики необходимо также учитывать вероятность туннелирования, что приведет к появлению дополнительного множителя, который называют трансмиссионным коэффициентом и который может быть больше единицы. Для упрощения примем этот коэффициент за единицу.

Таким образом, задача сводится к тому, чтобы выразить  $C^\ddagger$ ,  $\bar{x}$  и  $\delta$  через свойства системы, которые можно измерить или рассчитать. Поскольку по предположению активированные комплексы находятся в равновесии, для расчета величины  $\bar{x}$  можно воспользоваться распределением Максвелла — Больцмана, согласно которому вероятность нахождения атома, движущегося в направлении  $x$  со скоростью, лежащей в пределах от  $\dot{x}$  до  $\dot{x} + d\dot{x}$ , пропорциональна величине

$$\exp\left(-\frac{1}{2} m \dot{x}^2 / kT\right) d\dot{x}. \quad (6.35)$$

Средняя скорость в положительном направлении оси  $x$  равна

$$\bar{\dot{x}} = \frac{\int_0^{+\infty} \dot{x} \exp(-m^* \dot{x}^2/2kT) d\dot{x}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-m^* \dot{x}^2/2kT) d\dot{x}}. \quad (6.36)$$

Интегрирование дает выражение

$$\bar{\dot{x}} = (kT/2\pi m^*)^{1/2}, \quad (6.37)$$

где  $m^*$  — эффективная масса активированного комплекса [10].

Величину  $C^\ddagger$  можно выразить через константу равновесия  $K^\ddagger$  атомов в стабильных положениях типа  $x_1$  с активированными комплексами:

$$K^\ddagger = \frac{C^\ddagger}{C_1}. \quad (6.38)$$

Статистическая квантовая термодинамика позволяет рассчитать  $K^\ddagger$  через статистические суммы состояний  $F_1$  и  $F^\ddagger$  атомов в положениях типа  $x_1$  и активированных комплексов соответственно.

Как уже говорилось выше, в статистической сумме  $F^\ddagger$  нужно учитывать только две колебательные степени свободы и одну поступательную — в направлении координаты реакции, ведущую к распаду активированного состояния. Если выбрать  $\delta$  достаточно малой, то потенциальную энергию на вершине барьера можно считать постоянной (плоская вершина) по всей длине этой координаты распада комплекса.

Сумма состояний, относящаяся к единственной поступательной степени свободы, на длине  $\delta$  равна

$$F_{tr(1)}^\ddagger = \frac{\delta (2\pi m^* kT)^{1/2}}{h}, \quad (6.39)$$

где  $h$  — постоянная Планка.

Сумма колебательных состояний для каждой из степеней свободы имеет вид

$$F_{vib}^\ddagger = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\theta_{vib}}{T}\right) \right]^{-1}. \quad (6.40)$$

Здесь за основное состояние принята энергия колебаний при 0 К. Если принять в качестве характеристической температуры  $\theta_{vib}$  активированного комплекса и атомов в состоянии  $x_1$  величину  $h\nu/k$ ,

то для  $K^\ddagger$  получим

$$K^\ddagger = \frac{F_{\text{tr}}^\ddagger (F_{\text{vib}}^\ddagger)^2}{(F_{\text{vib}}^\ddagger)^3} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right), \quad (6.41)$$

$$K^\ddagger = \frac{\delta (2\pi m^* kT)^{1/2}}{h} \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right).$$

Теперь можно найти окончательное выражение для константы скорости  $k$ , подставляя в уравнение (6.34) вместо  $K^\ddagger$  и  $\bar{x}$  их выражения (6.41) и (6.37):

$$k = \frac{kT}{h} \left[1 - \exp\left(-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (6.42)$$

где  $E_0 = \Delta H_0^\ddagger$  — энергия активации при 0 К. Напомним, что  $kT/h = 6,25 \cdot 10^{12} T/300 \text{ с}^{-1}$ .

Можно считать, что отношение

$$K'^\ddagger = \frac{F'^\ddagger}{F_1} \exp\left(-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}\right),$$

в котором  $F'^\ddagger = hF^\ddagger/\delta(2\pi m^* kT)^{1/2}$  — парциальная статистическая сумма, относящаяся к двум колебательным степеням свободы, представляет собой константу равновесия. Однако эта константа не является истинной константой равновесия, так как она рассчитана через отношение статистических сумм, в которых учтено разное число степеней свободы.

Предположим, что вместо того, чтобы исключить  $\delta$  из произведения нескольких величин в выражении для  $k$ , мы выбрали для нее значение

$$\delta = \frac{h}{(2\pi m^* kT)^{1/2}}, \quad (6.43)$$

что составляет по порядку величины  $10^{-8}$  см. Тогда сумма состояний, относящаяся к поступательной степени свободы активированного комплекса, будет равна единице.

При этом условии  $F^\ddagger$  и  $F'^\ddagger$  оказываются идентичными, и  $K'^\ddagger$  может рассматриваться как истинная константа равновесия, к которой применимы все законы классической термодинамики. В частности, можно записать

$$-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{RT} = \lg K'^\ddagger. \quad (6.44)$$

Отсюда легко получается классическое выражение

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (6.45)$$

где  $E$  — энергия активации при температуре системы и  $\frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right)$  — частотный фактор.

К такому же или близкому по виду выражению для вероятности диффузионного скачка приводят и некоторые другие способы рассмотрения [11—13].

**б. Эффективная частота скачков**  
в данном кристаллографическом направлении

Если миграция атомов происходит по вакансионному механизму, то скачок рассматриваемого атома возможен только в том случае, когда в соседнем узле имеется вакансия.

Пусть  $N_1$  — число вакансий в единице объема кристалла, содержащего  $N$  атомов. Вероятность того, что какой-либо из рассматриваемых центров окажется занят вакансией, равна отношению  $N_1/N$ , которое можно найти, используя методы статистической термодинамики. При температуре  $T$

$$N_1/N = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right). \quad (6.46)$$

Здесь  $\Delta S_f$  и  $\Delta H_f$  — соответственно энтропия и энтальпия образования дефекта (вакансии).

Согласно некоторым механизмам, при диффузии происходит коррелированное движение атомов, когда направление последующих перескоков определяется направлением предыдущих [14]. Если принять, что фактор корреляции  $f$  не слишком отличается от единицы, то эффективная частота перескоков  $\Gamma_s$  в данном направлении  $\vec{s}$  равна не константе  $k$ , а произведению этой константы и вероятности  $W$  того, что вакансия будет занимать соседний центр в направлении скачка. Будем считать  $W$  равной  $N_1/N$ , и тогда

$$\Gamma_s = Wk = \frac{N_1}{N} k. \quad (6.47)$$

Заменяя в этом соотношении  $N_1/N$  и  $k$  их выражениями (6.46) и (6.45), для частоты диффузионных скачков в данном направлении получим

$$\Gamma_s = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_f}{RT}\right), \quad (6.48)$$

где введены обозначения  $\Delta S^{0\ddagger} = \Delta S_m$  и  $E = \Delta H_m$ , чтобы отличить энтропию и энергию активации миграции атомов от соответствующих величин  $\Delta S_f$  и  $\Delta H_f$  для формирования дефектов.

## II. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Поскольку химический обмен между газом и твердой фазой осуществляется через образование промежуточных адсорбированных частиц (молекул, атомов, радикалов), должны существовать процессы, обеспечивающие переход этих частиц из адсорбированного состояния в твердый продукт реакции и наоборот. Точно так же существование обмена химическими компонентами между двумя твердыми фазами через границу раздела подразумевает протекание каких-то процессов на поверхности раздела.

Задача заключается в том, чтобы определить, какие из этих процессов можно считать элементарными стадиями. Но, как правильно заметил Будар [15], нельзя написать уравнение элементарной стадии по своему усмотрению. Оно должно отвечать реальному течению процесса на молекулярном уровне.

Что касается адсорбции, десорбции и самодиффузии, модели этих процессов, даже упрощенные, на которых основан вывод уравнений скорости, нашли свое подтверждение в многочисленных прямых экспериментальных наблюдениях. Далеко не так просто обстоят дела, когда речь идет об элементарных реакциях на границе раздела фаз, поскольку их редко удается выделить в чистом виде или наблюдать экспериментально. Поэтому полезно всегда учитывать в известной степени гипотетический характер основных молекулярных моделей, привлекаемых обычно для описания элементарных процессов на поверхности раздела.

Рассмотрим несколько таких примеров.

### А. Элементарные процессы на границе раздела при окислении металлов (с образованием защитного слоя)

Молекулярные модели межфазных реакций предложены Систелем [16]. Эти модели включают в рассмотрение, с одной стороны, поверхность раздела окисел — газ (внешнюю поверхность раздела) с адсорбированными на ней моноатомными молекулами газа  $G$ , а с другой — внутреннюю поверхность раздела металл — окисел вместе с пограничными атомами металла. Обе поверхности раздела связаны между собой диффузией активных частиц через слой окисла, который предполагается непроницаемым для молекул газа.

Природа диффундирующих частиц зависит от типа разупорядоченности кристаллической решетки окисла. Будем считать их нейтральными. Каждая модель должна выявить природу активированного комплекса и возможный путь реакции для того, чтобы описать элементарную реакцию, основываясь на теории абсолютных скоростей. В рассмотренных ниже моделях концентрация диффундирующих частиц выражена через число частиц на единицу площади данной кристаллографической поверхности.



Если взять, например, простую кубическую решетку с параметром  $a$ , то поверхностная концентрация  $c$  в атомной плоскости и число диффундирующих частиц в слое толщиной  $a$ , прилежащем к той же атомной плоскости, будут близки по порядку величины лишь в том случае, когда среднее расстояние между двумя диффундирующими частицами примерно равно длине диффузионного прыжка в соседний не занятый центр. Тогда объемная концентрация диффундирующих частиц  $C$  оказывается связанной с поверхностной концентрацией  $c$  в данной кристаллографической плоскости соотношением пропорциональности  $c = aC$ .

Однако диффундирующие частицы присутствуют в кристалле в очень небольших количествах (по предположению), и, следовательно, сформулированное выше соотношение пропорциональности не применяется. Действительно, в кубической решетке  $c \sim C^{1/2}$ , и потребовалось бы вводить  $c^{1/2}$  в уравнения диффузии.

Чтобы преодолеть эту трудность, оставаясь в рамках принятых моделей, мы ввели в рассмотрение [17] (в соответствии с теорией случайных диффузионных перемещений в твердом теле) объемные концентрации диффундирующих частиц, включив одновременно в уравнение скорости элементарных стадий поверхностные концентрации адсорбированных веществ. Если все константы скорости  $k$  имеют размерность частоты, то скорости будут выражаться произведением этих констант и соответствующего числа частиц. Очевидно, число частиц равно произведению поверхностной концентрации и величины площади, если речь идет об адсорбированных молекулах, или произведению объемной концентрации и величины объема, если речь идет о диффузии в объеме.

Нам удалось применить уравнения для прыжкового механизма диффузии, предложенные А. Эйрингом и Е. Эйрингом [18], для описания механизма процессов переноса в среде с неоднородной концентрацией [30].

Рассмотрим некоторую среду с поперечным сечением, равным единице, которая поделена на слои толщиной  $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_i, \dots, \lambda_n$ , так что в каждом слое концентрацию частиц, находящихся в стабильных положениях (в минимуме потенциальной энергии), можно считать однородной.

Пусть  $\lambda_i C_i$  — число частиц на дне  $i$ -й потенциальной ямы, приходящихся на единицу площади сечения, перпендикулярного направлению диффузионного потока (рис. 81);  $\vec{\kappa}_i$  и  $\vec{\kappa}'_i$  — скорости перескоков молекулы из  $i$ -й потенциальной ямы вперед и назад соответственно. В гл. 7 будет дана теория последовательности диффузионных скачков, основанная на теории случайных блужданий частицы, откуда можно будет найти более точное значение параметра  $\lambda_i$ . Сейчас же для нас достаточно принять его равным величине межатомного расстояния.

Если  $n$ -й элемент объема является последним перед поверхностью раздела, то диффундирующая частица не может совершить диффузионный прыжок в  $(n+1)$ -ю потенциальную яму. Вместо диффузионного прыжка в этом направлении мы должны ввести межфазную элементарную стадию с конфигурацией активированного комплекса, следующей из той или иной молекулярной модели. Найденную выше для случая самодиффузии [уравнение (6.46)] вероятность  $W$  того, что соседний центр окажется свободным, мы должны заменить на вероятность перехода активированного комплекса в состояние, соответствующее продуктам реакции.

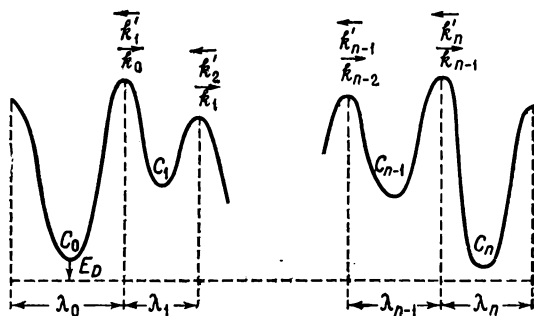


Рис. 81. Схема последовательности потенциальных барьеров в направлении потока диффундирующих частиц в твердом теле или жидкости [18].

Удельная скорость элементарного процесса на границе раздела запишется в виде

$$\vec{\gamma} = \lambda_n C_n \vec{\kappa}_n W_{n+1}, \quad (6.49)$$

если исходным состоянием являются диффундирующие в твердом теле частицы, которые, согласно уравнению (6.49), переходят в адсорбированное состояние. Для обратного процесса

$$\overleftarrow{\gamma} = c_{n+1} \overleftarrow{\kappa}_{n+1} W_n. \quad (6.50)$$

Если исследуемый процесс обратим, то результирующая удельная скорость, как обычно, равна

$$\gamma = \lambda_n C_n \vec{\kappa}_n W_{n+1} - c_{n+1} \overleftarrow{\kappa}_{n+1} W_n. \quad (6.51)$$

По условию  $C$  представляет собой объемную концентрацию, а  $c$  — поверхностную. По аналогии, обозначим через  $N$  число частиц в объеме, в котором концентрация  $C$  однородна, и через  $n$  число частиц на поверхности, на которой  $c$  также однородна.

В рассматриваемых молекулярных моделях предполагается, что газ  $G$  состоит из моноатомных молекул, а ионы  $G^-$  и  $M^+$  одна-

лентны. Кроме того, твердая фаза МГ считается чисто ионным полупроводником с преимущественно электронной проводимостью.

Согласно теории Волькенштейна [2], между твердым полупроводником и адсорбированной молекулой газа может установиться связь двух типов: одноэлектронная связь, приводящая к слабой форме хемосорбции, и двухэлектронная связь, отвечающая прочной форме хемосорбции.

В теории Волькенштейна предполагается, что равновесие с газовой фазой может устанавливаться только в случае слабой формы хемосорбции.

Катионы  $M^+$ , выходящие на поверхность, рассматриваются исключительно как центры адсорбции чистой поверхности с концентрацией  $c_s^0$ . В обозначениях Бессона [19] такой центр может быть записан как  $\langle M^+ \rangle_{+s}^0$ .

Эта система обозначений свободна от недостатков системы Вагнера и Шоттки [20], в которой электрический заряд каждого кристаллического центра не учитывается в явном виде, что исключает возможность непосредственной проверки как условия электронейтральности гетерогенной реакции, так и условия стехиометрии идеальной кристаллической решетки.

1. Любой центр кристаллической ионной решетки в системе Бессона обозначается символом  $\langle \rangle$ , более удобным в написании, чем символ  $\square$ , принятый в системе Вагнера и Шоттки. Символ  $\langle \rangle$  имеет индекс «+» или «-», соответствующий заряду данного центра в бездефектной стехиометрической решетке (нормальный заряд  $q_n$  центра). Частица (ион или атом), которая занимает этот центр, записывается с учетом ее собственного электрического заряда (реальный заряд  $q_r$  центра). Эффективный заряд центра определяется как разность  $q_e = q_r - q_n$ . Этот заряд соответствует представлениям о заряде иона в гомогенных реакциях и обозначается с помощью индекса в верхней части символа центра. Очевидно, если центр занят частицей, которая в нем и должна находиться, например собственным ионом решетки, то  $q_e = 0$ , и соответствующий индекс в обозначении центра можно опустить вообще. Однако часто эффективный заряд отличается от нуля. Так, например, в случае катионной вакансии, расположенной в одновалентном узле решетки, необходимо использовать обозначение  $\langle \rangle_{+}^-$ .

2. Любые частицы X (нейтральные или заряженные), если они расположены в междоузлиях решетки, обозначаются символом (X), более удобным в написании, чем символ  $\circ$  в обозначениях Шоттки. Все междоузельные центры, геометрически локализованные по отношению к нормальным узлам решетки, имеют заряд  $q_n = 0$ . Следовательно, для них всегда  $q_e = q_r$ .

В табл. 6.3 даны различные примеры обозначений для твердой фазы МГ, в которой М и G — одновалентные ионы.

Таблица 6.3

- 
- $\langle M^+ \rangle_+^0$  — ион  $M^+$  в нормальном катионном узле решетки;  
 $\langle G^- \rangle_-^0$  — ион  $G^-$  в нормальном анионном узле решетки;  
 $\langle \rangle_+^-$  — катионная вакансия;  
 $\langle \rangle_-^+$  — анионная вакансия;  
 $\langle N^{2+} \rangle_+^+$  — примесный двухвалентный ион в катионном узле решетки.

## Заряженные дефекты

- $(M^+)^+$  — межузельный катион;  
 $(G^-)^-$  — межузельный анион;  
 $(e^-)^-$  — электрон в междоузлии;  
 $(p^+)^+$  — положительная дырка в междоузлии.

## Нейтральные дефекты

- $(M^+)^+, (e^-)^-$  или  $(M^+)^{\times}$   
 $(G^-)^-, (p^+)^+$  или  $(G^-)^{\times}$
- 

Условимся обозначать индексом  $s$  те центры, которые расположены на поверхности. Например:

$$\langle M^+ \rangle_{+s}^0 - G.$$

Условимся также в группе ионов, соответствующей нормальным положениям их в решетке, разделять обозначения этих ионов запятой:

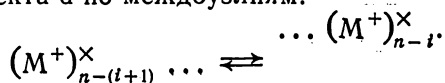
$$\langle G^- \rangle_-^0, \quad \langle M^+ \rangle_+^0.$$

Кроме того, при написании последовательности стадий будем отмечать смещением строки разные положения частиц, участвующих в реакции:

$$\dots + \langle M^+ \rangle_{+s}^0 - \langle G^- \rangle_-^0, \quad \langle \rangle_+^- \rightleftharpoons \langle M^+ \rangle_+^0 \langle G^- \rangle_{-s}^0, \quad \langle M^+ \rangle_{+s}^0. \\ (M^+)_n^+ \dots$$

Это уравнение отражает переход межузельного катиона  $(M^+)_n^+$  из  $n$ -го диффузионного слоя в катионную вакансию на поверхности, ассоциированную с прочно хемосорбированным на поверхностном катионном центре атомом газа:  $\langle M^+ \rangle_{+s}^0 - \langle G^- \rangle_-^0$ . Результатом реакции является образование новой пары ионов на поверхности (аниона  $\langle G^- \rangle_{-s}^0$  и катиона  $\langle M^+ \rangle_{+s}^0$ ).

В качестве другого примера запишем диффузию нейтрального катионного дефекта  $d$  по междоузлиям:



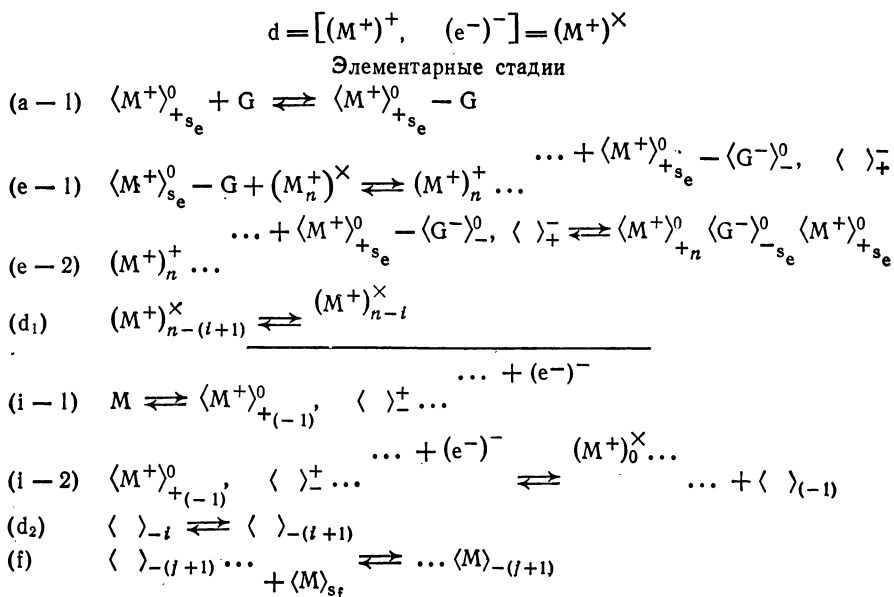
*а. Случай, когда твердая фаза  $MG$  — полупроводник  $n$ -типа с катионами в междоузлиях*

Модель, соответствующая этому случаю, представлена плоским сечением в слое, перпендикулярном поверхности раздела (рис. 80).

Нейтральный катионный дефект в междоузлии  $d = (M^+)^\times$ , перемещаясь за счет диффузии, занимает положение в междоузлии в непосредственной близости от внешней поверхности раздела. Каждая стадия предполагается обратимой.

**Элементарные процессы на внешней поверхности раздела.** Первая стадия ( $e - 1$ ) состоит в переносе электрона от диффундирующей частицы  $d$  к атому газа, хемосорбированному ранее в слабой форме [стадия ( $a - 1$ )]. Перенос электрона осуществляется при участии центра адсорбции  $\langle M^+ \rangle_{+s}^0$ . В результате слабая связь хемосорбированного атома переходит в сильную [табл. 6.4, стадия ( $e - 1$ )].

Таблица 6.4

Диффузия в фазе  $MG$  по межузельным катионам

Вблизи поверхностного аниона  $\langle G^- \rangle_{-s_e}^0$  образуются поверхностные катионные вакансии, число которых в среднем равно числу вновь образованных поверхностных анионов (рис. 82, а, б, в).

Активированный комплекс образован ансамблем  $G, \langle M^{2+} \rangle_{+s_e}^+, (M^+)^+$  и двумя электронами, из которых один локализован между

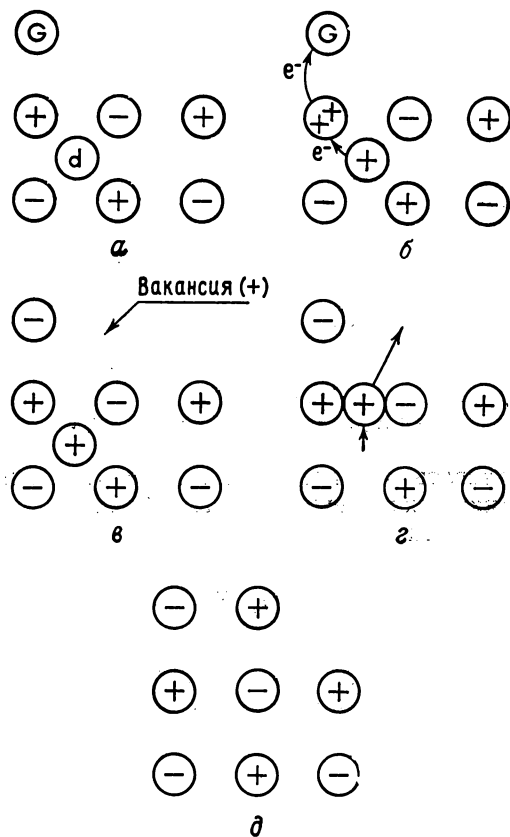


Рис. 82.

$G$  и ионом  $\langle M^{2+} \rangle_{+s_e}^+$ , а другой — между этим же ионом и межузельным катионом  $(M^+)^+$ .

Вторая стадия включает переход межузельного катиона в катионную вакансию на поверхности, образованную по соседству с прочно хемосорбированным атомом газа. Таким образом, появляется новая пара ионов — катион и анион на поверхности [табл. 6.4, стадия (е — 2), и рис. 82, д].

Рассмотренная реакция относится к тому же типу, что и исчезновение френкелевского дефекта. Активированный комплекс (рис. 82, з) имеет структуру, весьма сходную со структурой переходного состояния при диффузии.

Теперь можно попытаться выразить удельную скорость рассмотренных стадий (в пересчете на единицу площади внешней поверхности раздела).

**Первая стадия.** Воспользуемся уравнением (6.51) для определения скорости первой элементарной стадии. Пусть  $C_n$  — концентрация диффундирующих частиц вблизи поверхности раздела;  $\mathcal{V}_{e_1}$  — удельная скорость в расчете на единицу площади поверхности раздела.

Вероятность найти хемосорбированный атом по соседству с диффундирующей частицей определяется отношением числа слабосвязанных центров адсорбции  $c_a$  к полному числу центров  $c_s^0$  на единицу площади поверхности:

$$W_{1, n+1} = \frac{c_a}{c_s^0} = \theta_a, \quad (6.52)$$

откуда

$$\vec{\mathcal{V}}_{e_1} = \lambda_n C_n \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \theta_a. \quad (6.53)$$

Так, если полагать, что все процессы обратимы в соответствии с принципом микроскопической обратимости, то отношение констант прямой и обратной реакций равно константе равновесия  $K_{e_1}$ :

$$\frac{\vec{k}_{e_1}}{\overleftarrow{k}_{e_1}} = K_{e_1}. \quad (6.54)$$

Реакция, обратная стадии (е — 1), состоит в переходе электрона от прочно хемосорбированного атома, ассоциированного с катионной вакансией, на ионизированный дефект  $(M^+)^+$ , число которых равно  $\lambda_n C_a$ . Соответственно на единицу площади поверхности раздела приходится  $c_a$  поверхностных катионных вакансий и столько же поверхностных анионов.

Вероятность найти межузельный катион  $(M^+)_n^+$  вблизи вакансии равна

$$W_{1, n} = \frac{C_a}{C_r}, \quad (6.55)$$

где  $\lambda_n C_r$  — число всевозможных междоузлий в объеме  $\lambda_n \times 1$  решетки, прилегающем к поверхности раздела.

Удельная скорость первой стадии (результатирующая) представлена уравнением (е — 1) в табл. 6.5, где также фигурирует выражение для удельной скорости стадии адсорбции (а — 1).

**Таблица 6.5**

### Диффузия в фазе МГ по межузельным катионам (тип *n*)

Диффундирующая частица:  $d = [(M^+)^+, (e^-)^-] = (M^+)^{\times}$

**Удельная скорость (на единицу площади)**

$$\begin{aligned}
(a-1) \quad & \gamma_a = c_s^0(1-\theta)\vec{k}_a C_g - c_a \vec{k}'_d \\
(e-1) \quad & \gamma_{e,1} = \lambda_n C_n \vec{k}_{1,n} \frac{c_a}{c_s^0} - c_a \vec{k}'_{1,n+1} \frac{C_a}{C_r} \\
(e-2) \quad & \gamma_{e,2} = \lambda_n C_n \vec{k}_{2,n} \frac{c_a}{c_s^0} - c_s^0(1-\theta)\vec{k}'_{2,n+1} \\
(d_1) \quad & \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{d_1} = \lambda_{n-1} C_{n-1} \vec{k}_{n-1} - \lambda_n C_n \vec{k}'_n \\ \gamma_{d_1} = \lambda_{n-2} C_{n-2} \vec{k}_{n-2} - \lambda_{n-1} C_{n-1} \vec{k}'_{n-1} \\ \dots\dots\dots \\ \gamma_{d_1} = \lambda_0 C_0 \vec{k}_0 - \lambda_1 C_1 \vec{k}'_1 \end{array} \right. \\
(i-1) \quad & \gamma_{i,1} = \lambda_{-1} C_{m-1} \vec{k}_{1,-1} - \lambda_0 C_e \vec{k}'_{1,0} \frac{C_e}{C_M} \\
(i-2) \quad & \gamma_{i,2} = \lambda_{-1} C_e \vec{k}_{2,-1} \frac{C_e}{C_r} - \lambda_0 C_0 \vec{k}'_{2,0} \frac{C_{1-1}}{C_M} \\
(d_2) \quad & \left\{ \begin{array}{l} \gamma_{d_2} = \lambda_{-1} C_{1-1} \vec{k}_1 - \lambda_{-2} C_{1-2} \vec{k}'_2 \\ \gamma_{d_2} = \lambda_{-2} C_{1-2} \vec{k}_2 - \lambda_{-3} C_{1-3} \vec{k}'_3 \\ \dots\dots\dots \\ \gamma_{d_2} = \lambda_{-j} C_{1-j} \vec{k}_j - \lambda_{-(j+1)} C_{1-(j+1)} \vec{k}'_{(j+1)} \end{array} \right. \\
(f) \quad & \gamma_f = \lambda_{-(j+1)} C_{1-(j+1)} \vec{k}_f \frac{c_M^*}{c_M} - \lambda_{-(j+1)} [C_M]
\end{aligned}$$

**Вторая стадия.** Коэффициент вероятности  $W_{2, n+1}$  прямой реакции вычисляется как отношение поверхностной концентрации катионных вакансий  $c_a$  к полному числу катионных вакансий, которые могут образоваться на поверхности раздела, т. е. к числу центров адсорбции  $c_0^0$ :

$$W_{2, n+1} = \frac{c_a}{c_0}. \quad (6.56)$$



Для обратной реакции число вакантных междоузлий на единицу площади поверхности раздела равно

$$\lambda_n [C_r - (C_a + C_n)]. \quad (6.57)$$

Следовательно,

$$W_{2,n} = \frac{C_r - (C_a + C_n)}{C_r}. \quad (6.58)$$

В предположении, что твердая фаза MG мало отличается от стехиометрической и что диффундирующие частицы очень сильно разбавлены, будем иметь  $C_a + C_n \ll C_r$ , и тогда  $W_{2,n} \approx 1$ .

Поверхностная концентрация вакантных центров адсорбции равна

$$c = c_s^0 (1 - \theta_a).$$

Удельная скорость второй стадии определяется уравнением (е — 2) в табл. 6.5. Там же можно найти выражения для скорости диффузии, в которых  $C_n$  — концентрация диффундирующих частиц вблизи внешней поверхности раздела и  $C_0$  — концентрация тех же частиц вблизи внутренней поверхности раздела металл — окисел.

**Элементарные процессы на внутренней поверхности раздела.** Первая стадия ( $i - 1$ ), которая предполагается обратимой, создает на поверхности раздела ансамбль катион — анионная вакансия (за счет фазы металла). Процесс осуществляется путем передачи электрона от фазы металла в фазу окисла MG [рис. 83, 1-я стадия; табл. 6.4, уравнение ( $i - 1$ )].

Вторая стадия сводится к образованию диффундирующей частицы  $d$  путем растворения в фазе MG катиона, образованного на первой стадии (рис. 83, 2-я стадия). Реакцию можно представить уравнением ( $i - 2$ ) в табл. 6.4, где символом  $\langle \rangle$  обозначена вакансия в металле. Эта вакансия должна восполнить убыль атомов металла на внутренней поверхности раздела за счет собственной диффузии в глубь металла [диффузионный процесс ( $d_2$ ), табл. 6.4]. Энергия активации обеих стадий должна зависеть от кристаллографической ориентации поверхности раздела и возрастет при увеличении плотности атомов в данной плоскости.

Удельные скорости этих стадий рассчитаны на единицу площади внутренней поверхности раздела. В стадии ( $i - 1$ ) обозначим через  $C_{m-1}$  концентрацию атомов в слое металла объемом  $\lambda_{-1} \times 1$ , непосредственно прилегающем к поверхности раздела металл — окисел;  $C_m$  — концентрация атомов металла в совершенном кристалле;  $C_e$  — концентрация ионизированных атомов металла;  $C_s$  — концентрация электронов в фазе MG вблизи поверхности раздела.

Коэффициент вероятности равен:  
для первой стадии ( $i-1$ ) (табл. 6.5):

$$W_{1,0} \approx 1, \quad W_{1,-1} = \frac{C_e}{C_M}; \quad (6.59)$$

для второй стадии ( $i-2$ ) (табл. 6.5):

$$W_{2,0} = \frac{C_e}{C_r}, \quad W_{2,-1} = \frac{C_M - C_{m-1}}{C_M}. \quad (6.60)$$

Разность  $C_M - C_{m-1}$  соответствует концентрации вакансий в слое металла объемом  $\lambda_{-1} \times 1$ , прилегающем к поверхности раздела. Обозначим эту разность через  $C_{1-1}$ .

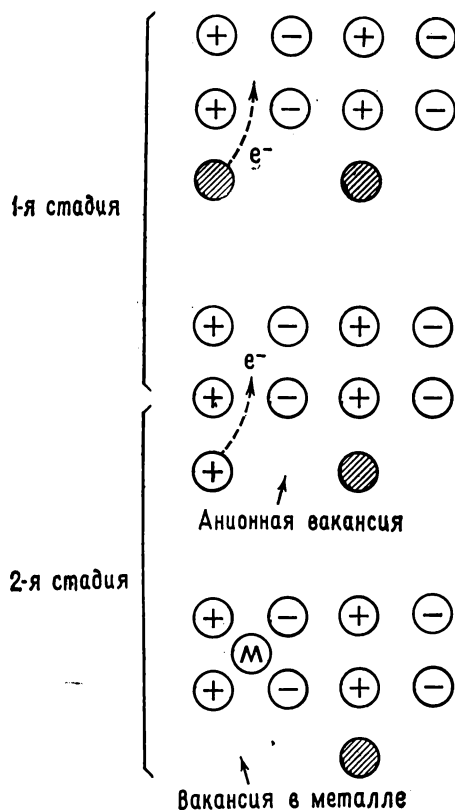


Рис. 83.

Выражения для результирующей удельной скорости стадий ( $i-1$ ) и ( $i-2$ ), полученные с учетом соотношений (6.59) и (6.60), даны в табл. 6.5. Там же можно найти уравнение для скорости диффузии ( $d_2$ ) вакансий в металле.

**Аннигиляция вакансий в металле.** Проблема аннигиляции вакансий в фазе металла возникает как в случае диффузии по вакансиям в фазе окисла  $MG$ , так и в случае диффузии по междоузлиям.

Внешнюю поверхность металла в определенных условиях можно рассматривать как свободную от реагирующих молекул газа, например, изолировав часть поверхности образца в некотором объеме, в котором она будет находиться при температуре  $T$  в равновесии с собственным паром.

В идеализированной модели внешняя поверхность металлического образца, не взаимодействующая с газом  $G$ , выполняет роль стока вакансий, образующихся на поверхности раздела металл — окисел. В реальном кристалле, однако, существует большое число дислокаций, которые наравне с внешней поверхностью могут служить ловушками вакансий в металле. Ту же роль будут выполнять и границы зерен в поликристалле, микротрещины, поры, включения — любые источники внутренней поверхности, которые по существу являются центрами зарождения пор в металле, растущих затем за счет поглощения вакансий.

Именно такую картину наблюдал Коулсон [21] при сульфидировании сероводородом тонких ( $\sim 40$  мк) медных проволочек и монокристаллических усов. Наблюдения велись с помощью электронного сканирующего микроскопа. Оказалось, что образования аксиальных пустот в исследованных металлических образцах не происходит. Хотя в конце реакции образуется пустота с диаметром, примерно равным исходному диаметру проволоки, на промежуточных стадиях реакции наблюдалось формирование ячеистой структуры металла по всей периферии образца, за исключением узкой зоны, прилегающей к слою сульфида, которая оказалась гораздо более компактной. Толщина этой зоны была меньше среднего размера пустот, и ее связь с фазой сульфида осуществлялась множеством мостиков и нитей. Образующаяся после растворения слоя сульфида в цианистом калии поверхность представляет собой поверхность металла.

Та же реакция, проведенная на монокристаллических пластинках с платиновыми проволочками в качестве меток на внутренней поверхности раздела [22], позволила выявить постепенное уменьшение толщины слоя металла без видимых признаков отслаивания или порообразования вблизи поверхности раздела, по крайней мере в пределах разрешающей способности оптического микроскопа. Таким образом, можно полагать, что, несмотря на существование дислокаций, внешняя поверхность металлического образца (в последнем случае) действительно является стоком вакансий — в полном соответствии с идеализированной моделью, в которой поверхность считается сингулярной гранью монокристалла.

В такой модели реакции внешняя поверхность металлического образца постоянно обновляется вследствие того, что поверхностные атомы заполняют вакансии, которые подходят к ним в результате диффузии. В конечном итоге вакансии выходят на поверхность (рис. 84). Из этого положения они не могут перескочить дальше, в пустоту, но зато могут мигрировать по поверхности и агрегироваться, «сдвывая» металл слой за слоем до последнего атома. Обратный процесс заключается в создании вакансий в объеме за счет выхода атома металла из последнего диффузионного слоя на поверхность.

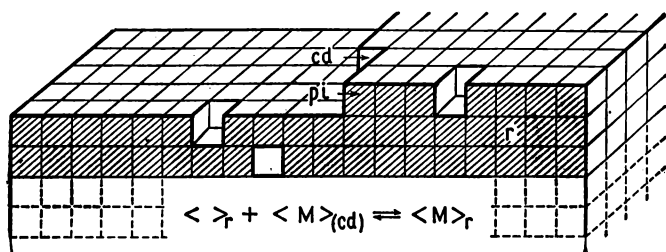


Рис. 84.

Между тем в модели, учитывающей лишь один тип дефектов — вакансии, возникают те же трудности, что и в моделях кристаллизационных процессов. После исчезновения краевого атомного слоя на поверхности вакансии должны объединиться в зародыш открытой поры, в результате чего новая краевая плоскость окажется неполной. Только на этой стадии вакансии можно рассматривать как аннигилировавшие. В дальнейшем все будет происходить как при исчезновении неполной атомной плоскости (р<sub>1</sub> на рис. 84) у краевой дислокации.

Реакция аннигиляции вакансий представлена схемой (f) в табл. 6.4, а удельная скорость этой стадии — уравнением (f) в табл. 6.5.

Коэффициент вероятности первой стадии  $W'_f$  есть отношение поверхностной концентрации  $c_M^*$  атомов в последнем слое, ограничивающем фазу металла в состоянии равновесия при температуре  $T$ , к поверхностной концентрации  $c_M$  атомов металла в совершенной атомной плоскости. Можно принять

$$W'_f = \frac{c_M^*}{c_M} \neq 1. \quad (6.61)$$

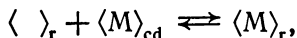
Коэффициент вероятности  $W_f$  второй стадии равен единице, так как внешняя поверхность считается абсолютно свободной.

На практике внешняя поверхность оказывается скорее вицинальной, чем идеально сингулярной. На такой поверхности имеется множество ступеней с повышенной концентрацией ребер, которые служат ловушками вакансий.

Если принять во внимание существование в кристалле дислокаций, то потребуется учесть, во-первых, выходы винтовых дислокаций наряду с поверхностными ступенями и, во-вторых, большое число неполных атомных плоскостей в объеме кристалла, создаваемых краевыми дислокациями и также являющихся стоками вакансий.

Чтобы объяснить экспериментально наблюдаемое исчезновение металла вблизи поверхности раздела металл — окисел (или сульфид), Барре, Коулсон и Ламбертен [26] предположили, что одновременно с ростом пор и полостей за счет стока вакансий происходит внутреннее рассасывание металла, когда все вакансии уже удалены за счет переползания краевой дислокации по спирали роста. Бардин и Херринг [27] рассчитали движущую силу, обуславливающую движение краевых дислокаций при заданном пересыщении по вакансиям. Использование механизма Франка — Рида для переползания [28], в котором учитывается движение краевой дислокации относительно винтовой, являющейся осью вращения, или краевой дислокации, связывающей две винтовые (петля Франка — Рида), позволяет учесть внутреннее рассасывание металла в стационарном режиме с помощью методов, применяемых для описания некоторых видов пластической деформации, например в эффекте Киркендала [29].

Схема (f) в табл. 6.4 может быть распространена на случай поглощения вакансий в ядре дислокации, находящейся на любой неполной атомной плоскости как внутри кристалла, так и на его поверхности. Для этого запишем



где индексами  $r$  и  $cd$  отмечены решетка и ядро дислокации соответственно.

Выражение для удельной скорости, которым следует заменить уравнение (f) в табл. 6.5, имеет вид

$$V = \lambda (C_{cd}/C_M) [\vec{k}C_1 - \vec{k}'(C_M - C_1)]. \quad (6.62)$$

В нем учтена вероятность  $W = C_{cd}/C_M$  того, что вакансии и атом окажутся в положении ближайших соседей ядра дислокации в слое толщиной  $\lambda$ , параллельном поверхности раздела единичной площади;  $C_1$  — концентрация вакансий,  $C_M$  — концентрация узлов в совершенном кристалле.

**б. Случай, когда твердая фаза MG — полупроводник n-типа с анионными вакансиями**

На этот раз через фазу MG диффундируют нейтральные пары, образованные каждая из анионной вакансии и электрона:

$$d = \langle e^- \rangle_-^0.$$

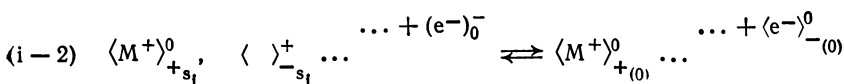
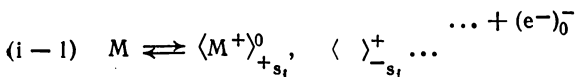
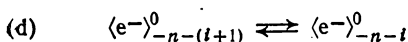
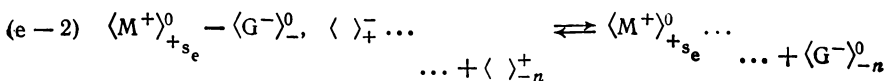
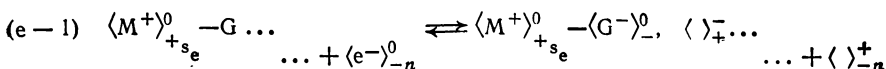
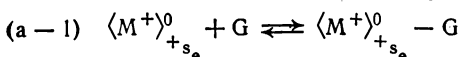
Стадии, локализованные на внешней поверхности раздела. Первая стадия ( $e - 1$ ), как и в предыдущем случае, включает перенос электрона от нейтрального дефекта к атому газа, хемосорбированному в слабой форме [стадия ( $a - 1$ )]. Перенос электрона осуществляется за счет центра адсорбции  $\langle M^+ \rangle_{+s_e}^0$ . Превращение слабой связи в прочную можно представить реакцией ( $e - 1$ ) в табл. 6.6 и

Таблица 6.6

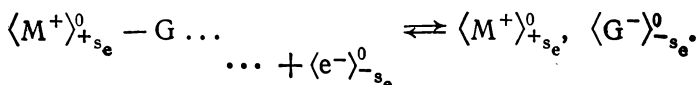
**Диффузия в фазе MG по анионным вакансиям**

$$d = \langle e^- \rangle_-^0$$

Элементарные стадии



схемами *a*, *б*, *в* на рис. 85. Диффузию нейтрального дефекта в узел на поверхности, соответствующий схеме *e* на рис. 85, можно записать в виде следующей реакции:



Поскольку атому газа не приходится преодолевать потенциального барьера, эта реакция будет протекать мгновенно и без энергии активации, синхронно с диффузией. Однако следует подчерк-

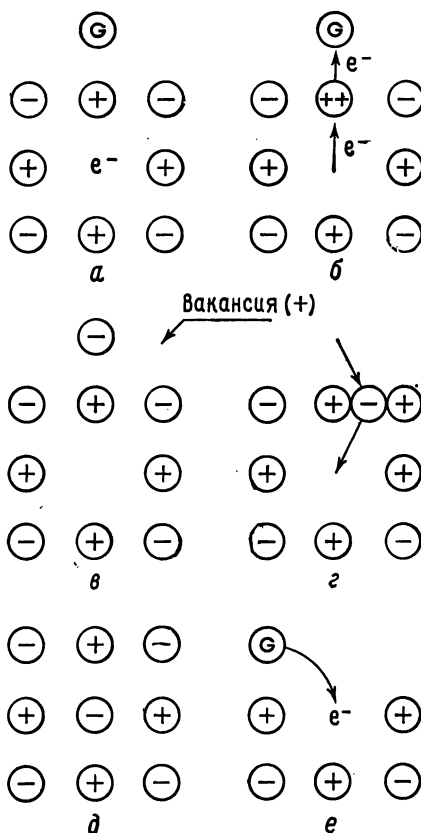


Рис. 85.

нуть гипотетический характер этих процессов, так как отсутствуют данные, позволяющие предпочесть один механизм другому.

Вторая стадия состоит в обратном переходе прочно связанного атома газа  $\langle G^- \rangle_{-s_e}^0$  в анионную вакансию, расположенную вблизи поверхности раздела (рис. 85, г, д).

Миграция вакансии, очевидно, является результатом перескоков в эту вакансию соседних атомов. Но мы с полным основанием можем говорить о выходе анионной вакансии из объема на поверхность. Эта стадия представлена реакцией (е — 2) в табл. 6.6.

Скорости обеих стадий (в расчете на единицу площади внешней поверхности раздела) можно найти из уравнений (е — 1) и (е — 2) в табл. 6.6. Эти уравнения идентичны соответствующим уравнениям для предыдущего случая, когда рассматривалась диффузия катиона по междоузлиям. Небольшие отличия имеются в значении некоторых символов, которые приведены в конце табл. 6.7. В этой же таблице собраны результаты, относящиеся к диффузии частиц  $d$  в фазе MG.

**Стадии, локализованные на внутренней поверхности раздела.** Твердый продукт реакции MG и металл M представляют собой две различные фазы, обмен частицами между которыми облегчен (предположительно) наличием эпитаксии на контакте. Тем не менее мы должны учитывать существование границы раздела между фазами. Как и в случае внешней границы, будем считать, что граница раздела между твердыми фазами совпадает с последним слоем ионов твердой фазы MG. Ионы металла, прилегающие к поверхности раздела, которые могли бы отдать электроны в фазу MG, будем рассматривать как катионы, связанные с заряженными анионными вакансиями. Эти катионы взаимодействуют с поверхностью фазы MG (рис. 86) и фактически принадлежат этой поверхности. Их также можно сравнить с атомами газа, адсорбированными в прочной форме на внешней поверхности раздела.

Для описания процессов, протекающих на внутренней поверхности раздела, необходимо ввести поверхностную концентрацию  $c_s$  катионов металла в паре с заряженными анионными вакансиями. Диффундирующие частицы образуются на поверхности раздела и затем переходят в слой  $\lambda_0$ . Наоборот, частицы, диффундирующие в слое  $\lambda_0$ , могут совершить диффузионный прыжок в обратном направлении лишь при условии, что они вновь попадут на поверхность раздела и исчезнут на ней. Эти процессы представлены в табл. 6.6 реакциями (i — 1) и (i — 2). Первая стадия — перенос электрона из металла через границу раздела в твердую фазу MG. Вторая стадия — формирование диффундирующей частицы  $\langle e^- \rangle_{-(0)}$ , которое осуществляется посредством прыжка заряженной анионной вакансии  $\langle \rangle_{-s_1}^+$  с поверхности в направлении слоя  $\lambda_0$ , что эквивалентно переходу аниона из слоя  $\lambda_0$  в эту вакансию. В результате возникает новая пара катион — анион в фазе MG. Такие пары будут накапливаться на внутренней поверхности раздела, тогда как в случае разупорядоченности в форме межузельных катионов они накапливались на внешней поверхности раздела. Скорости этих процессов даются уравнениями (i — 1) и (i — 2) в табл. 6.7.

В данном случае нет необходимости привлекать для описания механизма реакции диффузию каких-либо частиц в фазе металла. Следовательно, можно предсказать, что в образцах цилиндрической или сферической симметрии не будет происходить образова-





ние пустот, так как на этот раз граница раздела перемещается в глубь металла. По этой причине концентрация атомов металла в слое  $\lambda_{-1}$ , прилегающем к границе раздела, принята нами равной равновесной  $C_{m-1}^*$  с учетом собственных структурных дефектов.

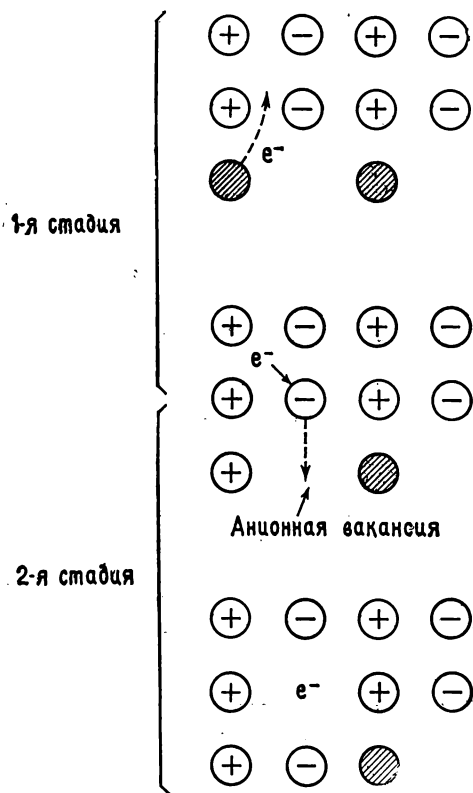


Рис. 86.

Если существует хотя бы небольшая растворимость атомов неметалла в металлической фазе, то необходимо учитывать процесс проникновения этих атомов в металл и их диффузию (в переходном режиме) в направлении противоположной поверхности. Процесс этот будет продолжаться до тех пор, пока по всему образцу не установится равновесная концентрация, определяемая растворимостью при данной температуре. Каждый из таких растворенных атомов G оставляет в фазе MG нейтральную анионную вакансию, что сопровождается превращением атомов металла в катионы на внутренней поверхности раздела. В конце концов в фазе MG

должно установиться новое состояние равновесия по анионным вакансиям. Однако растворенные в металле атомы G вряд ли способны активно участвовать в процессах на границе раздела, чтобы обеспечить обратный переход нейтральных анионных вакансий на внутреннюю поверхность раздела в стационарном режиме.

*в. Случай, когда твердая фаза MG — полупроводник р-типа с катионными вакансиями*

В этом случае диффундируют нейтральные квазичастицы — катионные вакансии с захваченными на них положительными дырками  $\langle p^+ \rangle_+^0$ . Их образование происходит на внешней поверхности раздела.

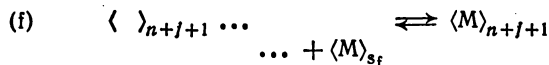
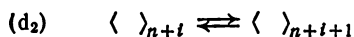
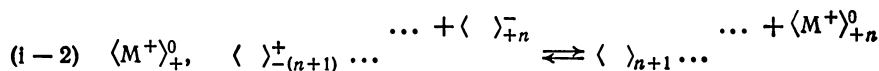
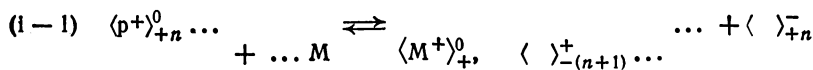
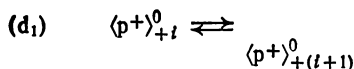
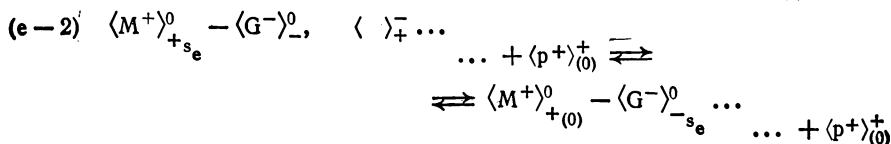
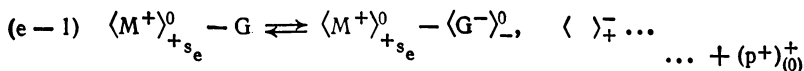
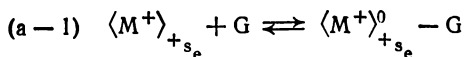
Стадии, локализованные на внешней поверхности раздела. Первая стадия, представленная в табл. 6.8 реакцией (е — 1), включает перенос электрона из твердой фазы к хемосорбированной в слабой

Таблица 6.8

Диффузия в фазе MG по катионным вакансиям

$$d = \langle p^+ \rangle_+^0$$

Элементарные стадии



форме молекуле газа [стадия (а — 1)]. Этот процесс активированный, так как электрону необходимо выйти из твердой фазы (рис. 87).

Во второй стадии (рис. 87, б) катион, на котором адсорбирована молекула газа, перемещается в положение на поверхности, соответствующее вновь образованной катионной вакансии, что равносильно одному элементарному акту диффузии заряженной катионной вакансии в фазу МГ. Однако энергия активации этой

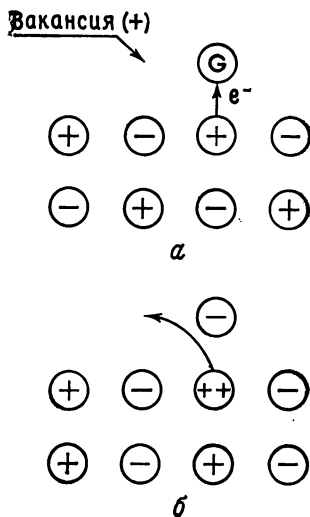


Рис. 87.

стадии не равна в точности энергии активации диффузии, поскольку катион на поверхности находится в другом окружении, нежели в объеме.

В реакции (е — 2) в табл. 6.8, которая описывает эту стадию, фигурирует «переход» поверхностной катионной вакансии в положительную дырку с образованием диффундирующей частицы — нейтральной катионной вакансии  $\langle p^+ \rangle_{+(0)}^0$  в слое  $\lambda_0$ , расположенном на этот раз вблизи внешней поверхности раздела. В то же время в уравнении не отражен переход катиона на поверхностную вакансию, вынуждающий ее мигрировать. Вместе с вновь образованным анионом этот катион создает новую ионную пару в слое фазы МГ. Эта ситуация отражена в обозначении  $\langle M^+ \rangle_{+(0)}^0$ , если применить его к первоначальному центру адсорбции газа G, который в конечном состоянии оказывается принадлежащим диффузионному слою  $\lambda_0$ .



Во втором уравнении вероятность захвата положительной дырки, заряженной анионной вакансией, равна

$$W_{2,0} = \frac{C_a}{C_r}, \quad (6.64)$$

где  $C_a$  — концентрация дырок в слое  $\lambda_0$ .

Обратный процесс предполагает возврат катионной вакансии на анионный центр решетки, для которого вероятность оказаться свободным равна  $c_s/c_s^0 = 1 - \theta$ , где  $\theta = \theta_a + \theta_c$ .

В той же табл. 6.9 представлена последовательность стадий для диффузии нейтральной катионной вакансии в фазе MG по направлению к внутренней поверхности раздела.

**Стадии, локализованные на внутренней поверхности раздела.** Первая стадия (рис. 88) состоит в переносе электрона из металла на нейтральную катионную вакансию в диффузионном слое  $\lambda_n$ . При этом нейтральная вакансия превращается в заряженную в соответствии с уравнением реакции (i — 1) в табл. 6.8.

Вторая стадия (рис. 88) представляет собой переход заряженной катионной вакансии из слоя  $\lambda_0$  в слой  $\lambda_{n+1}$  в металле, где она нейтрализуется анионной вакансией, связанной с вновь образованным катионом. Все эти процессы отражены в реакции (i — 2) в табл. 6.8. Скорости стадий (i — 1) и (i — 2) даны в табл. 6.9. В уравнениях (i — 1) и (i — 2) учтены вероятность встречи положительной дырки из фазы MG с атомом металла в диффузионном слое  $\lambda_{n+1}$  в фазе металла:

$$W_{1,n+1} = \frac{C_{m(n+1)}}{C_M}, \quad (6.65)$$

а также вероятность (в обратном процессе) встречи положительной дырки, образованной новым катионом, с заряженной катионной вакансией в диффузионном слое  $\lambda_n$  в фазе MG:

$$W_{1,n} = \frac{C_e}{C_r}. \quad (6.66)$$

Что касается стадии (i — 2), вероятность перехода заряженной вакансии в слое  $\lambda_{n+1}$  металла равна

$$W_{2,n+1} = \frac{C_e}{C_M}. \quad (6.67)$$

В обратном процессе вероятность того, что вакансия из металла встретит нормальный катионный центр в решетке MG, определяется отношением

$$W_{2,n} = \frac{C_r - C_e}{C_r} \simeq 1. \quad (6.68)$$

Как и в случае разупорядоченности в форме межузельных катионов, здесь мы имеем дело с миграцией вакансий в металле

в направлении свободной поверхности. Соответствующую последовательность диффузионных стадий можно найти в табл. 6.9 ( $d_2$ ).

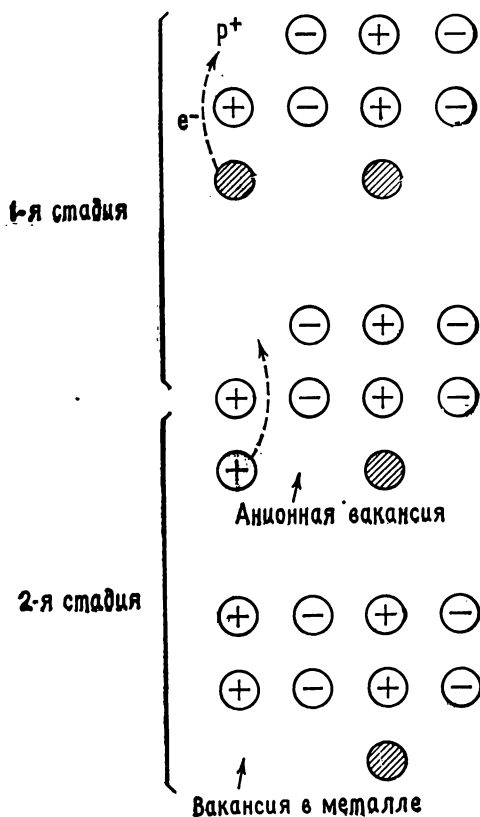


Рис. 88.

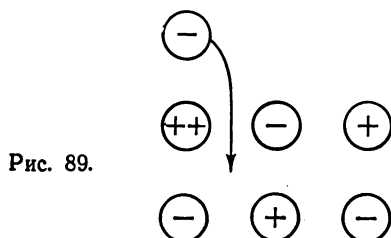
**Аннигиляция вакансий в металле.** Задача формулируется точно так же, как и в случае разупорядоченности в форме межузельных катионов, и под буквой *f* в табл. 6.8 и 6.9 помещены те же формулы, что и в табл. 6.4 и 6.5.

*e.* **Случай, когда твердая фаза  $MG$  — полупроводник  $p$ -типа с межузельными анионами**

Диффундирующая частица представляет собой межузельный анион с захваченной на нем положительной дыркой (нейтральный комплекс):

$$d = (G^-), \quad (p^+)^+ = (G^-)^{\times},$$

Элементарные процессы на внешней поверхности раздела. Первая стадия (е — 1) та же самая, что и в предыдущем случае. Вторая стадия состоит в перемещении адсорбированного в прочной форме атома газа с поверхности в междоузлие фазы МГ, заряженное положительной дыркой и расположенное в первом диффузионном слое  $\lambda_0$  (рис. 89).



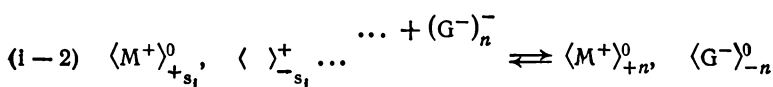
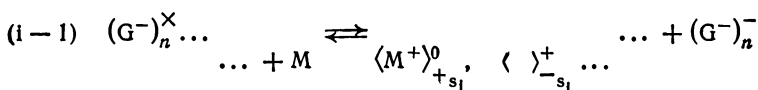
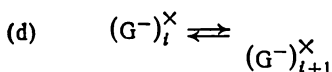
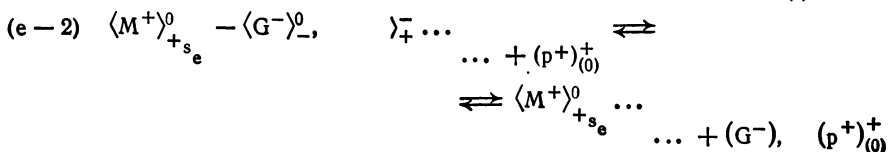
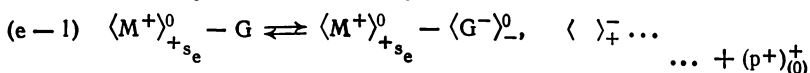
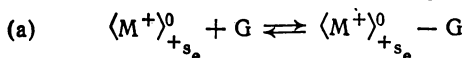
Соответствующие элементарные реакции записываются без особого труда [табл. 6.10, стадии (е — 1) и (е — 2)], так же как и их

Таблица 6.10

## Диффузия в фазе МГ по междоузльным анионам

$$d = [(G^-)^-, (p^+)^+] = (G^-)^{\times}$$

Элементарные стадии





Удельная скорость (на единицу площади)

$$(a) \quad \mathcal{P}_a = c_s^0 (1 - \theta) \vec{k}_a C_g - c_a \vec{k}_d'$$

$$(e-1) \quad \mathcal{V}_{e,1} = \lambda_0 C_r \vec{k}_{1,0} \theta_a - c_a \vec{k}'_{1,-1} \frac{C_a}{C_r}$$

$$(e-2) \quad \mathcal{P}_{e,2} = c_a \vec{k}_{2,-1} \frac{C_a}{C_r} - \lambda_0 C_0 \vec{k}'_{2,0} (1 - \theta)$$

[illegible]

$$(i-1) \quad \gamma_{1,1} = \lambda_n C_n \vec{k}_{1,n} \frac{c_m^*}{c_M} - c_e \vec{k}'_{1,n+1} \frac{C_e}{C_r}$$

$$(i-2) \quad \gamma_{1,2} = \lambda_n C_e \vec{k}_{2,n} \frac{c_e}{c_r} - \vec{k}_{2,n+1} \frac{C_r - C_e - C_n}{C_r}$$

$$\frac{C_r - C_e - C_n}{C_r} \neq 1$$

$C_a$  — концентрация  $(p^+)^+$  в слое  $\lambda_0$ ;

$c_a$  — концентрация атомов, адсорбированных в слабой форме;

$\theta_a$  — часть центров, занятых атомами, адсорбированными в прочной форме;

$c_a$  — число центров, занятых атомами газа, хемосорбированными в прочной форме;

$C_r$  — концентрация междоузлий в фазе МГ;

$C_0$  — концентрация диффундирующих частиц в слое  $\lambda_0$ ;

$c_m^*$  — поверхностная концентрация атомов металла на внутренней границе раздела;

$C_e$  — концентрация заряженных диффундирующих частиц в фазе МГ;

$C_e$  — поверхностная концентрация ионизированных катионов металла на внутренней границе раздела;

$c_r$  — поверхностная концентрация катионов решетки MG на внутренней границе раздела.

скорости на единицу площади поверхности раздела (табл. 6.11). Кроме того, в табл. 6.11 можно найти выражения для скоростей диффузионных стадий.

**Элементарные процессы на внутренней поверхности раздела.** Первая стадия включает перенос электрона из фазы металла в фазу МГ. Этот электрон нейтрализует положительную дырку,

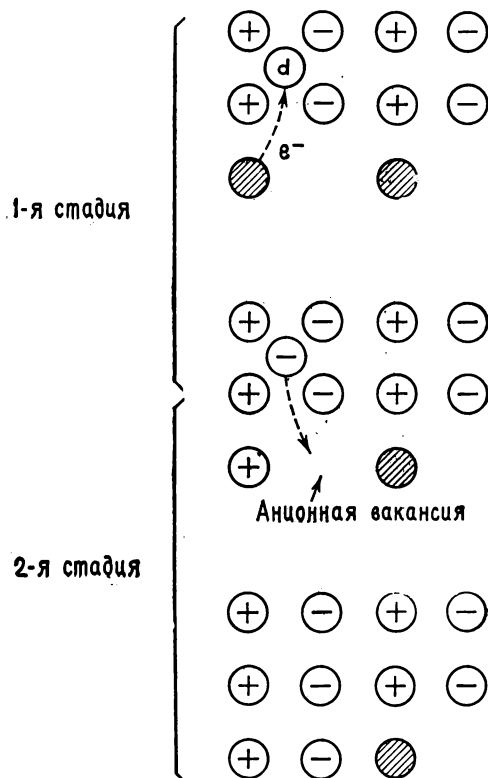


Рис. 90.

связанную с диффундирующим анионом. В результате на границе раздела образуется поверхностный катион с расположенной по соседству анионной вакансией (рис. 90). Тот подход, который был развит при рассмотрении процессов на внутренней поверхности раздела для случая разупорядоченности в форме анионных вакансий, полностью применим и на этот раз.

Вторая стадия состоит в переходе заряженного анионного дефекта из междоузлия во вновь образованную анионную вакансию. Вместе с новым катионом, образованным в первой стадии, этот анион завершает создание новой пары ионов фазы МГ (рис. 90).

Таким образом, в этом случае твердый продукт накапливается на внутренней поверхности раздела, и необходимость рассмотрения диффузии в фазе металла отпадает.

Реакции (i — 1) и (i — 2) представлены в табл. 6.10, а их удельные скорости — соответствующими выражениями в табл. 6.11. Входящие в них коэффициенты вероятности вычисляются легко.

Для стадии (i — 1) положительная дырка встречается с атомом металла на поверхности раздела с вероятностью

$$W_{1, n+1} = \frac{c_m^*}{c_M}. \quad (6.69)$$

В обратном процессе положительная дырка находит заряженный анион в междоузлии с вероятностью

$$W_{1, n} = \frac{C_e}{C_r}. \quad (6.70)$$

Для стадии (i — 2) вероятность встречи заряженного межузельного аниона с катионом на поверхности раздела, таким, что по соседству с ним непременно будет находиться анионная вакансия, равна

$$W_{2, n+1} = \frac{c_e}{c_r}. \quad (6.71)$$

И наоборот, анионы на поверхности раздела могут занять вакантное положение в междоузлии в диффузионном слое  $\lambda_n$  фазы МГ с вероятностью

$$W_{2, n} = \frac{C_r - (C_e - C_n)}{C_r} \neq 1. \quad (6.72)$$

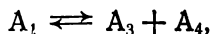
Как и в случае разупорядоченности в форме анионных вакансий, если существует хоть какая-то растворимость атомов неметалла в фазе металла, нейтральные атомы Г могут образоваться из межузельных анионов, расположенных вблизи металла. В ходе этого процесса они оставляют электрон, ассоциированный с положительной дыркой, которые нейтрализуют друг друга.

Все будет повторяться в переходном режиме до тех пор, пока не наступит состояние насыщения по растворимости газа в металле.

## **Б. Элементарные процессы на границе раздела в отсутствие защитного слоя продукта реакции**

### *а. Обратимые эндотермические реакции разложения*

В эндотермических реакциях разложения твердых веществ типа



где  $A_3$  — твердый продукт и  $A_4$  — газ, часто зародышеобразование

можно считать мгновенным или по крайней мере очень быстрым, а образующийся слой твердого продукта — проницаемым для газа.

При таких условиях, как было показано в гл. 5, полная скорость реакции дается выражением типа (5.117), если образец состоит из сферических зерен одинакового размера. Часто бывает, что система может изменяться сразу в двух направлениях — разложения и синтеза, причем каждой температуре соответствует некоторое равновесное давление газа. Тогда удельная скорость  $\tilde{v} = k(T, P \dots)$  является функцией давления и температуры. Согласно термодинамике, эта скорость должна превращаться в нуль лишь тогда, когда химическое сродство системы равно нулю. Однако во многих случаях скорость реакции практически равна нулю даже при ненулевом химическом сродстве системы. Будем обозначать через  $P^e$  равновесное давление в системе.

Мы не станем усложнять задачу рассмотрением скорости зародышеобразования и примем, что радиальная скорость роста связана с удельной скоростью соотношением (5.32):

$$G = V_M k(T, P)$$

(для реакции в направлении слева направо).

Кондов и Тамару [23] при исследовании кинетики термического разложения аммиакатов выдвинули гипотезу, согласно которой скорость диссоциации может уменьшаться за счет блокировки поверхности адсорбированными молекулами. В рамках этой гипотезы разложение может протекать лишь на той части поверхности, которая не занята адсорбированными молекулами. Таким образом, скорость реакции оказывается пропорциональной  $1 - \theta$ , где  $\theta$  — степень заполнения реакционной поверхности раздела. Барре [24] исходит из той же гипотезы, но включает в рассмотрение, кроме реакции адсорбции, следующую стадию, предположительно обратимую, которая состоит в переходе элементов решетки в газовую фазу через промежуточное состояние адсорбции.

Приближенные схемы, обычно применяемые для описания этих стадий, могут быть усовершенствованы, если условиться о следующем: обозначим поверхность раздела между твердыми фазами I и 3 сплошной линией, поверхность раздела твердый реагент — газ пунктиром, а поверхность раздела твердый продукт — газ штрихами.

В качестве примера рассмотрим термическое разложение окисла металла. Если система находится в равновесии, то эта реакция может считаться обратной реакции окисления металлов. Однако при отклонении от равновесия прямая и обратная реакции имеют совершенно различную природу: первая протекает за счет диффузии активных компонентов через защитную пленку окисла, вторая принадлежит, как правило, к категории реакций, в которых слой

твердого продукта образуется в соответствии с той или иной морфологической моделью образования и роста зародышей, причем этот слой проницаем для газа.

В состоянии равновесия, когда пересыщение равно нулю, новые зародыши не могут возникнуть, но элементарные процессы сохраняют свою скорость, так что на поверхностях раздела двух твердых фаз или твердого продукта с газовой фазой скорости прямой и обратной реакций одинаковы.

Соответствующие уравнения должны включать:

1) переход поглощенного при окислении кислорода в состояние прочной, затем слабой хемосорбции и, наконец, его десорбцию;

2) реорганизацию остатка (катион + электрон) в конечную фазу твердого продукта (металла).

В зависимости от предельных случаев нестехиометрии кристаллической решетки окисла элементарные стадии останутся в принципе такими же, как при окислении (табл. 6.4, 6.6, 6.8 и 6.10), но их направление изменится на обратное. Все они представлены в табл. 6.12—6.15, где поверхности раздела обозначены указанным выше способом.

Если течение реакции контролируется в эксперименте по газовой выделению (например, по убыли веса при постоянном давлении), то константу скорости стадии реорганизации катиона и электрона в фазу металла можно считать большой по сравнению с константами скоростей других стадий. Для упрощения дальнейших расчетов будем считать это условие выполненным. Тем не менее в некоторых случаях процесс лимитируется обновлением поверхности раздела, которая должна быть доступна для газа.

В качестве примера рассмотрим случай нестехиометрии по анионным вакансиям. В тех же обозначениях, что и в табл. 6.7, выражения для скоростей первых трех стадий запишутся следующим образом:

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \mathcal{V}_1 &= \vec{k}_1(1 - \theta) - \overleftarrow{k}'_1 \frac{c_a^2}{c_s^0}, \\
 (2) \quad \mathcal{V}_2 &= \vec{k}_2 \frac{c_a^2}{\lambda C_1} - \lambda C_1 \overleftarrow{k}'_2 \frac{c_a}{c_s^0}, \\
 (3) \quad \mathcal{V}_3 &= \vec{k}_d c_a - \overleftarrow{k}'_a c_s P, \\
 (4) \quad \mathcal{V}_4 &= \vec{k}_4 C_1 - \overleftarrow{k}'_4,
 \end{aligned} \tag{6.73}$$

где  $C_1$  — концентрация дефектов (здесь — анионных вакансий, ассоциированных с катионами, находящимися в узлах решетки).

Если пренебречь переходом неметаллического компонента через стадию прочной хемосорбции, то, очевидно, два первых уравнения можно заменить одним:

$$\mathcal{V} = a_1(1 - \theta) - a_{-1}\theta C_1. \tag{6.74}$$

Таблица 6.12

## Термическое разложение окисла, нестехиометричного по межузельным катионам

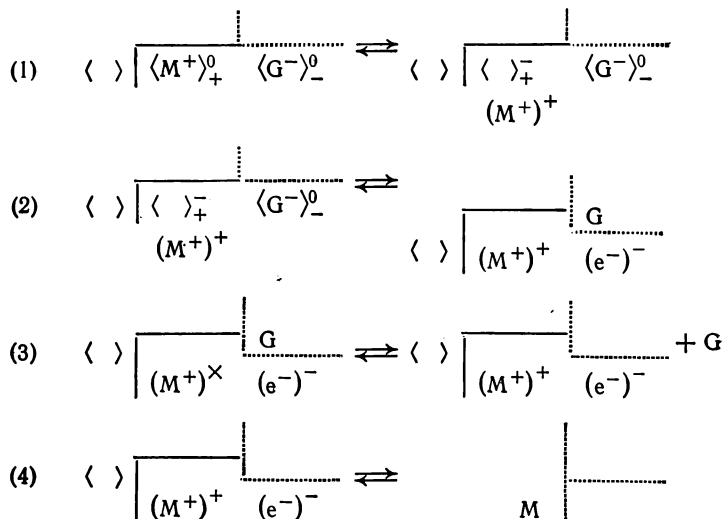


Таблица 6.13

## Термическое разложение окисла, нестехиометричного по анионным вакансиям

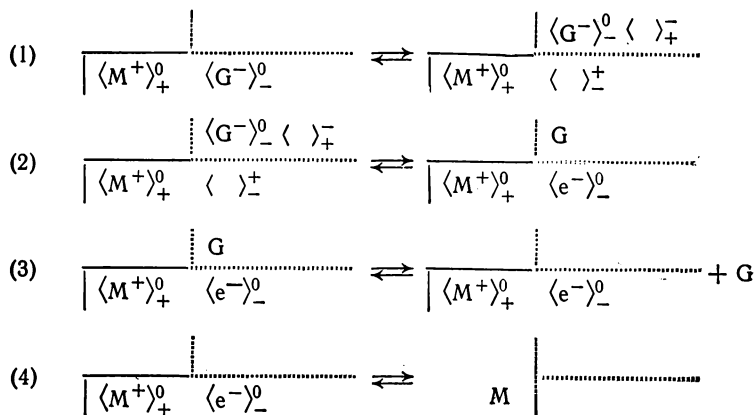


Таблица 6.14

**Термическое разложение окисла, нестехиометричного по катионным вакансиям**

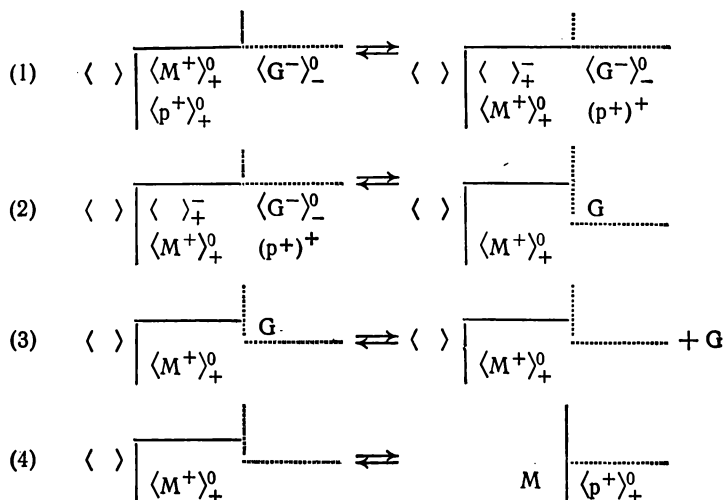
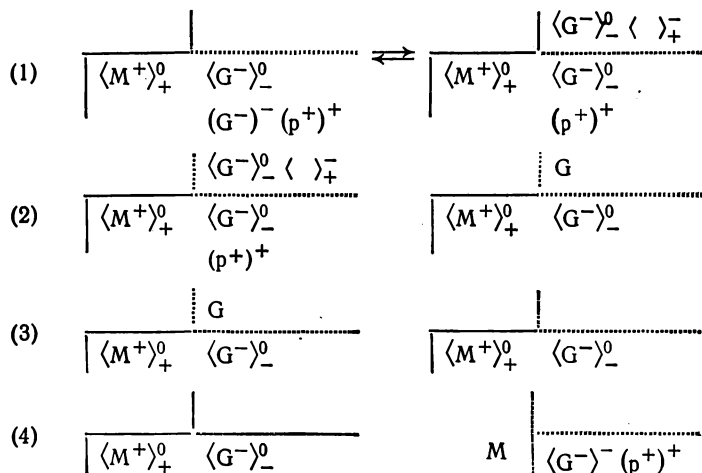


Таблица 6.15

**Термическое разложение окисла, нестехиометричного по межузельным анионам**



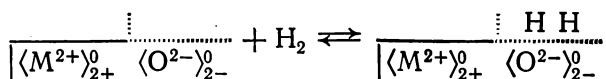
Ниже мы увидим, что уравнения (1) и (2) в системе (6.73) можно свести к более простому виду, если пренебречь степенью заполнения поверхности прочно хемосорбированными атомами ( $\theta_a$ ) по сравнению со степенью заполнения атомами газа в состоянии слабой хемосорбции ( $\theta_a$ ).

### б. Восстановление окислов металлов водородом

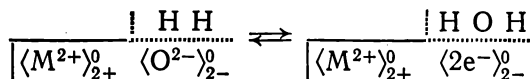
Часто бывает так, что кривые  $\alpha(t)$ , получаемые при восстановлении окислов металлов водородом, имеют сигмоидную форму с относительно коротким периодом ускорения. Несмотря на то что зародышеобразование происходит достаточно быстро, его все же нельзя считать мгновенным и, не имея возможности найти теоретическую зависимость скорости зародышеобразования от давления и температуры, приходится довольствоваться лишь частичной интерпретацией результатов. Тем не менее представляет интерес отыскание хотя бы приближенной зависимости удельной скорости реакции, связанной с радиальной скоростью роста соотношением (5.32), от температуры и парциальных давлений газов, чтобы иметь возможность предсказать влияние этих факторов во всем периоде после точки перегиба.

Запись отдельных стадий реакции (не обязательно элементарных), упрощенную модель которых дал Барре [25], может быть произведена по аналогии со схемами, изложенными выше для разных предельных случаев нестехиометрии при термическом разложении окислов. Мы ограничимся здесь тем, что приведем схему процессов для случая нестехиометрии по анионным вакансиям. Полученные уравнения затем легко преобразовать для других типов разупорядоченности.

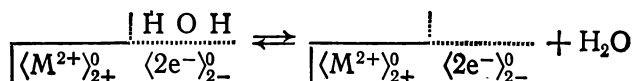
#### 1. Адсорбция водорода:



#### 2. Образование адсорбированной молекулы воды из поверхностного аниона:

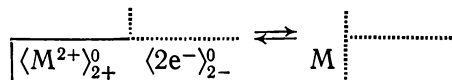


#### 3. Десорбция воды:





#### 4. Перестройка решетки металла и обновление поверхности раздела:



Уравнения для удельных скоростей отдельных стадий реакций имеют вид:

$$\begin{aligned} (1) \quad \mathcal{V}_1 &= a_1 (1 - \theta) P_1^{1/2} - a_{-1} \theta_1, \\ (2) \quad \mathcal{V}_2 &= a_2 \theta_1 - a_{-2} C_1 \theta_2, \\ (3) \quad \mathcal{V}_3 &= a_3 \theta_2 - a_{-3} (1 - \theta) P_2, \\ (4) \quad \mathcal{V}_4 &= a_4 C_1 - a_{-4}, \\ \theta &= \theta_1 + \theta_2, \end{aligned} \tag{6.75}$$

где  $\theta_1$  — степень заполнения поверхности по водороду и  $\theta_2$  — степень заполнения поверхности по парам воды.

Можно было бы привести много других примеров, когда исследование элементарных процессов играет важную роль при интерпретации влияния давления газообразных реагента и продукта на скорость реакции в целом, и это несмотря на гипотетический характер элементарных стадий.

Часто приходится делать те или иные упрощения или приближения, чтобы избежать непреодолимых трудностей при расчетах. Все это приводит к неточностям в конечных результатах. Однако можно быть вполне удовлетворенным, если интерпретация, основанная на морфологических моделях — в части зависимости от времени, и на анализе элементарных стадий — в части зависимости от давления и температуры, хорошо согласуется с основными особенностями поведения системы. Во многих случаях такой подход позволяет идентифицировать одну или несколько определяющих стадий и выявить их локализацию.

#### В. Реакции в отсутствие защитного слоя твердого продукта. Стадия химического зародышеобразования

В предыдущем разделе были рассмотрены процессы, определяющие рост зародышей при отсутствии защитного слоя и в предположении, что образование зародышей происходит мгновенно. Рассмотрим теперь, в какой мере возможно описать стадию зародышеобразования, когда она не является мгновенной, и связать ее с первыми химическими стадиями реакции, чтобы затем перейти к выражениям для скорости зародышеобразования как функции давления, состава газовой фазы и температуры [31].

В качестве примера выберем термическое разложение окисла, нестехиометричного по анионным вакансиям, как это было при анализе роста зародышей. Излагаемый ниже подход может быть

распространен и на другие реакции, в частности на реакции восстановления окислов металлов водородом.

Если ограничиться поверхностным зародышеобразованием, то зона реакции не будет ограничена, как в случае роста, только межфазной поверхностью раздела. В нее необходимо включить всю свободную поверхность исходного кристалла. Таким образом, скорости всех процессов, определяющих зародышеобразование, должны быть отнесены к единице площади исходной поверхности.

Здесь нет возможности описать все типы зародышеобразования. Это сделано в специальных работах [32, 33]. Мы ограничимся простейшим случаем, который определим следующим образом:

Образование зародышей происходит на поверхности с одинаковой вероятностью в каждой точке.

Предшествующие стадии реакции являются квазиравновесными.

Система стационарна во времени.

Рассмотрим гомогенный раствор дефектов в твердом теле с некоторой стационарной концентрацией. Эти дефекты конденсируются с постоянной скоростью в зародыши благодаря флуктуациям. Соответствующие стадии записываются тем же способом, что и при росте зародышей (табл. 6.12).

В случае окисла, стехиометрического по анионным вакансиям, первые три стадии (предположительно обратимые) являются подготовительными и относятся к химической реакции разложения твердой фазы  $MG$ . Они записываются точно так же, как и для роста зародышей, и относятся ко всей свободной поверхности твердого реагента, на которой пока нет зародышей [стадии (1)–(3) в системе (6.73)]. Четвертая стадия (необратимая) — это стадия зародышеобразования. Она заменяет стадию (4) [система (6.73)] переноса дефекта в форме нового атома к металлическому зародышу в процессе его роста и символизирует переход зародыша  $M_i^*$  через критический размер.

Если поместить кристалл в измененные условия по  $T$  и  $P$ , то концентрация вакансий будет стремиться к новому равновесному значению. Кроме того, начнут «работать» стадии (1)–(3), что приведет к повышению концентрации  $C_1$  нейтральных вакансий в слое кристалла толщиной  $\lambda$ , прилегающем к поверхности.

Вследствие тенденции концентрации вакансий к гомогенизации за счет диффузии вакансий в объем кристалла на более или менее длительное время в приповерхностном слое установится пересыщение по вакансиям.

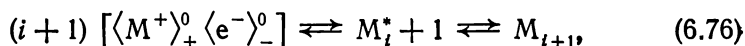
Более полный анализ проблемы переходного периода потребовал бы введения дополнительной стадии диффузии вакансий и позволил бы выявить некоторые причины существования периода индукции. Предположим, что этот переходный режим выходит на стационар, когда концентрация нейтральных дефектов поддерживается на уровне  $C_1$ .

Для решения системы уравнений в квазистационарном приближении будем считать, как и в случае роста зародышей, что заряженные анионные вакансии и прочно адсорбированные анионы являются активными центрами преимущественного протекания реакции и что в стационарном состоянии их концентрация пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией атомов газа, хемосорбированных в слабой форме, и по сравнению с концентрацией нейтральных вакансий:

$$c_s = c_s^0(1 - \theta) \simeq c_s^0 - c_a = c_s^0(1 - \theta_a).$$

Стадии (1)–(3) в действительности сводятся к двум уравнениям скорости и уравнению, выражающему концентрацию  $c_a$ . Их можно считать квазиравновесными. При этом скорость будет определяться зародышеобразованием. Естественно, возможна и другая формулировка условий задачи.

Относительно стадии образования зародышей сделаем упрощающее предположение, согласно которому зародыш критического размера можно уподобить активированному комплексу. Если  $\langle M^+ \rangle_+^0 \langle e^- \rangle_-^0$  — дефекты, которые накапливаются в приповерхностном слое толщиной  $\lambda$ , то стадию зародышеобразования можно представить реакцией



где  $M_{i+1}$  — зародыш сверхкритического размера, способный к активному росту.

Активированные комплексы с концентрацией  $c_i^*$  находятся в равновесии с нейтральными дефектами, концентрация которых равна  $C_1$ . Если обозначить через  $\bar{v}$  частоту перехода комплексов через вершину барьера, то удельную скорость процесса в направлении слева направо можно записать в виде

$$\vec{v}_4 = \bar{v} C_i^*. \quad (6.77)$$

Условие равновесия:

$$\frac{C_i^*}{C_1} = K_c^{0\neq} = \exp\left(-\frac{\Delta G_c^{0\neq}}{kT}\right).$$

Необходимо сделать еще два предположения:

1. Мольная доля  $x_i^*$  зародышей критического размера мала по сравнению с мольной долей нейтральных дефектов  $x_1$ , если рассматривать их как два компонента одного и того же раствора. Обозначая через  $V_1$  молярный объем нейтральных дефектов, легко показать, что

$$C_i^* \simeq \frac{C_1 K_c^{0\neq}}{V_1^{(i-1)}} = C_1 K_x^{0\neq}. \quad (6.78)$$

2. Свободную энергию  $\Delta G_x^{0*}$ , соответствующую стандартному значению свободной энергии образования зародыша критического размера, безошибочно можно отождествить со свободной энергией полной реакции, состоящей в объединении  $i$  молекул продукта реакции в агрегат критического размера [33]:

$$\Delta G_i^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_M}{3\mathcal{A}_\infty^2}. \quad (6.79)$$

Здесь  $\gamma$  включает свободную энергию упругих напряжений и свободную энергию поверхности раздела,  $V_M$  — молярный объем образующейся твердой фазы и  $\mathcal{A}_\infty$  — химическое сродство системы при бесконечном радиусе кривизны.

Тогда удельная скорость процесса в направлении слева направо запишется как

$$\vec{\mathcal{Y}}_4 = \frac{kT}{h} \lambda C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_i^*}{kT}\right). \quad (6.80)$$

Исходя из теории абсолютных скоростей реакций, можно также выразить константу скорости реакции в обратном направлении, т. е. справа налево:

$$\overleftarrow{k}_4' = \frac{kT}{h} K_c'^{0*} = \frac{kT}{h} \frac{C_i^* C_1}{C_{i+1}}. \quad (6.81)$$

Отсюда скорость обратной реакции равна

$$\overleftarrow{\mathcal{Y}}_4 = \overleftarrow{k}_4' \frac{C_{i+1}}{C_1}, \quad (6.82)$$

и окончательно получим

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_4 = \vec{\mathcal{Y}}_4 - \overleftarrow{\mathcal{Y}}_4 &= -\frac{\lambda}{i+1} \frac{d_4 C_1}{dt} = \frac{\lambda d_4 C_{i+1}}{dt}, \\ \mathcal{Y}_4 &= \frac{kT}{h} \lambda C_1 \exp\left[-\frac{16\pi\gamma^3 V_M}{3(kT)^3 \lg(Pe/P)^2}\right] - \overleftarrow{k}_4' \frac{C_{i+1}}{C_1}. \end{aligned} \quad (6.83)$$

Если принять, что  $C_{i+1} \ll C_1$  (это вполне вероятно, когда образование зародышей происходит не мгновенно), то второй член в уравнении (6.83) можно опустить.

Решение системы уравнений при условии, что стадии (1)–(3) квазиравновесны, позволяет представить  $C_1$  в форме

$$C_1 = \frac{K_1}{K_a P}, \quad (6.84)$$

где  $K_1$  — константа равновесия реакции на поверхности раздела, являющейся комбинацией стадий (1) и (2) [система (6.73)] при сделанных выше предположениях, а  $K_a$  — константа равновесия адсорбции [уравнения (7.37)].

В рамках сделанных предположений удельная скорость зародышеобразования оказывается связанной с интенсивными переменными выражением

$$\mathcal{V}_4 = \lambda \frac{kT}{h} \frac{K_1}{K_a P} \exp \left[ - \frac{16\pi\gamma^3 V_M}{3 (kT)^3 \lg (Pe/P)^2} \right]. \quad (6.85)$$

Необходимо отметить, что вместо  $P$  в это выражение может войти  $P^{1/2}$ , если адсорбция двухатомных молекул сопровождается их диссоциацией, или же любая не очень высокая степень  $P$  в зависимости от величины отклонения системы от равновесия.

Из уравнения (6.85) следует, что уменьшение давления в системе способствует увеличению скорости зародышеобразования за счет понижения потенциального барьера и увеличения предэкспоненциального множителя. Вблизи равновесного давления скорость образования зародышей стремится к нулю, так как энергетический барьер становится бесконечным.

Таким образом, константы и характеристические множители предварительных стадий реакции логически входят в выражение для скорости зародышеобразования.

Если при данном значении  $P$  в системе появляются зародыши нескольких твердых фаз  $\alpha$ ,  $\beta$ , ... и т. д. с различным химическим сродством:

$$\dots \mathcal{A}^\beta > \mathcal{A}^\alpha > 0,$$

то можно ожидать, что скорости зародышеобразования расположатся в порядке убывания  $\Delta G_i^*$ , т. е. в последовательности ...  $\beta$ ,  $\alpha$ . Если одновременно появляются зародыши двух фаз, то зародышей фазы  $\beta$  будет больше.

Иногда этот порядок может оказаться нарушенным (правило последовательности реакций Оствальда). Нестабильные фазы всегда появляются раньше, чем стабильные, если отношение  $\gamma^3/\mathcal{A}_\infty^2$  изменяется так, что уменьшение  $\Delta G_i^*$  происходит в обратном порядке.

Действительно, положим

$$\gamma^\beta > \gamma^\alpha.$$

Член  $\gamma$ , включающий одновременно свободную энергию поверхности раздела и свободную энергию упругих напряжений, будет тем меньше, чем более сходными между собой являются решетки исходной и конечной твердых фаз. Поэтому может оказаться, что отношение  $\gamma^3/\mathcal{A}_\infty^2$  уменьшается в ряду  $\alpha$ ,  $\beta$ , ..., несмотря на то что и  $\mathcal{A}_\infty^2$  уменьшается в этом же ряду, так как  $\gamma$  входит в числитель в третьей степени, а  $\mathcal{A}_\infty$  — в знаменатель только во второй.

При этих условиях высота барьера свободной энергии, который необходимо преодолеть, будет меньшей для образования зароды-

шей фазы  $\alpha$ , чем фазы  $\beta$ , хотя фаза  $\beta$  стабильнее фазы  $\alpha$ . Следовательно, можно предсказать следующие закономерности:

$$(1) \quad P^\beta > P > P^\alpha.$$

Положительно лишь сродство  $\mathcal{A}^\beta$ , и в системе могут появиться только зародыши фазы  $\beta$ .

$$(2) \quad P^\beta > P^\alpha > P.$$

В этом случае будет наблюдаться либо образование зародышей фазы  $\alpha$ , либо одновременное образование зародышей обеих фаз ( $\alpha$  и  $\beta$ ).

Если сначала образуется только фаза  $\alpha$ , то, поскольку сродство  $|\mathcal{A}_\infty|_\alpha^\beta$  положительно, зародыши фазы  $\beta$  начнут появляться в системе лишь тогда, когда пересыщение по дефектам достигнет определенного значения (период индукции), хотя отношение  $(|\gamma^\beta|^\beta)^3 / (|\mathcal{A}_\infty|_\alpha^\beta)^2$  может быть с самого начала больше отношения  $(\gamma^\alpha)^3 / (\mathcal{A}_\infty^\alpha)^2$ . На основании этого можно предсказать существование ступенчатых изотермически-изобарических кривых для степени превращения.

Вполне возможно также, что иногда слой  $\lambda$ , рассмотренный на стр. 285, может достигать значительных размеров, прежде чем возникающие в нем напряжения приведут к его разрыву с последующим превращением в новую фазу по механизму гомогенного предзародышеобразования (стр. 181). В связи с этим предполагается [34], что эти мелкие кристаллы после их отслаивания от реакционной поверхности раздела теряют свою способность к дальнейшему росту.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trapnell B. M. W.*, Chemisorption, Butterworth, London, 1955; *Garner W. E.*, Chemisorption, Butterworth, London, 1957; *Hayward D. D.*, *Trapnell B. M. W.*, Chemisorption, Butterworth, London, 1964; *Thomas J. M.*, *Thomas W. J.*, Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, London, 1967; *Clark A.*, The Theory of Adsorption and Catalysis, Academic Press, London, New York, 1970.
2. *Волькенштейн Ф. Ф.*, Электронная теория катализа на полупроводниках, Гл. изд. физ.-мат. литературы, М., 1960.
3. *Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г.*, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
4. *Aigrain P., Ducas C.*, Z. Electrochem., 56, 363 (1952).
5. *Aigrain P.*, Structure et topochimie des solides minéraux, Presses Universitaires de France, Paris, 1963, p. 43.
6. *Баландин А. А.*, Сб. «Вопросы химической кинетики, реакционной способности и катализа», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 461.
7. *Freundlich H.*, Colloid and Capillary Chemistry, London, Methuen, 1926.
8. *Langmuir, J. A. C. S.*, 38, 2221 (1915); 40, 1361 (1918).
9. *Germain J. E.*, Catalyse hétérogène, Monographies, Dunod, 1959.

10. *Adda Y., Philibert J.*, La diffusion dans les solides, Presses Universitaires de France, Paris, 1966.
11. *Zener C.*, Thermodynamics in Physical Metallurgy, Am. Soc. Metals, 1950.
12. *Wert C.*, Phys. Rev., **70**, 601 (1950).
13. *Zener C.*, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, New York, 1952.
14. *Burke J.*, La cinétique des changements de phase dans les métaux, Traduction par M. Moral, Masson, Paris, 1968.
15. *Boudart M.*, Kinetics of Chemical Processes, Prentice-Hall, Inc., 1968.
16. *Soustelle M.*, J. Chim. Phys., **66**, 240 (1970); **67**, 1773 (1970).
17. *Barret P.*, Comptes Rendus, **271**, 893 (1970).
18. *Eyring A., Eyring E. M.*, Modern Chemical Kinetics, Rheinhold Publishing Corporation, New York, 1965.
19. *Besson J.*, J. Chim. Phys., **62**, 637 (1965).
20. *Wagner C., Schottky W.*, Z. Phys. Chem., **11**, 163 (1931).
21. *Lambertin M., Colson J. C.*, Bull. Soc. Chim. Fr., n° 2, **1972**, 626.
22. *Mrowec S.*, Z. Phys. Chem. Neue Folge, **29**, 1/2, 47 (1961).
23. *Kondow T., Tamaru K.*, Z. Phys. Chem., **50**, n° 22/29, 22 (1965).
24. *Barret P.*, Comptes Rendus, **266C**, 856 (1968).
25. *Barret P.*, Comptes Rendus, **269C**, 73 (1969).
26. *Barret P., Colson J. C., Lambertin M.*, Comptes Rendus, **264C**, 927 (1972).
27. *Bardeen J., Herring C.*, Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, New York, 1952, chap. 10.
28. *Руд В. Т.*, Дислокации в кристаллах, Металлургиздат, М., 1957.
29. *Smigelkas A. D., Kirkendall E. O.*, Trans. metall. Soc. A. I. M. E., **171**, 130 (1947).
30. *Barret P.*, J. Chim. Phys., **69**, 913, 924 (1972).
31. *Barret P.*, Comptes Rendus, **273C**, 1581 (1971).
32. *Дельмон Б.*, Кинетика гетерогенных реакций, «Мир», М., 1972.
33. *Гарнер В.* (ред.), Химия твердого состояния, ИЛ, М., 1961.
34. *Bretsznajder S.*, Catalysis and Chemical Kinetics, Academic Press Inc., New York, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1964, p. 207.

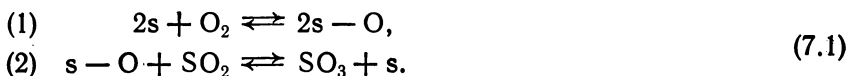
## Глава 7

### СОЧЕТАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ В КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

#### 1. КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Введенное впервые Боденштейном [1], квазистационарное приближение аналитически выражается равенством нулю производных по времени от концентраций всех промежуточных реагентов (будь то вещества или активные центры). Эти концентрации всегда значительно меньше, чем концентрации исходных или конечных стабильных компонентов.

Рассмотрим в качестве примера последовательность стадий, протекающих на поверхности твердого катализатора, в которой  $s$  — центр адсорбции:



В соответствии с определением скорости реакции (гл. 1), предполагая площадь поверхности  $A$  постоянной, можно записать

$$\begin{aligned}\mathcal{V}_1 &= \frac{1}{A} \frac{d\xi_1}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d_1 [s - O]}{dt}, \\ \mathcal{V}_2 &= \frac{1}{A} \frac{d\xi_2}{dt} = - \frac{d_2 [s - O]}{dt}.\end{aligned}\tag{7.2}$$

Условие квазистационарности имеет вид

$$\frac{d}{dt} [s - O] = \frac{d_1}{dt} [s - O] + \frac{d_2}{dt} [s - O] = 0,\tag{7.3}$$

или, если заменить производные их выражениями через удельные скорости,

$$2\mathcal{V}_1 = \mathcal{V}_2.\tag{7.4}$$

Поэтому важно отметить, что условие квазистационарности не сводится к равенству удельных скоростей отдельных стадий, за исключением того случая, когда стехиометрические коэффициенты активных центров равны для обеих стадий. Однако стехиометрические коэффициенты нельзя выбрать произвольно, как это обычно делается для реакции в целом. Они должны отражать протекание процессов на молекулярном уровне. В предыдущем примере вторая стадия должна иметь двойную скорость, чтобы выполнялось урав-



нение полной реакции



Квазистационарное приближение можно выразить в виде равенства удельных скоростей последовательных стадий, если эта последовательность является простой, т. е. такой, в которой скорости элементарных процессов имеют первый порядок по концентрациям всех промежуточных реагентов (в любом направлении).

Очевидно, что для установления квазистационарного режима требуется некоторое время  $t_r$ , называемое *временем релаксации*, которое в принципе очень мало по сравнению с длительностью реакции. Для простой последовательности время релаксации равно величине, обратной константе скорости, или же среднему времени жизни активного центра.

Общие положения, касающиеся формулировки квазистационарного приближения, можно найти в работе [2].

#### А. Случай реакций в гетерогенной системе

В кинетике реакций газ — твердое тело (и вообще в гетерогенных системах) не следует упускать из виду то обстоятельство, что элементарные реакции, на которые распадается полная реакция, могут быть локализованы в различных однородных областях реакционного пространства [3]. Если это так, то для применения метода квазистационарного приближения необходимо в случае простой последовательности стадий потребовать не равенства удельных скоростей стадий, локализованных в различных зонах, а равенства полных скоростей, вычисленных с учетом протяженности каждой зоны. Для этого нужно записать равенство потоков через эквивалентные поверхности разной площади.

Для определенности предположим, например, что однородные области протекания реакции локализованы на двух поверхностях раздела твердое тело — газ и твердое тело — твердое тело. Очевидно, дальше можно поступить двояким образом:

1. Комбинировать между собой стадии, принадлежащие разным поверхностям раздела (площади которых не обязательно равны, но предполагаются постоянными во времени), приравнивая друг другу их удельные скорости.

2. Комбинировать стадии двух определенных таким путем подпоследовательностей, записывая равенство их полных скоростей с учетом площади поверхности раздела, на которой локализована та или другая подпоследовательность.

Однако, если существуют подпоследовательности, локализованные на разных поверхностях раздела, они должны быть связаны между собой последовательностью диффузионных стадий (стр. 161). В результате приходится рассматривать совокупность всех этих стадий, чтобы получить конечное уравнение полной реакции.

Теперь предположим, что площади поверхностей раздела, на которых локализованы разные стадии, не только не равны между собой, но еще и изменяются во времени.

Рассмотрим, что происходит на одной из этих поверхностей. Обозначим через  $c_i$  концентрацию активных центров на поверхности, а через  $S$  — переменную величину площади этой поверхности.

Пусть на данной поверхности раздела локализованы две последовательные стадии (1) и (2) с участием активных центров. Их удельные скорости определяются выражениями

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_1 &= \frac{1}{S} \frac{d\xi_1}{dt} = \frac{1}{|v_{i1}|S} \frac{dn_i}{dt}, \\ \mathcal{V}_2 &= \frac{1}{S} \frac{d\xi_2}{dt} = \frac{-1}{|v_{i2}|S} \frac{dn_i}{dt}. \end{aligned} \quad (7.6)$$

Если площадь  $S$  реакционной поверхности изменяется во времени, то теоретически это должно приводить к нарушению однородности концентраций активных компонентов на этой поверхности, так что больше нельзя записывать  $n_i = Sc_i$ . Следовательно, при вычислениях изменений концентрации компонента  $i$  в данной точке поверхности необходимо учитывать поверхностную диффузию, вызываемую этими изменениями:

$$dc_i = \left( \frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{S, D_S} dt + \left( \frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{S, \mathcal{R}} dt + \left( \frac{\partial c_i}{\partial S} \right)_{D_S, \mathcal{R}} dS. \quad (7.7)$$

Индексы  $S$ ,  $D_S$  и  $\mathcal{R}$  указывают на постоянство соответствующих параметров: площади, поверхностной диффузии, реакции (т. е. на отсутствие каких бы то ни было химических превращений). Согласно выражениям (7.6), изменение полного числа частиц сорта  $i$  на поверхности  $S$  в момент времени  $t$  в результате реакции равно

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d_1 n_i}{dt} + \frac{d_2 n_i}{dt} = [|v_{i1}| \mathcal{V}_1 - |v_{i2}| \mathcal{V}_2] S.$$

В какой мере возможно выразить условие квазистационарности, полагая равной нулю производную  $dn_i/dt$  при переменной поверхности вместо  $dc_i/dt = 0$ , как это было в случае неизменной поверхности?

Значение членов в уравнении (7.7) очевидно:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{S, D_S} &= |v_{i1}| \mathcal{V}_1 S - |v_{i2}| \mathcal{V}_2 S, \\ \left( \frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{S, \mathcal{R}} &\text{ следует из второго закона Фика,} \\ \left( \frac{\partial c_i}{\partial S} \right)_{\mathcal{R}, D_S} &= -\frac{n_i}{S^2}. \end{aligned}$$

Теперь уравнение (7.7) можно переписать в иной форме:

$$|v_{i1}| \mathcal{V}_{1S} - |v_{i2}| \mathcal{V}_{2S} = \frac{dc_i}{dt} - \left( \frac{\partial c_i}{\partial t} \right)_{S, \mathcal{R}} + \frac{n_i}{S^2} \frac{dS}{dt}. \quad (7.8)$$

Запишем также, что в квазистационарном приближении  $dc_i/dt = 0$ .

Можно допустить, что в исследуемых превращениях изменение площади поверхности раздела в образцах цилиндрической или сферической симметрии не вызывает необходимости выравнивания концентраций за счет поверхностной диффузии. На внешней же поверхности раздела, например, образование новых элементов решетки, пополняющих число вакантных центров адсорбции, возможно с одинаковой вероятностью в любой точке этой поверхности. Поэтому разбавление занятых ранее центров адсорбции адсорбируемым веществом всегда однородно, и для установления нового значения концентрации таких центров не требуется их миграция по поверхности. Иначе говоря, в квазистационарном режиме можно пренебречь членом, описывающим диффузию. Тогда уравнение (7.8) преобразуется к виду

$$|v_{i1}| \mathcal{V}_{1S} - |v_{i2}| \mathcal{V}_{2S} = \frac{n_i}{S^2} \frac{dS}{dt} = \frac{c_i}{S} \frac{dS}{dt}. \quad (7.9)$$

Различие в удельных скоростях последовательных стадий приведет к образованию в единицу времени на единицу площади такого числа активных частиц, которое необходимо для поддержания их концентрации постоянной независимо от площади поверхности раздела.

Можно ли ввести дополнительное приближение:

$$\frac{c_i}{S} \frac{dS}{dt} \approx 0?$$

Оно будет тем более справедливым, чем меньше концентрация активных частиц  $i$ , и, кроме того, если изменение площади поверхности раздела в единицу времени будет мало по сравнению со скоростью увеличения толщины слоя продукта. Это возможно в том случае, когда радиус кривизны поверхности раздела достаточно велик.

Если положить  $dc_i/dt = 0$  и  $\frac{c_i}{S} \frac{dS}{dt} = 0$ , то задачу увеличения толщины слоя можно трактовать как задачу квазистационарного режима, когда одновременно предполагают, что 1) расстояние между двумя границами раздела является функцией времени и 2) концентрации на этих поверхностях, оставаясь однородными, слабо изменяются во времени.

Совокупность этих приближений можно записать в виде

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d(Sc_i)}{dt} = 0, \quad (7.10)$$

что и отвечает на вопрос о правомочности такой формулировки квазистационарного приближения.

В заключение можно сказать, что квазистационарное приближение в случае переменной поверхности по-прежнему выражается условием  $dc_i/dt = 0$ . Условие  $d(Sc_i)/dt = 0$  является дополнительным, и его смысл уточнен выше. Только после выполнения этого условия возможно решение системы уравнений скоростей элементарных стадий, связанных между собой соотношением

$$|v_{i1}| \mathcal{V}_1 S - |v_{i2}| \mathcal{V}_2 S = 0. \quad (7.11)$$

Следовательно, если площади эквипотенциальных поверхностей раздела изменяются одновременно в пространстве и во времени, то можно рассматривать последовательность стадий в квазистационарном приближении при наличии дополнительных условий изменения системы в квазистационарном режиме.

Условие равенства потоков можно ввести, записав равенство полных скоростей диффузионных стадий вместо равенства удельных скоростей. Комбинация элементарных стадий будет гарантирована, если записать также равенство полных скоростей, умноженных на соответствующие стехиометрические коэффициенты.

## **Б. Комбинация стадий в предположении их обратимости и одинаковой локализации**

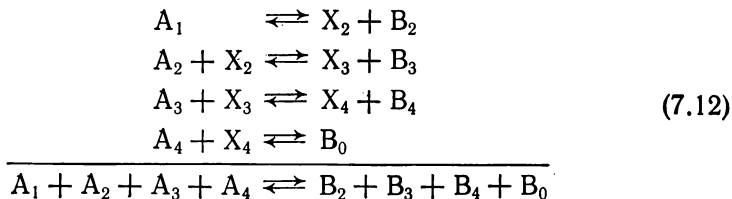
В соответствии с только что изложенным, если стадии локализованы в одной и той же однородной зоне реакции, можно пользоваться их удельными скоростями. При этом формулировка квазистационарного приближения не будет в принципе отличаться от той, которая используется в методе Боденштейна [1] в гомогенной кинетике или в кинетике гетерогенных каталитических реакций.

Существуют два типа последовательностей, ведущих к превращению реагента в продукт через активные центры: открытые и замкнутые. В открытой последовательности активный центр не воспроизводится в последующих стадиях. В замкнутой последовательности, наоборот, активный центр постоянно воспроизводится в результате повторения некоторого циклического процесса.

В случае простой последовательности, в которой каждая элементарная реакция имеет первый порядок по концентрациям активных центров, матричная форма решения соответствующей системы уравнений систематически исследована Кристиансенсом [5].

**Простая открытая последовательность.** Прежде всего предположим существование в гомогенной системе открытой последова-

тельности типа



в которой участвуют активные центры  $X_1, X_2 \dots X_i$ . Удобно ввести обозначения

$$a_i = k_i(A_i) \quad \text{и} \quad a_{-i} = k_{-i}(B_i),$$

где  $a_i$  и  $a_{-i}$  — псевдоконстанты скоростей реакций первого порядка.

Пусть  $\mathcal{V}_i$  — удельная скорость произвольной обратимой стадии. Согласно принципу квазистационарного приближения,  $\mathcal{V}_1 = \mathcal{V}_2 = \dots = \mathcal{V}_3 = \mathcal{V}_4 = \mathcal{V}$ .

Если принять в качестве неизвестных отношения концентраций активных центров  $(X_1) \dots (X_i)$  к удельной скорости  $\mathcal{V}$ , то система линейных уравнений, которую предстоит решить, запишется в виде

$$\begin{aligned}
 a_1 \frac{1}{\mathcal{V}} - a_{-1} \frac{(X_2)}{\mathcal{V}} &= 1, \\
 a_2 \frac{(X_2)}{\mathcal{V}} - a_{-2} \frac{(X_3)}{\mathcal{V}} &= 1, \\
 a_3 \frac{(X_3)}{\mathcal{V}} - a_{-3} \frac{(X_4)}{\mathcal{V}} &= 1, \\
 a_4 \frac{(X_4)}{\mathcal{V}} - a_{-4} \frac{1}{\mathcal{V}} &= 1.
 \end{aligned} \quad (7.13)$$

Решение в матричной форме сводится к вычислению \*)

$$\left( \frac{X}{\mathcal{V}} \right) = [a]^{-1} [1] \quad (7.14)$$

или

$$\Delta \left\{ \begin{array}{c} \frac{1}{\mathcal{V}} \\ \frac{X_2}{\mathcal{V}} \\ \frac{X_3}{\mathcal{V}} \\ \frac{X_4}{\mathcal{V}} \end{array} \right\} = [M] \left\{ \begin{array}{c} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right\}, \quad (7.15)$$

где  $[a]^{-1} = \frac{[M]}{\Delta}$ .

\*) Во избежание путаницы концентрации будут обозначаться круглыми скобками, матрицы — квадратными.

Если обозначить через  $M_1, M_2, M_3, M_4$  суммы членов в каждой строке матрицы  $[M]$ , то окончательно получим

$$\begin{aligned}\frac{1}{\mathcal{V}} &= \frac{M_1}{\Delta}, \\ \frac{(X_2)}{\mathcal{V}} &= \frac{M_2}{\Delta}, \\ \frac{(X_3)}{\mathcal{V}} &= \frac{M_3}{\Delta}, \\ \frac{(X_4)}{\mathcal{V}} &= \frac{M_4}{\Delta}.\end{aligned}\quad (7.16)$$

Первое из соотношений (7.16) дает удельную скорость  $\mathcal{V}$  первой стадии, которая в то же время является удельной скоростью всей реакции и выражается как функция определенной выше псевдоконстанты  $a$ :

$$\frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{1}{a_1 a_2 a_3 a_4 - a_{-1} a_{-2} a_{-3} a_{-4}} [a_2 a_3 a_4 + a_1 a_3 a_4 + a_{-1} a_{-2} a_4 + a_{-1} a_{-2} a_{-3}]. \quad (7.17)$$

Если одна из стадий необратима, например четвертая ( $A_4 + X_4 \rightarrow B_0$ ), то  $a_{-4} = 0$ . Тогда  $\Delta$  упрощается, и соотношение (7.17) принимает вид

$$\frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \frac{a_{-1}}{a_1} + \frac{1}{a_3} \frac{a_{-1}}{a_1} \frac{a_{-2}}{a_2} + \frac{1}{a_4} \frac{a_{-1}}{a_1} \frac{a_{-2}}{a_2} \frac{a_{-3}}{a_3}. \quad (7.18)$$

Отношения  $K_i = a_i/a_{-i}$  можно назвать псевдоконстантами равновесия обратимых стадий и с учетом этого определения предыдущее выражение (7.18) можно переписать в более удобной форме:

$$\frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2 K_1} + \frac{1}{a_3 K_1 K_2} + \frac{1}{a_4 K_1 K_2 K_3}. \quad (7.19)$$

Когда все стадии обратимы, введение псевдоконстант равновесия позволяет преобразовать уравнение (7.17) к виду

$$\frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_4 - 1} \left( \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{a_1} + \frac{K_2 K_3 K_4}{a_2} + \frac{K_3 K_4}{a_3} + \frac{K_4}{a_4} \right) \quad (7.20)$$

или в общей форме

$$\frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{1}{\prod_i K_i - 1} \left( \sum_{i=1}^{i=n} \frac{K_i}{a_i} K_{i+1} K_{i+2} \dots K_n \right). \quad (7.21)$$

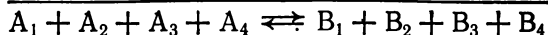
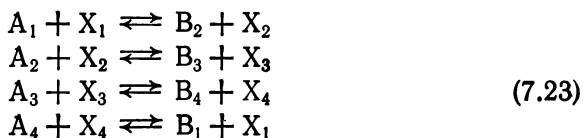
Легко выяснить значение каждого члена этой суммы. Каждый из них представляет собой решение системы уравнений, полученное в предположении, что все другие стадии находятся в состоя-

нии квазиравновесия. Например, третий член суммы является решением системы

$$\begin{aligned}(X_2) &= K_1, \\ \frac{(X_3)}{(X_2)} &= K_2, \\ \mathcal{V} &= a_3 \left( X_3 - \frac{X_4}{K_3} \right), \\ (X_4) &= \frac{1}{K_4}.\end{aligned}\tag{7.22}$$

Таким образом, можно сформулировать закон сложения импедансов \*): полный импеданс реакции равен сумме импедансов стадий, рассматриваемых каждая как единственная неравновесная в системе.

**Простая замкнутая последовательность.** Примерами таких последовательностей могут служить каталитические и ферментативные реакции. Эти реакции можно представить простыми замкнутыми последовательностями стадий, каждая из которых предполагается обратимой:



Тот же метод, что и в предыдущем случае, дает решения вида

$$\frac{(X_i)}{\mathcal{V}} = \frac{M_i}{\Delta} \quad (i = 1, 2, 3, 4).\tag{7.24}$$

Чтобы получить выражение для скорости  $\mathcal{V}$  (или для ее обратной величины — импеданса), необходимо ввести дополнительное уравнение, связывающее полную концентрацию активных компонентов (L) (например, число активных центров на единицу поверхности катализатора или число групп энзимов в единице объема) с концентрациями  $(X_i)$

$$(L) = \sum_i (X_i).\tag{7.25}$$

С учетом уравнения (7.25) получим

$$\frac{(L)}{\mathcal{V}} = \frac{\sum_i M_i}{\Delta},\tag{7.26}$$

где  $\sum_i M_i$  — сумма всех членов матрицы  $[M]$ .

---

\*) Под импедансом автор понимает величину, обратную скорости реакции.—  
Прим. перев.

Следовательно, скорость пропорциональна концентрации катализатора (L) и величине  $\Delta$ :

$$\Delta = k_1 k_2 k_3 k_4 (A_1) (A_2) (A_3) (A_4) - k_1 k_2 k_3 k_4 (B_1) (B_2) (B_3) (B_4).$$

Конечный результат можно выразить через псевдоконстанты равновесия

$$K_i = \frac{a_i}{a_{-i}}, \quad (7.27)$$

вводя их в уравнение (7.26). Можно также решить систему уравнений вида

$$K_i \frac{X_i}{\mathcal{V}} - \frac{X_{i+1}}{\mathcal{V}} = \frac{K_i}{a_i} \quad (i = 1, 2, 3, 4). \quad (7.28)$$

Имеем

$$\Delta = K_1 K_2 K_3 K_4 - 1 \quad (7.29)$$

и

$$[M] = \begin{vmatrix} K_2 K_3 K_4 & K_3 K_4 & K_4 & 1 \\ 1 & K_3 K_4 K_1 & K_4 K_1 & K_1 \\ K_2 & 1 & K_4 K_1 K_2 & K_1 K_2 \\ K_2 K_3 & K_3 & 1 & K_1 K_2 K_3 \end{vmatrix}. \quad (7.30)$$

Остается найти сумму членов  $(X_i)/\mathcal{V}$ , которая дается соотношением

$$\left\{ \frac{(X_i)}{\mathcal{V}} \right\} = \frac{1}{\Delta} [M] \left\{ \frac{K_i}{a_i} \right\}, \quad (7.31)$$

чтобы определить импеданс:

$$\frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{1}{(L) \Delta} \times [\text{сумма членов матрицы}]. \quad (7.32)$$

Осуществляя суммирование членов, расположенных друг под другом в столбцах матрицы, получим парциальные суммы, каждая из которых относится к одной из стадий последовательности. Получаемое таким способом соотношение отвечает сформулированному выше закону сложения импедансов. После перегруппировки членов оно принимает вид

$$\frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{1}{(L) \left( \prod_i K_i - 1 \right)} \left[ \sum_{i=1}^{i=n} \frac{K_i}{a_i} [1 + K_{i+1} + K_{i+1} K_{i+2} + \right. \\ \left. + K_{i+1} K_{i+2} K_{i+3} + \dots + K_{i+1} K_{i+2} \dots K_{i+(n-1)}] \right] = \sum_i \frac{1}{\mathcal{V}_i}. \quad (7.33)$$



В заключение можно отметить, что закон сложения импедансов легко конструируется как в случае простой открытой, так и простой замкнутой последовательностей типа (7.12) или (7.23) с помощью матричного произведения (7.31):

$$\frac{1}{\Delta} [M] \left\{ \frac{K_i}{a_i} \right\}.$$

Для простой открытой последовательности полный импеданс получается перемножением первой строки матрицы  $[M]$  на матричный столбец  $\{K_i/a_i\}$ . Поскольку при этом нет необходимости складывать строки, концентрация  $(L)$  не входит в величину  $\Delta$ . Наоборот, для простой замкнутой последовательности суммирование всех строк матрицы произведения приводит к появлению концентрации  $(L)$  в величине  $\Delta$ .

В обоих случаях, когда все стадии обратимы, полный импеданс является суммой импедансов отдельных стадий, вычисленных в предположении, что все другие стадии, кроме данной, находятся в равновесии.

Достаточно удобная процедура отыскания выражения (7.33) для закона импедансов простой последовательности [6] заключается в составлении матриц  $[K]$  и  $\left[\frac{1}{a}\right]$ :

$$[K] = \begin{bmatrix} K_1 K_2 K_3 K_4 & K_1 K_2 K_3 & K_1 K_2 & K_1 \\ K_2 K_3 K_4 K_1 & K_2 K_3 K_4 & K_2 K_3 & K_2 \\ K_3 K_4 K_1 K_2 & K_3 K_4 K_1 & K_3 K_4 & K_3 \\ K_4 K_1 K_2 K_3 & K_4 K_1 K_2 & K_4 K_1 & K_4 \end{bmatrix}, \quad (7.34)$$

$$\left[\frac{1}{a}\right] = \begin{bmatrix} \frac{1}{a_1} & \frac{1}{a_2} & \frac{1}{a_3} & \frac{1}{a_4} \\ \frac{1}{a_1} & \frac{1}{a_2} & \frac{1}{a_3} & \frac{1}{a_4} \\ \frac{1}{a_1} & \frac{1}{a_2} & \frac{1}{a_3} & \frac{1}{a_4} \\ \frac{1}{a_1} & \frac{1}{a_2} & \frac{1}{a_3} & \frac{1}{a_4} \end{bmatrix}. \quad (7.35)$$

Тогда для простых замкнутых последовательностей имеем

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{(L) \Delta} \text{tr} [K] \left[\frac{1}{a}\right]. \quad (7.36)$$

Эта же формула справедлива для простых открытых последовательностей, если опустить  $(L)$  и оставить в матрице  $\{1/a\}$  лишь элементы главной диагонали, считая все остальные равными нулю.

Однако необходимо отметить, что автоматическое применение закона импедансов возможно лишь для простых последовательностей, когда все стадии имеют первый порядок по концентрациям

активных центров в соответствии с моделями, на основании которых эти последовательности построены. В данном случае действительно приходится иметь дело с системой линейных уравнений, решение которых матричным способом ведет к предложенным выше формулам.

Когда последовательности являются более сложными, все-таки удается, иногда ценой существенных упрощений, получить выражение для скорости реакции в виде закона сложения импедансов. Такие примеры для реакций газ — твердое тело будут даны позднее (стр. 338).

В ряде случаев этот закон может быть использован при ином порядке реакций, чем первый, в открытых последовательностях и даже в замкнутых, но лишь при условии, что этот порядок одинаков по концентрации одного и того же типа активных центров в двух последовательных стадиях. Если в двух последовательных стадиях порядок реакции по одному и тому же типу активных центров равен, скажем, 2 и 1, то выражение для полной скорости реакции теоретически можно найти, но в гораздо более сложной форме, чем закон импедансов. С учетом всех ограничений можно вообще говорить, что квазистационарное приближение ведет к закону сложения импедансов, если скорости стадий, равные между собой, можно представить в виде произведения члена, пропорционального константе скорости, и некоторого фактора, превращающегося в нуль при равновесии.

В тех случаях, когда закон импедансов нельзя использовать, ничто не мешает рассчитать импеданс  $1/\mathcal{V}_i$  данной стадии, считая ее одну неравновесной, путем решения системы уравнений, записанной в предположении, что все стадии, кроме рассматриваемой, являются квазиравновесными. Однако следует остерегаться попыток представить полный импеданс системы в виде суммы импедансов, рассчитанных таким способом.

Наоборот, если закон импедансов применим, то можно определять полный импеданс, вычисляя импедансы отдельных стадий только что описанным способом с последующим их суммированием.

Изложенное выше позволяет сделать вывод, что применение закона сложения импедансов к последовательностям стадий в гетерогенных системах не вызывает особых затруднений, если все процессы принадлежат одной и той же однородной зоне реакции, постоянной во времени. При этом можно пользоваться удельными скоростями стадий. Но если стадии принадлежат различным зонам, то описание совокупности стадий требует, как уже указывалось (стр. 292), включения в расчеты полных скоростей отдельных стадий с учетом протяженности зон их локализации. Кроме того, если размеры зон изменяются во времени, необходимо ввести дополнительные приближения, о которых также говорилось выше.

Теперь мы снова возьмем последовательности стадий, описанные в гл. 6, чтобы найти в квазистационарном приближении выражения для полной скорости (или полного импеданса) в возможно более общем виде.

В качестве примеров рассмотрим:

- 1) реакции термического разложения и реакции восстановления окислов металлов водородом, для которых характерно отсутствие защитного слоя твердого продукта;
- 2) реакции образования защитных пленок состава  $MG$  на поверхности металлов при различных предельных случаях разупорядоченности.

## II. РЕАКЦИИ, В КОТОРЫХ ЗАЩИТНЫЙ СЛОЙ ПРОДУКТА НЕ ОБРАЗУЕТСЯ

К этому классу мы отнесем все реакции газ — твердое тело, в которых твердый продукт не образует слоя, непроницаемого для газа в молекулярной форме; в то же время наличие слоя предполагает участие процессов диффузии активных компонентов через этот слой в атомной или ионной форме.

Существует несколько типов таких реакций:

В реакции образуется лишь один или несколько жидких продуктов.

В реакции образуется твердый продукт. Его зародыши отделены друг от друга промежутками и формируют слой, сквозь который свободно проникают молекулы газа (или жидкости).

Твердый продукт реакции образуется в матрице реагента в виде нитевидных зародышей по разветвленному цепному механизму.

Мы ограничимся решением систем уравнений скорости роста зародышей (6.73) и (6.75). Эти последовательности представляют собой разложенные на элементарные стадии реакции термического разложения и восстановления окислов металлов.

### 1. РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Для простоты сохраним две стадии, которые могут определять процесс, и одну квазиравновесную стадию. В квазистационарном приближении запишем равенство удельных скоростей (на единицу площади):

$$\begin{aligned} (1) \quad \mathcal{V} &= a_1(1 - \theta) - a_{-1}\theta C_1, \\ (2) \quad \mathcal{V} &= a_2\theta - a_{-2}(1 - \theta)P, \\ (3) \quad \mathcal{V} &= a_4C_1 - a_{-4}. \end{aligned} \tag{7.37}$$

Как предполагалось в гл. 6, при разложении окислов стадия переноса атома металла из дефектного положения в окисле к фазе

металла является квазиравновесной; следовательно, уравнение (3) в системе (7.37) дает

$$C_1 = \frac{1}{K_4} \left( K_4 = \frac{a_4}{a_{-4}} \right).$$

Подставляя это значение  $C_1$  в уравнение (1) в системе (7.37), получим

$$\mathcal{V} = a_1 (1 - \theta) - \frac{a_{-1}}{K_4} \theta.$$

В равновесии

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{a_1}{a_{-1}} K_4 = K_1 K_4.$$

Если ввести две псевдоконстанты равновесия

$$\bar{K}_1 = K_1 K_4 \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{1}{K_a} = \frac{a_2}{a_{-2}}, \quad (7.38)$$

где  $K_a$  — константа равновесия адсорбционной стадии, то система уравнений (7.37) переписется в виде

$$\begin{aligned} (1) \quad & \frac{1}{\mathcal{V}} - \frac{\theta}{\mathcal{V}} \left( \frac{1 + \bar{K}_1}{\bar{K}_1} \right) = \frac{1}{a_1}, \\ (2) \quad & \frac{-P}{K_2 \mathcal{V}} + \frac{\theta}{\mathcal{V}} \left( \frac{K_2 + P}{K_2} \right) = \frac{1}{a_2}. \end{aligned} \quad (7.39)$$

Решение матричным способом приводит к следующему результату ( $K_2$  заменено на  $1/K_a$ ):

$$\frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{\bar{K}_1}{\bar{K}_1 - K_a P} \left( \frac{1 + K_a P}{a_1} + \frac{\bar{K}_1 + 1}{a_2 \bar{K}_1} \right). \quad (7.40)$$

Таким образом, полный импеданс реакции оказывается выраженным через давление  $P$  в системе. Он становится бесконечным (скорость равна нулю) при  $P^* = \bar{K}_1/K_a$ , где  $P^*$  — давление равновесия. С учетом этого обозначения выражение (7.40) можно записать в несколько иной форме:

$$\frac{1}{\mathcal{V}} = \frac{\bar{K}_1}{K_a (P^* - P)} \left[ \frac{1}{a_1} (1 + K_a P) + \frac{1}{a_2} \frac{\bar{K}_1 + 1}{\bar{K}_1} \right]. \quad (7.41)$$

## 2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ ВОДОРОДОМ

Полагая, как и в предыдущем случае,

$$\bar{K}_1 = \frac{a_1}{a_{-1}} K_4, \quad K_2 = \frac{a_2}{a_{-2}}, \quad K_3 = \frac{a_3}{a_{-3}}, \quad (7.42)$$

выражения (6.73), которые в квазистационарном приближении должны быть равны, можно переписать в виде

$$\begin{aligned} (1) \quad & \frac{P_1}{\gamma^0} - \frac{P_1 \bar{K}_1 + 1}{\bar{K}_1} \frac{\theta_1}{\gamma^0} - P_1 \frac{\theta_2}{\gamma^0} = \frac{1}{a_1}, \\ (2) \quad & \frac{\theta_1}{\gamma^0} - \frac{\theta_2}{K_2 \gamma^0} = \frac{1}{a_2}, \\ (3) \quad & -\frac{P_2}{K_3} \frac{1}{\gamma^0} + \frac{P_2}{K_3} \frac{\theta_1}{\gamma^0} + \frac{P_2 + K_3}{K_3} \frac{\theta_2}{\gamma^0} = \frac{1}{a_3}. \end{aligned} \quad (7.43)$$

Решение этой системы в матричной форме относительно неизвестных  $1/\gamma^0$ ,  $\theta_1/\gamma^0$  и  $\theta_2/\gamma^0$  можно представить следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{\gamma^0} \\ \frac{\theta_1}{\gamma^0} \\ \frac{\theta_2}{\gamma^0} \end{pmatrix} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \frac{P_2(1+K_2)+K_2K_3}{K_2K_3} & \frac{P_2+P_1\bar{K}_1K_3+K_3}{\bar{K}_1K_3} & \frac{P_1\bar{K}_1(1+K_2)+1}{\bar{K}_1K_2} \\ \frac{P_2}{K_2K_3} & P_1 & \frac{P_1}{K_2} \\ \frac{P_2}{K_3} & \frac{P_2}{\bar{K}_1K_3} & P_1 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{a_1} \\ \frac{1}{a_2} \\ \frac{1}{a_3} \end{pmatrix}. \quad (7.44)$$

Здесь

$$\Delta = \frac{P_1\bar{K}_1K_2K_3 - P_2}{\bar{K}_1K_2K_3}. \quad (7.45)$$

Полная удельная скорость выражается в форме закона импедансов:

$$\frac{1}{\gamma^0} = \frac{1}{P_1\bar{K}_1K_2K_3 - P_2} \left[ \frac{P_2(1+K_2)+K_2K_3}{a_{-1}} + \frac{P_2+P_1\bar{K}_1K_3+K_3}{a_{-2}} + \frac{P_1\bar{K}_1(1+K_2)+1}{a_{-3}} \right]. \quad (7.46)$$

Если молекула водорода диссоциирует при адсорбции, но так, что диссоциированные атомы остаются адсорбированными на двух соседних центрах, то давление  $P_1$  входит в эту формулу в первой степени. Показатель степени при  $P_1$  может быть и  $1/2$ , если скорость адсорбции определяется диффузионным «разбеганием» диссоциированных атомов водорода.

### III. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ ПРОДУКТА

#### 1. ОБЩИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ

##### А. Обзор основных теорий

Проблема формирования защитного слоя окисла или сульфида на поверхности металла очень хорошо исследована. В 1950 г. Валенс [7] опубликовал свой сравнительный анализ различных под-

ходов к описанию процессов окисления и сульфидирования и показал, что все они базируются на одной и той же совокупности стадий, но используют различные, хотя и взаимозависимые параметры.

Прежде всего очень важно четко сформулировать задачу. Будем считать, что в начальный момент времени пленка продукта  $MG$  предельной толщины  $x_0$ , определенной ранее (стр. 224), уже покрывает всю внешнюю поверхность металла. Эта пленка предполагается защитной в том смысле, что она исключает непосредственный контакт газа с металлом. Формирование первичной пленки уже было рассмотрено выше в связи с проблемой зародышеобразования. Считается, что она образуется за достаточно короткое время по сравнению с временем последующих изменений

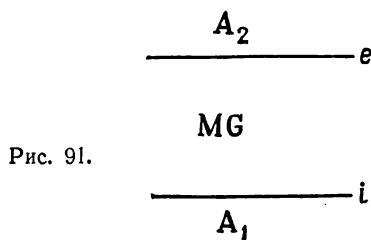


Рис. 91.

в системе. Как было показано, для определения нижней границы толщины этой пленки в качестве критерия можно принять установление электронейтральности в пленке. Согласно Мотту [8], последняя возможна лишь в пространственной ячейке, размеры которой превышают (в ионной среде) характеристическую толщину по Дебаю — Хюккелю порядка нескольких сотен ангстремов. Более тонкие слои могут быть заряжены, и ионы будут двигаться в них в электрическом поле, которое значительно превышает среднее электрическое поле, характерное для толстых слоев. Этим и обусловлено резкое замедление роста пленки после достижения ею критической толщины.

Любая модель процесса должна учитывать возможность перехода молекул  $M$  и  $G$ , поставляемых из металла  $A_1$  и газа  $A_2$  (рис. 91), в твердую фазу  $MG$  через внешнюю ( $MG/A_2$ ) и внутреннюю ( $A_1/MG$ ) поверхности раздела с последующей перестройкой в фазу продукта. Анализ различных стадий, способных конкурировать в образовании защитного слоя, осуществлен Эвансом [9]. Разные точки зрения, на которых основана трактовка проблемы, привели к созданию различных теорий. Валенси [7], работа которого подробно цитируется здесь, подразделяет эти теории на диффузионную, квазитермодинамическую и электрохимическую, а также теорию разупорядочения.

Дюнн [10] первым применил теорию диффузии к окислению металлов и показал, что закон Фика всегда применим независимо от природы диффундирующей структурной единицы.

### а. Диффузионная теория

Если в бинарной фазе МG содержание компонентов определяется индивидуально (в единицах массы или в молях на единицу объема), то следует различать коэффициенты диффузии  $D_M$  компонента М и  $D_G$  компонента G. Эти коэффициенты могут изменяться в зависимости от концентраций и градиентов концентраций. В нашем случае, когда градиенты малы, они зависят только от концентраций.

Поток вещества, рассматриваемый как арифметическая сумма локальных потоков, пересекающих поверхность  $S$  по нормали  $x'x$  к ней (положительное направление выбрано в сторону увеличения М), определяется уравнением

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = D_M \frac{\partial [M]}{\partial x} = -D_G \frac{\partial [G]}{\partial x}. \quad (7.47)$$

Коэффициенты  $D_M$  и  $D_G$  связаны соотношением

$$D_G = -D_M \frac{d[M]}{d[G]}. \quad (7.48)$$

Если необходимо различать потоки в двух направлениях, то вполне допустимо записать

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dQ_M}{dt} + \frac{1}{S} \frac{dQ_G}{dt} = D'_M \frac{\partial [M]}{\partial x} - D'_G \frac{\partial [G]}{\partial x}. \quad (7.49)$$

С учетом того, что

$$\frac{\partial [G]}{\partial x} = \frac{d[G]}{d[M]} \frac{\partial [M]}{\partial x},$$

предыдущие уравнения сводятся к следующим:

$$\begin{aligned} D_M &= D'_M - D'_G \frac{d[G]}{d[M]}, \\ D_G &= D'_G - D'_M \frac{d[M]}{d[G]}. \end{aligned} \quad (7.50)$$

Парциальные коэффициенты  $D'_M$  и  $D'_G$ , называемые коэффициентами диффузии М и G, связаны соотношениями (7.50) с полными коэффициентами  $D_M$  и  $D_G$ .

Итак, можно выделить столько парциальных коэффициентов, сколько существует в системе различных молекулярных состояний компонентов. Если часть из этих состояний относится к ионам, то электрический заряд, которым они обладают, будет ускорять или

тормозить их движение. Однако все предыдущие выражения остаются справедливыми, если только градиент электрического потенциала превращается в нуль вместе с градиентом концентрации.

В тех случаях, когда существуют поверхности равной концентрации, параллельность которых обеспечена симметрией исходной модели, их положение может быть отмечено на общей нормали, и для данного момента времени выполняется соотношение

$$-\frac{dQ}{dt} \int_i^e \frac{dx}{S} = \int_i^e D_G d[G], \quad (7.51)$$

где индексы  $i$  и  $e$  означают соответственно поверхности раздела  $A_1/MG$  и  $MG/A_2$  (рис. 91).

Поскольку  $D_G$  зависит от концентрации, можно вычислить среднее значение коэффициента диффузии по распределению концентраций в слое:

$$\bar{D}_G = \frac{1}{[G]_e - [G]_i} \int_i^e D_G d[G]. \quad (7.52)$$

Заменяя в уравнении (7.51) интеграл произведением  $\bar{D}_G ([G]_e - [G]_i)$ , получим

$$-\frac{dQ}{dt} \int_i^e \frac{dx}{S} = \bar{D}_G ([G]_e - [G]_i). \quad (7.53)$$

Произведение в правой части выражения (7.53) характеризует количественно проницаемость слоя  $MG$  по отношению к компоненту  $G$ . Оно представляет собой полное количество вещества, пересекающее в единицу времени слой единичной площади и единичной толщины, расположенный между твердой фазой  $A_1$  и газообразной фазой  $A_2$ , и называется «рациональной константой» Вагнера [11].

Если необходимо учесть парциальные потоки  $dQ_x/dt$ , то предыдущее рассмотрение можно применить к каждому из них, и тогда рациональная константа распадается на сумму двух членов:

$$k_D = \sum_x \bar{D}_x ([G]_e - [G]_i), \quad (7.54)$$

где

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_x \frac{dQ_x}{dt}.$$

Эти идеи составляют основу диффузионной теории, главной особенностью которой является полная независимость от конкретного механизма реакции. Она достаточно обща и может быть применена без риска во всех случаях, когда процессы, обеспечивающие транспорт вещества, неизвестны.



### б. Квазитермодинамическая теория

Термодинамическая теория, развитая Вагнером [11], является существенно макроскопической в том смысле, что все частицы в ней учитываются в целом, без учета стерических различий («термодинамические» частицы). Подвижности, которые приписываются этим частицам, представляют собой средние величины между большим числом нулевых значений (частицы в нормальных узлах решетки) и небольшим числом ненулевых значений (частицы в аномальных позициях). Каждый сорт частиц второй категории оказывается как бы растворенным в решетке — обстоятельство, которое в принципе не учитывается теорией, но может оказаться весьма полезным, если ввести дополнительно концепцию подходящей под-решетки.

По существу в теории Вагнера вновь рассматривается задача Нернста [12] об ионной диффузии под влиянием одновременно градиента концентрации и электрического поля в применении ее к полупроводниковым кристаллам, в которых одновременно могут мигрировать три сорта частиц (катионы, анионы и электроны).

Однородное движение частиц является результатом равновесия между трением и движущей силой, которая в этом случае распадается на электрическую и осмотическую. Работа последней по перемещению частицы на расстояние  $dx$  отождествляется со скачком химического потенциала —  $d\mu_i$ . Таким образом, в теорию Вагнера вместо градиента концентраций вводится градиент химического потенциала. Однако формулы для потоков частиц разных сортов или для суммы потоков получаются аналогичными в обеих теориях — диффузионной и термодинамической [11, 12]. Диффузионная теория может быть воспроизведена при использовании термодинамической формулировки первого закона Фика, но благодаря дополнительным постулатам теория Вагнера дает выражение для термодинамических диффузионных коэффициентов в зависимости от электрических свойств исследуемых фаз — чисел переноса, парциальных удельных электропроводностей, зарядов ионов — и, наконец, в зависимости от коэффициентов самодиффузии. Тем не менее эта теория требует введения определенных приближений: равновесия на границах раздела фаз, условия стационарности, электронейтральности в каждой точке слоя, квазистехиометрии состава продукта в слое.

### в. Электрохимическая теория

Электрохимическая теория рассматривает реагирующую систему  $A_1|MG|A_2$  как гальванический элемент. По аналогии с тем, что имело бы место, если бы фаза MG представляла собой водный раствор, в этой теории принимается, что в системе возникает электродвижущая сила  $E$ , которую можно было бы измерить в случае

незамкнутой цепи. Однако в полупроводниковых соединениях типа MG цепь будет неизбежно замкнута благодаря электронной составляющей проводимости (рис. 92).

Проблема возникновения э. д. с. рассмотрена Валенси [7] при условии, что потенциал  $E$  равен потенциалу солевого соединения.

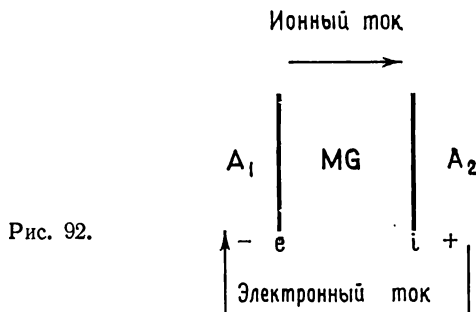


Рис. 92.

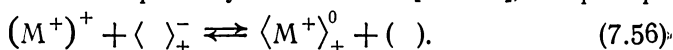
Ему удалось показать, что полный поток вещества выражается той же формулой, что и в теории Вагнера:

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = \frac{(n_1 + n_2) n_3 \chi}{z_1 F^2} \frac{d\mu_M}{dx}. \quad (7.55)$$

Здесь  $n_i = \chi_i / \chi$  — числа переноса,  $\chi_i$  — удельная электропроводность  $i$ -го компонента,  $\chi$  — полная удельная электропроводность,  $i = 1$  — катион,  $i = 2$  — анион,  $i = 3$  — электрон.

### г. Теория кристаллического разупорядочения

В теориях, основанных на разупорядоченности кристаллической структуры, обычно рассматривают процессы миграции по точечным дефектам решетки — междоузлиям и вакансиям. При этом основным элементарным процессом является обратимый скачок материальной частицы в стерическую вакансию [13—17], например:



Обозначая через  $N_+$  и  $N_0$  число узлов и междоузлий в правильной решетке, приходящихся на единицу объема, и учитывая, что число дефектов относительно мало, можно записать

$$[\langle M^+ \rangle_+^0] \simeq N_+, \quad [( )] \simeq N_0.$$

Согласно закону действующих масс,

$$\frac{N_+ N_0}{N_+ (1 - x_+) N_0 x_0} = K \quad (7.57)$$

или

$$(1 - x_+)^{-1} = K x_0,$$

где  $x_+$  — доля узлов решетки, которые действительно заняты катионами, а  $x_0$  — доля междоузлий, также занятых ионами.

Использование концентраций здесь вполне допустимо, так как компоненты, фигурирующие в законе действующих масс, присутствуют в системе в виде очень разбавленного раствора. Это одна из важнейших особенностей теории кристаллического разупорядочения — рассматривать дефекты в виде их идеального раствора в нормальной решетке.

Если записать полную систему соотношений равновесия для всех четырех типов точечных дефектов, дополнив ее соотношением Дюгема — Маргулеса, то можно определить, как это сделал Валенс [7], равновесную разупорядоченность как функцию макроскопического состава. Это позволяет в свою очередь установить взаимосвязь между диффузионной и термодинамической теориями: ввести в уравнение полного потока вещества через поверхность  $S$ , получаемое в теории Вагнера, коэффициент диффузии  $D_M$  Фика и градиент концентрации:

$$\frac{1}{S} \frac{dQ}{dt} = \frac{(\chi_1 + \chi_2) \chi_3}{\mathcal{F}^2 z_1 \chi} \frac{\partial \mu_M}{\partial x}. \quad (7.58)$$

Расчет, который в общем случае очень сложен, показывает, что  $D_M$  действительно зависит от концентрации. Однако, если какой-либо тип дефектов преобладает, расчет можно упростить. По этой причине обычно рассматривают крайние случаи разупорядочения [18], в которых принимается, что в решетке существует лишь один тип точечных дефектов. Тогда выражение для  $D_M$  сильно упрощается и зависимость от концентрации исчезает. Например, при наличии только катионов включения

$$D_M = \frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{\alpha_1 \alpha_3 (1 + z_1)}{\alpha_1 + \alpha_3 z_1}, \quad (7.59)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_3$  (при данной температуре) — константы, пропорциональные подвижностям катионов и электронов,  $z_1$  — заряд катиона.

Мотт [8] получил аналогичные формулы, рассматривая в пределе только подвижности микроскопических компонентов вместо подвижностей макроскопических компонентов, как это делается в термодинамической теории.

Эти предельные соотношения демонстрируют некоторый параллелизм с водными растворами электролитов. На практике их можно еще больше упростить, поскольку подвижность электронов значительно выше подвижности ионов и константой  $\alpha_1$  можно пренебречь в сравнении с членом  $\alpha_3 z_1$ :

$$D_M = \frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{1 + z_1}{z_1} \alpha_1. \quad (7.60)$$

Таким образом, коэффициент диффузии оказывается пропорциональным только подвижности катионов включения (если нет других дефектов).

Точно так же можно показать, что если в системе существуют лишь катионные вакансии, полный коэффициент диффузии пропорционален их подвижности:

$$D_M = \frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{1 + z_1}{z_1} \beta_1. \quad (7.61)$$

Важно отметить, что было бы большой ошибкой определять полный поток вещества простым суммированием потоков, выраженных через коэффициенты диффузии (7.60) и (7.61), если необходимо учесть существование двух или более типов дефектов. Здесь следует вернуться к общему случаю, где, как уже говорилось, коэффициент диффузии зависит от концентрации.

Если для формирования тонких слоев толщиной меньше  $x_0$  основным было влияние электрического поля, то в обсуждаемом здесь случае роста защитных слоев толщиной больше  $x_0$  миграция частиц определяется главным образом градиентами концентраций. Однако Фромхольд [32] рассмотрел эту задачу в деталях с учетом влияния пространственного заряда и распределения электрического потенциала в растущем слое окисла.

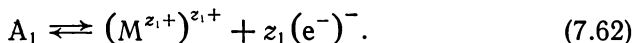
В заключение можно сказать, что диффузионная теория имеет общее значение независимо от конкретного механизма диффузии и природы диффундирующих частиц: молекул, атомов, ионов, вакансий — диффундируют ли они по решетке, по границам зерен или блоков мозаики. Квазитермодинамический метод применим лишь к ионной диффузии в объеме кристалла и иногда к диффузии по границам зерен и блоков. Но зато он позволяет вычислить термодинамический коэффициент диффузии в зависимости от специфических свойств фазы окисла, таких, как электропроводность и коэффициент самодиффузии. Тем не менее ни диффузионная, ни электрохимическая теории не предсказывают характера влияния температуры  $T$  и давления  $P$  газа на проницаемость защитного слоя.

Теории, основанные на рассмотрении дефектов решетки, ограничены моделями объемной диффузии. Однако с их помощью в принципе можно предсказать влияние температуры и давления. В общем случае это влияние оказывается очень сложным. Только тогда, когда учитывается один тип дефектов, результаты расчетов представляют практический интерес.

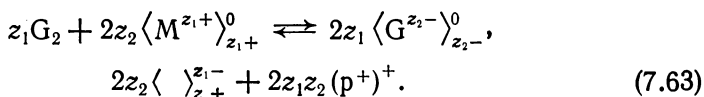
## **Б. Влияние давления и температуры для случая, когда реализуется равновесие на границах раздела**

В предположении, что на границах раздела существует равновесие (как в теории Вагнера), реакции на поверхностях раздела были сначала описаны без учета адсорбции газа на внешней поверхности защитного слоя и без выяснения деталей механизма.

Например, в предельном случае разупорядоченности в форме межузельных катионов переход металла в решетку фазы МГ через внутреннюю поверхность раздела можно представить реакцией



Переход атома G, образовавшегося из предположительно двухатомной молекулы газа  $A_2 = G_2$ , в решетку МГ через внешнюю поверхность раздела запишется как



Неявно мы ввели новую гипотезу: диссоциация атомов и вакансий является полной. Это упрощающее предположение, но оно не всегда выполняется. Более того, поскольку здесь речь идет не об элементарных реакциях, которые правильно бы отражали течение процесса на молекулярном уровне, записанные выше уравнения имеют смысл уравнений баланса. Можно с тем же успехом рассмотреть некий эквивалент решетки, определяемый как количество вещества, которое содержалось бы точно в одном грамм-эквиваленте нодальных \*) частиц каждого знака.

Для рациональной константы можно записать выражение

$$k = \int_1^e D_M d[M] = \frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{1+z_1}{z_1} \alpha_1 ([M]_e - [M]_1). \quad (7.64)$$

Очевидно, что при достаточно высоком давлении газа состав фазы продукта вблизи внешней поверхности раздела будет очень близок к стехиометрическому. Тогда величина  $[M]_1 - [M]_e$ , равная максимально возможному скачку концентраций по отношению к минимальному содержанию, выражает «растворимость»  $H_M$  металла в окисле. Избыток  $H_M$  металла на поверхности раздела двух твердых фаз не изменяется с давлением газа. Такая картина наблюдается, например, в случае окиси цинка ZnO.

Если речь идет о катионных вакансиях, то выражение для рациональной константы принимает вид

$$k = \int_1^e D_M d[M] = \frac{RT}{\mathcal{F}^2} \frac{1+z_1}{z_1} \beta_1 H_{\langle \rangle_{z_1+}}, \quad (7.65)$$

где  $H_{\langle \rangle_{z_1+}}$  означает «растворимость» вакансий, равную нулю на границе раздела двух твердых фаз.

\*) Расположенных в узлах решетки. — Прим. перев.

Концентрация вакансий на другой поверхности раздела газ — твердое тело по предположению определяется равновесием (7.63). Применение закона действующих масс, если включить в константы концентрации нормальных ионов решетки и учесть соотношение

$$[(p^+)^+] = z_1 [\langle \rangle_{z_1+}^{z_1-}],$$

позволяет связать концентрацию вакансий с давлением газа (при условии их полной диссоциации):

$$[\langle \rangle_{z_1+}^{z_1-}]_e = \frac{K \frac{1}{2z_2(1+z_1)}}{\frac{z_1}{(z_1)^{1+z_1}}} P^{\frac{1}{2} \frac{z_2}{z_1(1+z_1)}}. \quad (7.66)$$

Например, для  $\text{Si}_2\text{O}$  ( $z_1 = 1$ ,  $z_2 = 2$ ) расчет приводит к показателю степени  $1/8$  при давлении. Из измерений проводимости получают  $1/7$  [19], а из измерений коэффициента самодиффузии — только 0,2—0,27. Этот коэффициент пропорционален полной концентрации вакансий — как нейтральных, так и диссоциированных. Если существует прочная ассоциация вакансий с дырками, то можно пренебречь концентрацией свободных вакансий, и закон действующих масс дает зависимость типа  $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ . Отсюда видно, какое значение имеет проблема ассоциации дефектов — вакансий и межузельных ионов — с электронами и дырками.

Можно предсказать и влияние температуры. В рассматриваемом примере разупорядоченности в форме межузельных катионов подвижность  $\alpha_1$  изменяется мало, тогда как предельная растворимость металла в окисле изменяется с температурой как  $\exp(-\Delta H/RT)$ , где  $\Delta H$  — теплота растворения металла в окисле. Следовательно, проницаемость слоя  $k$  должна зависеть от температуры по закону Аррениуса.

В случае катионных вакансий собственный ион решетки, очевидно, не может покинуть свой узел и перейти в соседнюю вакансию, если его энергия не превышает некоторой величины  $W$ , необходимой для ретикулярной когезии. В соответствии с больцмановским распределением доля нодальных ионов, энергия которых превышает порог  $W$ , пропорциональна  $\exp(-W/RT)$ , и можно принять, что подвижность вакансий  $V_1$  изменяется с температурой как  $\exp(-W/RT)$ .

С другой стороны, предельная растворимость вакансий изменяется, согласно уравнению (7.66), как

$$K \frac{1}{2z_2(1+z_1)},$$

т. е. пропорционально  $\exp(-\Delta H'/RT)$ , где  $\Delta H'$  — определенная доля теплоты реакции, отвечающая фиксации одного моля газа на внешней поверхности решетки. Таким образом, изменение  $k$  с тем-

пературой можно записать в виде

$$\exp\left(-\frac{W + \Delta H'}{RT}\right),$$

что соответствует закону Аррениуса.

В рассмотренных примерах всюду принималось, что на поверхностях раздела существует равновесие. Однако при общем подходе к этой проблеме необходимо отступить от этих ограничений, сохранив лишь гипотезу о квазистационарном состоянии системы в целом.

### **В. Полное уравнение кинетики окисления металлов в термодинамической формулировке диффузионной теории**

Билли и Валенси [20], по-видимому, были первыми, кто попытался решить эту задачу, воспользовавшись термодинамической формулировкой диффузионной теории (см. также работу Картера [33]).

Общность теории диффузии при этом сохраняется, но введение градиентов химического потенциала вместо градиентов концентрации создает преимущество с точки зрения возможности включения в уравнения равновесного скачка концентраций элементов при переходе через поверхности раздела. Концентрация всегда изменяется скачкообразно на границе раздела, даже если существует равновесие, тогда как химический потенциал представляет собой непрерывную функцию в отсутствие равновесия (рис. 93). Однако, как и в рассмотренных выше случаях равновесия на границах раздела, переход молекул из газа через промежуточное состояние адсорбции в решетку фазы MG не доказан. Таким образом, речь идет о прямой реакции между молекулами газа и решеткой на внешней поверхности раздела.

Билли и Валенси [20] получили общее выражение для скорости роста защитного слоя, в которое входят раздельно константы поверхностной реакции и диффузии, но без дополнительной гипотезы об объемном характере диффузии эти константы нельзя связать ни с температурой, ни с давлением газа.

Чтобы иметь возможность применять общий принцип термодинамики необратимых процессов, утверждающий пропорциональность потоков обобщенным силам, состояния на поверхностях раздела предполагаются близкими к равновесным [21, 22]. Поток, который является общим для реакций на внешней и внутренней поверхностях раздела и для диффузии, в стационарном режиме определяет скорость процесса  $dQ/dt$ . Движущей силой этих реакций (химическим сродством) служит разность химических потенциалов атомов неметалла по ту и другую стороны внешней поверхности раздела и атомов металла по обе стороны внутренней поверхности раздела (рис. 93).

Для описания диффузии используется термодинамическая форма первого закона Фика, в которую входит градиент химического потенциала. Это позволяет при условии малых отклонений фазы от стехиометрии предсказать, что, согласно соотношению Гиббса — Дюгема, на некотором уровне  $x$  в слое фазы MG химические потенциалы металла и неметалла будут равны по величине и противоположны по знаку. Таким образом, можно использовать

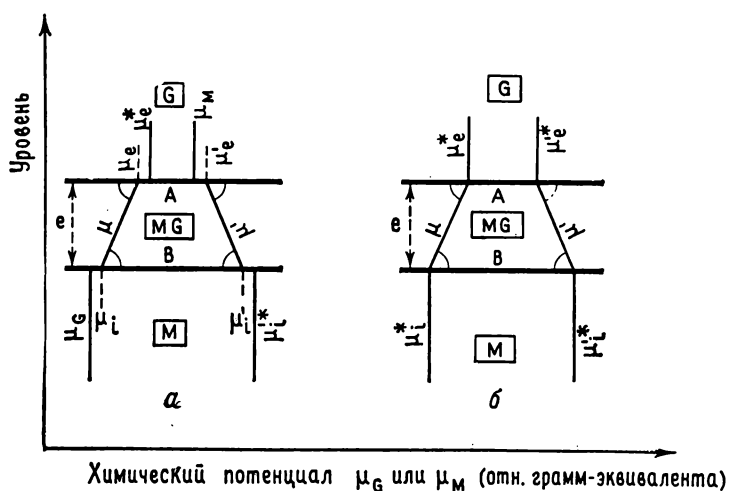


Рис. 93. Градиент химического потенциала при окислении металлов [20].

а — один слой, общий случай; б — один слой, лимитирует диффузия.

в расчетах тот или другой химический потенциал и ввести в рассмотрение среднее значение константы диффузии, рассчитанное по ее значениям на границах слоя.

Например, используя химический потенциал атомов неметалла  $\mu$  и обозначая через  $\mu_e^*$  и  $\mu_i^*$  его значения на внешней А и внутренней В границах раздела, а через  $\mu_e$  и  $\mu_i$  соответствующие значения в фазе MG в непосредственной близости от этих границ, сформулированные выше предположения можно представить в виде трех уравнений:

$$\frac{dQ}{dt} = k'_A S_e (\mu_e^* - \mu_e), \quad (7.67)$$

$$\frac{dQ}{dt} = k'_B S_i (\mu_i - \mu_i^*), \quad (7.68)$$

$$\frac{dQ}{dt} = k'_D S \frac{d\mu}{dx} = \bar{k}'_D \frac{1}{\int_i^e \frac{dx}{S}} (\mu_e - \mu_i). \quad (7.69)$$



Исключая разность  $(\mu_e - \mu_i)$  и суммируя почленно, получим выражение для полного импеданса процесса:

$$\frac{dt}{dQ} = \frac{1}{k'_A (\mu_e^* - \mu_i^*) S_A} + \frac{1}{k'_B (\mu_e^* - \mu_i^*) S_B} + \frac{1}{k'_D (\mu_e^* - \mu_i^*) C}, \quad (7.70)$$

где  $C = 1 / \int_1^e dx/S$  — некий чисто геометрический фактор, аналогичный постоянной ячейки в измерениях электропроводности электролитов.

Примечательно, что термодинамическая теория, весьма далекая от кинетического описания элементарных реакций, но учитывающая структурные свойства фазы МГ, приводит к закону сложения импедансов, поскольку в уравнении (7.70) каждый член в правой части есть не что иное, как импеданс соответствующего процесса, определенный при условии, что все другие находятся в состоянии равновесия.

Очевидно, это не просто совпадение. Легко показать, что для обратимой элементарной стадии результирующая скорость  $v_r$  вблизи равновесия пропорциональна изменению свободной энергии  $\Delta G_r$  этой стадии:

$$v_r = \frac{(v_r)^e (-\Delta G)}{RT}, \quad (7.71)$$

где  $(v_r)^e = \vec{v} = \overleftarrow{v}$  — скорость в любом направлении в состоянии равновесия. Естественно, что при равновесии  $\Delta G = 0$  и  $v_r = 0$ .

Для доказательства соотношения (7.71) рассмотрим элементарную реакцию в смеси идеальных газов. Запишем ее в самой общей форме:

$$0 = \sum_i \nu_i A_i \quad (i = 1, 2, \dots, c).$$

Из термодинамики известно, что для смеси идеальных газов

$$-\Delta G = RT \left( \lg K_c - \sum_i \nu_i \lg C_i \right). \quad (7.72)$$

Обозначая через  $C_i^e$  равновесную концентрацию, уравнение (7.72) можно переписать в виде

$$-\Delta G = RT \left( \sum_i \nu_i \lg C_i^e - \sum_i \nu_i \lg C_i \right) \quad (7.73)$$

или, используя числа молей  $n_i$  и  $n_i^e$ ,

$$\Delta G = RT \sum_i \lg \left( \frac{n_i}{n_i^e} \right)^{\nu_i} = RT \sum_i \lg \left( 1 + \frac{n_i - n_i^e}{n_i^e} \right)^{\nu_i}. \quad (7.74)$$

Но вблизи равновесия

$$\left| \frac{n_i - n_i^e}{n_i^e} \right| \ll 1,$$

что позволяет упростить выражение (7.74):

$$\Delta G = RT \sum_i \nu_i \left( \frac{n_i - n_i^e}{n_i^e} \right). \quad (7.75)$$

Если теперь ввести степень превращения этой реакции в соответствии с формулой (1.4):

$$\begin{aligned} n_i - n_i^0 &= \nu_i \xi, \\ n_i^e - n_i^0 &= \nu_i \xi_e, \end{aligned}$$

то можно получить

$$\Delta G = RT \sum_i \left( \frac{\nu_i^2}{n_i^e} \right) (\xi - \xi_e). \quad (7.76)$$

С точки зрения кинетики

$$v_r = \vec{v}_r - \overleftarrow{v}_r = \vec{k} \prod_i C_i^{\vec{\nu}_i} - \overleftarrow{k} \prod_i C_i^{\overleftarrow{\nu}_i}$$

или, поскольку речь идет об элементарной стадии,

$$v_r = \vec{v}_r \left( 1 - \frac{1}{K_c} \frac{\prod_i C_i^{\overleftarrow{\nu}_i}}{\prod_i C_i^{\vec{\nu}_i}} \right). \quad (7.77)$$

Однако, согласно уравнению (7.72),

$$\frac{1}{K_c} \frac{\prod_i C_i^{\overleftarrow{\nu}_i}}{\prod_i C_i^{\vec{\nu}_i}} = \exp \left( \frac{\Delta G}{RT} \right),$$

а следовательно,

$$v_r = \vec{v}_r \left( 1 - \exp \frac{\Delta G}{RT} \right) = \overleftarrow{v}_r \left[ \exp \left( -\frac{\Delta G}{RT} \right) - 1 \right]. \quad (7.78)$$

При небольшом отклонении от равновесия

$$|\Delta G| \ll RT,$$

тогда

$$v_r = \vec{v}_r \frac{(-\Delta G)}{RT} = \overleftarrow{v}_r \frac{(-\Delta G)}{RT} = \frac{(v_r)^e (-\Delta G)}{RT}, \quad (7.79)$$

где  $-\Delta G = \mathcal{A}$  есть химическое сродство реакции.

Таким образом, можно говорить, что вблизи равновесия скорость реакции пропорциональна  $\mathcal{A}$ , т. е.  $-\sum_i \nu_i \mu_i$ .

В терминах экстенсивных скоростей реакций

$$v = \frac{d\xi}{dt} = v_e \frac{(-\Delta G)}{RT}. \quad (7.80)$$

С учетом выражения (7.76) получим

$$v = v_e \sum_i \left( \frac{\nu_i^2}{n_i^e} \right) (\xi_e - \xi), \quad (7.81)$$

т. е.

$$\frac{d\xi}{dt} = k (\xi_e - \xi), \quad (7.82)$$

где  $k = v_e \sum_i (\nu_i^2 / n_i^e)$  имеет смысл константы скорости реакции первого порядка. Вблизи равновесия, когда  $|\Delta G| \ll RT$  и

$$\left| \frac{n_i - n_i^e}{n_i^e} \right| \ll 1,$$

все реакции имеют первый порядок, и их скорость пропорциональна отклонению системы от равновесия, измеряемому как разность  $(\xi - \xi_e)$ .

В соответствии с указаниями, данными на стр. 301, об условиях применимости закона сложения импедансов, представляется вполне естественным, что комбинация элементарных стадий, скорости которых при небольших отклонениях системы от равновесия выражаются соотношениями типа (7.82), приводит к выражению типа (7.70). Произведения  $k_A = k'_A (\mu_e^* - \mu_i^*) \dots$  являются константами, которые должны зависеть от температуры и давления. Однако, исходя из термодинамической модели, нельзя предсказать характер этих зависимостей. Тем не менее относительно простая форма выражения

$$\frac{dt}{dQ} = \frac{1}{k_A S_A} + \frac{1}{k_B S_B} + \frac{1}{k_D C} \quad (7.83)$$

позволяет легко перейти к любому из трех типов симметрии — плоской, цилиндрической, сферической — путем пересчета величины  $S$ . Удобно ввести степень превращения  $\alpha = Q/Q_0$  и, поскольку толщина слоя есть функция времени, являющаяся, как правило, предметом кинетического исследования (в квазистационарном режиме) [4], необходимо также определить для случаев аксиальной или сферической симметрии коэффициент Пиллинга — Бедворта [23]  $\Delta = V/V_0$ , равный отношению эквивалентных объемов продукта реакции и металла.

Так, например, для сферического образца с начальным радиусом  $r_0$  и объемом одного грамм-эквивалента, равным  $V_0$ , выражение (7.83) принимает вид

$$\frac{dt}{d\alpha} = \frac{r_0}{3V_0} \left\{ \frac{1}{k_A [1 + (\Delta - 1)\alpha]^{1/2}} + \frac{1}{k_B (1 - \alpha)^{1/2}} + \right. \\ \left. + \frac{r_0}{k_D} \left[ \frac{1}{(1 - \alpha)^{1/2}} - \frac{1}{[1 + (\Delta - 1)\alpha]^{1/2}} \right] \right\}. \quad (7.84)$$

Это выражение не учитывает часто экспериментально наблюдаемого образования полостей, когда миграция катионов происходит с большей скоростью, чем анионов. Такое явление обнаружено многими авторами. В частности, Делафосс, Коулсон и Барре [24—26] нашли, что к моменту полного превращения металла — серебра, железа, меди — под оболочкой сульфида образуются обширные пустоты. Эти авторы ввели в предыдущее выражение дополнительный параметр (его можно оценить экспериментально), называемый коэффициентом пустотообразования \*):

$$\varphi = \left[ \frac{r_{i(\alpha=1)}}{r_0} \right]^3,$$

где  $r_{i(\alpha=1)}$  — радиус пустоты, образовавшейся внутри оболочки твердого продукта к концу реакции. Тогда уравнение (7.84) преобразуется к виду

$$\frac{dt}{d\alpha} = \frac{r_0}{V_0} \left\{ \frac{1}{k_A} \left[ \frac{1}{[1 + (\Delta - 1 + \varphi)\alpha]^{1/2}} \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{k_B} \left[ \frac{1}{[1 + (\varphi - 1)\alpha]^{1/2}} \right] + \frac{r_0}{2k_D} \left[ \frac{1}{[1 + (\varphi - 1)\alpha]^{1/2}} - \frac{1}{[1 + (\Delta - 1 + \varphi)\alpha]^{1/2}} \right] \right\}. \quad (7.85)$$

## 2. КОМБИНАЦИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ В ПРЕДЕЛЬНЫХ СЛУЧАЯХ СТРУКТУРНОЙ ТЕОРИИ

При необходимости определить температурную зависимость или зависимость от давления газа нужно вернуться к простым случаям, когда преобладает один тип дефектов решетки, учитывая при этом адсорбцию газа на внешней поверхности защитного слоя и используя общий метод, предложенный выше (стр. 252) [3] для комбинации элементарных стадий, локализованных в различных однородных областях распространения реакции. В данном случае это внешняя и внутренняя поверхности раздела, а также поверхность раздела металл — пары металла, связанные все между собой последовательностями диффузионных стадий. Диффундирую-

\*) Аналогичного термина в нашей литературе нет. — *Прим. перев.*

щие компоненты рассматриваются как подвижные частицы в идеальном растворе, поскольку они очень разбавлены в соответствующих фазах.

### А. Последовательность диффузионных скачков

В предельных случаях, когда преобладает один тип дефектов, введение понятия ретикулярной разупорядоченности (стр. 310), как было показано, позволяет с помощью термодинамической теории предсказать, что коэффициент диффузии не будет зависеть от макроскопического состава.

С другой стороны, теория Эйринга применительно к элементарному диффузионному скачку в адиабатическом приближении, т. е. когда частица, совершающая прыжок, рассматривается изолированно без учета взаимодействия с другими частицами решетки, позволяет представить вероятность диффузионного скачка в данном направлении выражением

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^{0\ddagger}}{R}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (7.86)$$

Можно использовать и другие формы этого выражения, в частности уравнение Верта — Зенера [27, 28]

$$k = \bar{\nu} \exp\left(-\frac{\Delta G^{0\ddagger}}{RT}\right), \quad (7.87)$$

где  $\bar{\nu}$  — эйнштейновская частота колебаний решетки.

#### *а. Выражение для коэффициента диффузии теории случайных блужданий*

Для описания последовательности диффузионных скачков можно применить статистический подход, основанный на теории случайных блужданий (см. книгу Адда и Филибера [29], т. I, стр. 19). Для соответствия используемой модели предпосылкам этой теории необходимо, чтобы ни одно из направлений в кристалле не было преимущественным для движения диффундирующих частиц. Это требование удовлетворяется, например, при самодиффузии меченого атома  $A^*$  в кристалле  $A$ . Для простоты ограничимся кристаллами с кубической структурой.

Рассмотрим поток частиц в направлении  $Ox$  (рис. 94). Мы можем заменить путь  $X(t)$  всех частиц за время  $t$  на  $\pm\Delta$ . В любой момент времени и в любой точке вероятность перехода частицы в прямом или обратном направлении одинакова, так как на нее действуют всегда одни и те же силы, поэтому средний пробег  $\langle X \rangle = 0$ , а среднеквадратичное смещение  $\langle X^2 \rangle = \Delta^2$ .

Каково число частиц, пересекающих слева направо в единицу времени плоскость  $P$  единичной площади, которая расположена перпендикулярно  $x$ ? На этот вопрос можно ответить так: плоскость пересекут только те частицы, которые в момент  $t = 0$  находились между плоскостями  $P_1$  и  $P$ , отстоящими на расстоянии  $\Delta$  друг от друга; причем необходимо взять только половину частиц, содержащихся в этом объеме, ибо другая половина с той же вероятностью продиффундирует на расстояние  $-\Delta$  в обратном направлении.

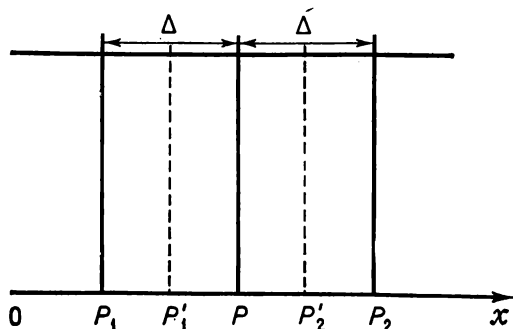


Рис. 94.

Обозначим через  $C_1$  среднюю концентрацию в рассматриваемом объеме, измеренную, например, в плоскости  $P'_1$  на половине расстояния  $P_1P$ . Тогда поток в данном направлении через плоскость  $P$  равен  $\frac{1}{2} C_1 \Delta$ . Тем же способом можно показать, что поток в обратном направлении равен  $\frac{1}{2} C_2 \Delta$ , где  $C_2$  — концентрация, измеренная в плоскости  $P'_2$ .

Результирующий поток через плоскость  $P$  за время  $t$  равен разности потоков слева направо и справа налево, т. е.  $\frac{1}{2} \Delta (C_1 - C_2)$ . Поскольку рассматриваются очень маленькие градиенты, а  $C_1$  и  $C_2$  измерены на небольшом расстоянии  $\Delta$ , можно принять

$$\frac{C_1 - C_2}{\Delta} = - \frac{dC}{dx}. \quad (7.88)$$

Таким образом, число частиц, диффундирующих через единицу площади плоскости  $P$  в единицу времени, равно

$$J_x = \frac{1}{2} \frac{\Delta}{t} (C_1 - C_2) = - \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{t} \frac{dC}{dx}. \quad (7.89)$$

Полученное выражение есть не что иное, как закон Фика, в котором коэффициент диффузии

$$D_x = \frac{1}{2} \frac{\langle X^2 \rangle}{t}. \quad (7.90)$$

Обозначим через  $\vec{L}(t)$  вектор смещения частицы, диффундирующей в кристалле, за время  $t$  в результате  $n$  последовательных скачков  $\vec{\delta l}_i$ , т. е.

$$\vec{L}(t) = \sum_{i=1}^n \vec{\delta l}_i. \quad (7.91)$$

Пусть также  $X, Y, Z$  — проекции этого вектора на оси  $Ox, Oy, Oz$  в прямоугольной системе координат, связанной с кристаллом. Каждый элементарный скачок, выражаемый вектором  $\vec{\delta l}_i$ , может быть совершен диффундирующей частицей в положение ближайшего соседа  $\xi$  способами;  $\xi$  зависит от структуры кристалла, типа скачка и, следовательно, от природы диффундирующей частицы. Например, если частица диффундирует по междоузлиям, то она может перескочить в 8 ближайших междоузлий в о. ц. к.-структуре и в 12 ближайших междоузлий в г. ц. к.-структуре. Таким образом, каждому скачку необходимо приписать индекс  $s$ , изменяющийся от 0 до  $\xi$ .

В выражении (7.89) для  $J_x$  входит не  $\langle X \rangle$ , а  $\langle X^2 \rangle = \Delta^2$ . Очевидно, следует определить это среднеквадратичное смещение. Для этого обратимся к уравнению (7.91), и тогда получим

$$[\vec{L}(t)]^2 = \left[ \sum_{i=1}^n \vec{\delta l}_i \right]^2 = \sum_{i=1}^n (\vec{\delta l}_i)^2 + \sum_{i \neq j} \vec{\delta l}_i \vec{\delta l}_j. \quad (7.92)$$

Если вспомнить, что среднее от суммы равно сумме средних от каждого слагаемого, то найдем

$$\langle [\vec{L}(t)]^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle (\vec{\delta l}_i)^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle \vec{\delta l}_i \vec{\delta l}_j \rangle. \quad (7.93)$$

Однако в теории случайных блужданий прыжок  $-\vec{\delta l}_j$  имеет ту же вероятность, что и обратный ему  $\vec{\delta l}_j$ . В последней сумме выражения (7.93) появятся члены вида  $\vec{\delta l}_i (-\vec{\delta l}_j)$  и  $\vec{\delta l}_i \vec{\delta l}_j$ , равные по величине и противоположные по знаку. Поэтому последняя сумма равна нулю и

$$\langle [\vec{L}(t)]^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle (\vec{\delta l}_i)^2 \rangle. \quad (7.94)$$

Если бы не все прыжки имели одинаковую длину  $\delta l$ , то потребовалось бы привлечь менее элементарную теорию для вычис-

ления суммы; в связи с этим можно обратиться к книге Адда и Филибера ([29], стр. 369). Здесь же мы ограничимся такой симметрией кристалла, когда прыжки во всех направлениях можно считать одинаковыми по длине, а следовательно,

$$\langle (\delta l_i)^2 \rangle = (\delta l)^2$$

и

$$\langle [\vec{L}(t)]^2 \rangle = n (\delta l)^2. \quad (7.95)$$

Если ввести в рассмотрение среднюю частоту прыжков в любом направлении  $\Gamma = n/t$ , то предыдущее соотношение можно переписать в виде

$$\langle [\vec{L}(t)]^2 \rangle = \Gamma t (\delta l)^2. \quad (7.96)$$

За время  $t$  диффундирующая частица осуществляет в среднем  $\Gamma_1 t$  скачков в направлении  $\vec{1}$ ,  $\Gamma_s t$  скачков в любом направлении  $\vec{s}$ , так что

$$\Gamma = \sum_{s=1}^{\xi} \Gamma_s. \quad (7.97)$$

В кубических структурах каждый атом окружен симметрично  $\xi$  ближайшими соседями. Все частоты  $\Gamma_s$  равны, и поэтому

$$\Gamma = \xi \Gamma_s.$$

Таким образом, окончательно получим

$$\langle [\vec{L}(t)]^2 \rangle = \xi \Gamma_s t (\delta l)^2, \quad (7.98)$$

как и для  $\langle X^2 \rangle$ . Действительно,

$$L^2(t) = X^2 + Y^2 + Z^2,$$

и в кубическом кристалле в силу симметрии

$$\langle X^2 \rangle = \langle Y^2 \rangle = \langle Z^2 \rangle.$$

Следовательно,

$$\langle L^2(t) \rangle = 3 \langle X^2 \rangle$$

и

$$D_x = D_y = D_z = D = \frac{1}{6} \xi \Gamma_s (\delta l)^2. \quad (7.99)$$

Используя соотношение (6.47)

$$\Gamma_s = kW,$$

где  $W$  — вероятность найти вакантным ближайшее положение для прыжка в данном направлении, можно записать следующее выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{(\delta l)^2}{6} \xi W v \exp\left(-\frac{\Delta G^{0*}}{RT}\right). \quad (7.100)$$



Очевидно, что это выражение является приближенным, так как его вывод основан на двух упрощающих предположениях:

1) на независимости движения данной частицы от движения всех других;

2) на независимости каждого последующего прыжка от предыдущих.

Более совершенная модель [30] для стационарной диффузии учитывает распределение в момент  $t$  диффундирующих частиц, расположенных в двух бесконечно тонких слоях первоначально на одинаковом расстоянии  $x_0$  от плоскости. Теоретический анализ этой модели и детали расчетов можно найти в уже упоминавшейся книге Адда и Филибера ([29], стр. 381 и сл.).

#### *б. Применение стационарного приближения к описанию последовательности диффузионных скачков*

Для введения в расчет полной скорости путем комбинации стадий в стационарном приближении мы обобщим упрощенную модель диффузии, проанализированную выше, добавив к ней стадии, локализованные на поверхностях раздела, и адсорбцию. Предполагается, что слой твердой фазы МГ является плоским с параллельными поверхностями и что поверхности равной концентрации диффундирующих частиц  $d$ , как и поверхности раздела, имеют постоянную площадь, равную  $S$ . Тогда для любых процессов становится возможным относить их скорости к единице поверхности, что будет совпадать с потоком диффундирующих частиц.

Рассмотрим систему в стационарном состоянии. Прежде всего необходимо отметить, что, подразделяя все расстояние между границами раздела на зоны с помощью  $(n - 1)$  параллельных и эквидистантных плоскостей, можно применить квазистационарное приближение в каждом слое в его классической форме:

$$\frac{dC_i}{dt} = 0 = \frac{\Delta}{2t} C_{i-1} - \frac{\Delta}{2t} C_i - \frac{\Delta}{2t} C_i + \frac{\Delta}{2t} C_{i+1}. \quad (7.101)$$

Можно также записать условие, следующее из уравнения (7.101), которое выражало бы равенство потоков через плоскости, разделяющие отдельные слои:

$$\begin{aligned} J_x &= \frac{\Delta}{2t} (C_1 - C_2), \\ J_x &= \frac{\Delta}{2t} (C_2 - C_3), \\ &\dots \dots \dots \\ J_x &= \frac{\Delta}{2t} (C_{n-1} - C_n). \end{aligned} \quad (7.102)$$



полный импеданс можно записать в виде

$$\frac{1}{J_x} = \frac{1}{\mathcal{Y}} = \frac{1}{\lambda_0 C_0 (K_0 K_1 K_2 \dots K_{n-1}) - \lambda_n C_n} \left( \frac{K_0 K_1 K_2 \dots K_{n-1}}{\vec{k}_0} + \frac{K_1 K_2 \dots K_{n-1}}{\vec{k}_1} + \dots + \frac{K_{n-1}}{\vec{k}_{n-1}} \right). \quad (7.108)$$

Легко также представить  $J_x$  через отношения  $\vec{k}'_i / \vec{k}_i$ , которые, очевидно, не являются константами равновесия стадий:

$$J_x = \frac{\lambda_0 C_0 \vec{k}_0 - \lambda_n C_n \vec{k}_n \prod_{i=1}^{n-1} \frac{\vec{k}'_i}{\vec{k}_i}}{1 + \frac{\vec{k}'_1}{\vec{k}_1} + \frac{\vec{k}'_1 \vec{k}'_2}{\vec{k}_1 \vec{k}_2} + \dots + \prod_{i=1}^{n-1} \frac{\vec{k}'_i}{\vec{k}_i}}. \quad (7.109)$$

В качестве примера рассмотрим кубический кристалл, для которого можно ввести дополнительное упрощающее предположение:

$$\vec{k}_i = \vec{k}'_i = k \quad \text{и} \quad \lambda_i = \lambda.$$

Чтобы объединить две модели (рис. 94 и 81), необходимо записать поток частиц через плоскость, разделяющую два последовательных слоя шириной  $\lambda$  [уравнения (6.51) и (7.106)]:

$$J_x = \lambda k (C_i - C_{i+1}) = \frac{\Delta}{2t} (C_i - C_{i+1}).$$

Отсюда  $\lambda = \Delta$ , если  $t = \frac{1}{2k}$ .

Соотношение (7.109) для полной скорости процесса в квазистационарном приближении преобразуется к виду

$$J_x = \frac{k\lambda}{n} (C_0 - C_n).$$

Однако  $n = \frac{l}{\lambda}$ , а следовательно,

$$J_x = k\lambda^2 \frac{(C_0 - C_n)}{l}. \quad (7.110)$$

Отождествляя  $\lambda^2$  с  $\Delta^2 = \langle X^2 \rangle$ , можно записать

$$\lambda^2 = \frac{\langle L^2(t) \rangle}{3}.$$

Учитывая уравнение (7.98), получим

$$\lambda^2 = \frac{\xi k W}{2k} \frac{(\delta l)^2}{3}. \quad (7.111)$$

Если теперь положить  $k = kW$ , т. е.  $\Gamma_s$  [соотношения (6.47) и (6.48)], то легко показать, что

$$\lambda = \sqrt{\frac{\xi}{6}} \delta l. \quad (7.112)$$

В модели кубического кристалла при сделанных упрощающих предположениях скорость  $\mathcal{V}$  равна диффузионному потоку (стационарному) и может быть представлена для каждого уравнения последовательности диффузионных скачков выражением

$$\mathcal{V} = J_x = \delta l \sqrt{\frac{\xi}{6}} kW (C_i - C_{i+1}). \quad (7.113)$$

Например, в г. ц. к.-структуре междоузлиями являются октаэдрические вершины типа  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$  и  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , и каждый атом может перейти в любое из 12 ближайших междоузлий:  $\xi = 12$  и  $\delta l = a \sqrt{2}/2$ . Принимая, что все эти центры вакантны, т. е.  $W = 1$ , получим

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \frac{a \sqrt{2}}{2} \sqrt{\frac{12}{6}} k (C_i - C_{i+1}), \\ \mathcal{V} &= ak (C_i - C_{i+1}). \end{aligned} \quad (7.114)$$

Если частицы диффундируют в г. ц. к.-структуре не по междоузлиям, как в только что рассмотренном примере, а по положениям замещения, переходя от одного центра замещения к другому, расположенному рядом, то вероятность  $W$  найти свободный центр в любом направлении не равна единице, и предыдущее уравнение запишется в виде

$$\mathcal{V} = akW (C_i - C_{i+1}), \quad (7.115)$$

где учтено, что  $\delta l = a \sqrt{2}/2$  ( $a$  — параметр решетки) и  $\xi = 12$ . Решение для последовательности стадий дается выражением

$$\mathcal{V} = a^2 kW \frac{(C_0 - C_n)}{l}. \quad (7.116)$$

В общем случае можно ввести коэффициент  $\beta$ , зависящий от типа диффузии и симметрии решетки, чтобы выразить через него коэффициент самодиффузии  $D$  собственных ионов решетки (катионов и анионов) при условии, что самодиффузия происходит по междоузлиям или вакансиям в однородной по составу твердой фазе, находящейся в равновесии с газом при давлении  $P$  и температуре  $T$ :

$$D = \beta a^2 kW. \quad (7.117)$$

В рамках сделанных выше упрощающих предположений  $\lambda = a \sqrt{\beta}$ .

Смысл констант  $k$  и  $k'$  диффузионных стадий легко понять. Их можно отождествить с частотами перескоков в данном направле-

нии  $\Gamma_s$  (6.48). Если градиент концентрации не пренебрежимо мал, то  $W$  будет изменяться от точки к точке, и в этом случае коэффициент диффузии  $D$  следует заменить на его среднее значение:

$$\bar{D} = \frac{\beta a^2 k}{C_0 - C_n} \int_n^0 \frac{C_r - C}{C_r} dC = \beta a^2 k \left( 1 - \frac{C_0 + C_n}{2C_r} \right). \quad (7.118)$$

Если  $C$  — концентрация ионов, расположенных в узлах решетки, то выражение в скобках равно среднему значению доли вакансий  $N_i/N$  и  $\bar{D}$  соответствует коэффициенту самодиффузии ионов. Но если  $C$  — концентрация дефектов, например вакансий, то выражение в скобках будет иметь смысл среднего значения доли занятых узлов решетки, которое мало отличается от единицы из-за низкой концентрации дефектов. В этом случае  $\bar{D} \simeq \beta a^2 k$  представляет собой коэффициент диффузии дефектов, который не зависит от давления и включает только энергию активации элементарного диффузионного прыжка, а не энтальпию образования дефекта.

*в. Случай, когда эквипотенциальные поверхности имеют переменную площадь*

В этом случае необходимо (в стационарном режиме) приравнять, как уже говорилось в разд. I, не удельные потоки частиц, диффундирующих через эквипотенциальные поверхности, а полные потоки. Общие выражения (7.108) и (7.109), полученные в задаче о плоской симметрии, могут быть распространены с некоторой долей приближения на диффузию в среде с аксиальной или сферической симметрией, когда площади эквипотенциальных поверхностей изменяются в зависимости от расстояния до оси или центра симметрии при условии замены удельных скоростей полными скоростями отдельных стадий диффузии (рис. 95):

$$\begin{aligned} v &\simeq \lambda_0 S_1 C_0 \vec{\kappa}_0 - \lambda_1 S_1 C_1 \vec{\kappa}_1, \\ v &\simeq \lambda_1 S_2 C_1 \vec{\kappa}_1 - \lambda_2 S_2 C_2 \vec{\kappa}_2, \\ &\dots \dots \dots \\ v &\simeq \lambda_{n-1} S_n C_{n-1} \vec{\kappa}_{n-1} - \lambda_n S_n C_n \vec{\kappa}_n. \end{aligned} \quad (7.119)$$

Обращаясь вновь к простейшему примеру кубической структуры, в которой все прыжки предполагаются равной длины, а все атомы окружены симметрично  $\xi$  ближайшими соседями, можно принять в соответствии с формулой (7.117)

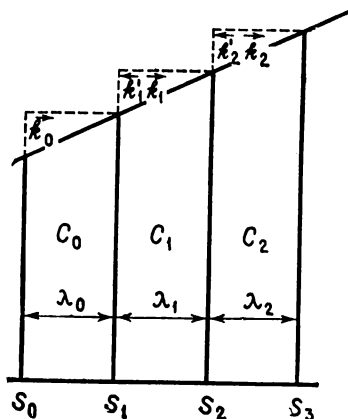
$$\lambda_0 = \lambda_1 = \dots = \lambda_n = a \sqrt{\beta}$$

и

$$D = \beta a^2 k.$$

Это позволяет упростить запись уравнений (7.119). Если теперь в выражении (7.108) сгруппировать константы  $k$  и площади  $S_i$  эквипотенциальных поверхностей, которые в двух направлениях

Рис. 95.



пересекает поток диффундирующих частиц (рис. 93), то можно получить уравнение для полной скорости процесса в форме

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{(C_0 - C_n)} \frac{1}{k} \left( \frac{1}{S_0} + \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} + \dots + \frac{1}{S_{n-1}} \right) \quad (7.120)$$

или

$$v = D (C_0 - C_n) \frac{1}{\sum_{i=0}^{n-1} \frac{a \sqrt{\beta}}{S_i}}. \quad (7.121)$$

Если толщина слоя, который пересекают диффундирующие частицы, велика по сравнению с межплоскостным расстоянием  $a$ , то сумма в знаменателе выражения (7.121) может быть заменена интегралом:

$$\sum_{i=0}^{n-1} \frac{a \sqrt{\beta}}{S_i} = \int_i^e \frac{dr}{S_r}. \quad (7.122)$$

Индексы  $i$  и  $e$  означают соответственно внутреннюю и внешнюю поверхности раздела, ограничивающие область диффузии.

В результате такой замены приходим к классическому выражению теории диффузии

$$v = D (C_0 - C_n) \left/ \int_i^e \frac{dr}{S_r} \right., \quad (7.123)$$

где  $S_r$  — площадь эквипотенциальной поверхности на глубине  $r$ .

В рассмотренном примере коэффициент  $D$  принимался постоянным и равным коэффициенту самодиффузии. Если градиент концентрации значителен по величине, то следует заменить  $D$  средним значением  $\bar{D}$ , рассчитанным по уравнению (7.118) с пределами интегрирования от  $i$  до  $e$ . Выше было показано, что при использовании коэффициента диффузии дефектов (межузельных ионов или вакансий) среднее значение  $\bar{D} = \beta a^2 k$ .

В окончательных результатах, в квазистационарном режиме, необходимо учитывать коэффициенты Пиллинга — Бедворта и пу-стотообразования тем же способом, что и в термодинамической формулировке теории диффузии (стр. 318).

## **Б. Применение квазистационарного приближения к различным предельным случаям разупорядочения**

В гл. 6 (табл. 6.5—6.11) даны выражения для скоростей элементарных стадий, которые можно выделить в реакциях роста толстых слоев окисла или сульфида, исходя из моделей процесса для различных предельных случаев разупорядочения кристаллической фазы окисла (сульфида).

Как и в гомогенной кинетике или в кинетике гетерогенных каталитических реакций, прежде чем сделать какие-то выводы о характере лимитирующей стадии, будет более правильным и логичным сначала определить во всех случаях, когда это возможно, полное уравнение скорости реакции [2]. Его можно затем упростить в соответствии с основными идеями теории стационарного состояния [1]. Эти идеи базируются не только на возможности существования лимитирующей стадии, но и на существовании активных центров, определяющих процесс (необратимые стадии).

Если совокупность стадий описывается системой линейных уравнений по отношению к концентрациям активных компонентов, то полную скорость можно представить в форме уравнения импедансов, которое очень удобно применять на практике (разд. I).

К сожалению, далеко не так хорошо обстоят дела для последовательностей стадий, которыми обычно располагают в различных предельных случаях разупорядочения; их общее решение привело бы к столь сложным выражениям для скорости, что их практически нельзя было бы использовать.

Рассмотрим, в какой форме необходимо применять метод стационарных концентраций.

**Плоский образец.** Поверхности раздела в таком образце представляют собой параллельные плоскости. Их площади не изменяются во времени, и поэтому в стационарном приближении достаточно приравнять удельные скорости всех стадий. При использовании метода обычно не возникает никаких затруднений.

**Образец аксиальной или сферической симметрии.** Площади внутренней и внешней поверхностей раздела различаются по величине и изменяются во времени. В этой ситуации нельзя больше использовать удельные скорости. Мы уже видели в начале гл. 7, какие дополнительные приближения необходимо ввести, чтобы записать одновременно стационарность по концентрациям и по протяженности взаимосвязанных однородных областей распространения реакции.

Используя эти приближения, запишем условия равенства полных скоростей отдельных стадий, умноженных на подходящие стехиометрические коэффициенты [соотношение (7.11)], предполагая при этом, что 1) производные по времени от числа активных центров в каждой реакционной зоне равны нулю; 2) в каждой из этих зон концентрация активных центров остается однородной, что позволяет записать их число в виде  $n_i = Sc_i$  [соотношение (7.10)].

Что касается диффузионных процессов, решение системы уравнений для последовательности стадий в квазистационарном приближении не вызывает затруднений, если площади эквипотенциальных поверхностей постоянны во времени, т. е. для образцов с плоской симметрией [соотношение (7.113)].

Было показано [соотношение (7.121)], с какой степенью приближения тот же способ решения можно использовать в случаях, когда площади эквипотенциальных поверхностей изменяются по какому-либо закону в зависимости от расстояния до поверхности. Это как раз справедливо для образцов аксиальной и сферической симметрии. По этой причине мы введем во все системы уравнений соотношение (7.123), в котором под коэффициентом  $D$ , *даже если он не подчеркнут сверху*, следует понимать его среднее значение  $\bar{D}$ , определенное по уравнению (7.118).

В табл. 7.1—7.4 представлены полные скорости последовательностей стадий, которые можно найти в табл. 6.5—6.11, вычисленные с учетом изложенных выше упрощений для каждого предельного случая. Кроме того, сделаны некоторые другие упрощения, облегчающие запись систем уравнений, фигурирующих в таблицах.

#### *а. Решение систем уравнений*

При записи уравнений реакций на границах раздела не принималась во внимание возможность диссоциации диффундирующих частиц или комплексов в объеме, за исключением зоны, непосредственно прилегающей к поверхности раздела. Чтобы учесть диссоциацию, потребовалось бы введение в систему дополнительных уравнений, учитывающих взаимные потоки ионов металла и электронов, а также уравнения скорости стадии диссоциации — рекомбинации на всех уровнях. В результате система уравнений превра-



## Диффузия в фазе МГ по межузельным катионам

- $$d = [(M^+)^+, (e^-)^-] = (M^+)^{\times}$$
- (1)  $v = \frac{d_1 (S_e c_a)}{dt} = a_1 C_g (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a$
  - (2)  $v = \frac{-d_2 (S_e c_a)}{dt} = a_2 C_n \theta_a - a_{-2} \theta_a^2$
  - (3)  $v = \frac{d_3 (S_e c_s)}{dt} = a_3 \theta_a^2 - a_{-3} (1 - \theta_a)$
  - (4)  $v = -\lambda_{n-1} \frac{d_4 (S_e C_{n-1})}{dt} = a_4 (C_0 - C_n)$
  - (5)  $v = \lambda_0 \frac{d_5 (S_1 C_e)}{dt} = a_5 C_{m-1} - a_{-5} C_e^2$
  - (6)  $v = -\lambda_1 \frac{d_6 (S_1 C_e)}{dt} = a_5 C_e^2 - a_{-6} C_0 C_{1-1}$
  - (7)  $v = -\lambda_{-1} \frac{d_7 (S_1 C_{1-1})}{dt} = a_7 [C_{1-1} - C_{1-(j+1)}]$
  - (8)  $v = -\lambda_{-(j+1)} \frac{d_8 [S_1 C_{1-(j+1)}]}{dt} = a_8 C_{1-(j+1)} - a_{-8} [C_M - C_{1-(j+1)}]$

где

$$\begin{aligned}
 a_1 &= S_e c_s^0 \vec{k}_a & a_{-1} &= S_e c_s^0 \vec{k}'_d \\
 a_2 &= S_e \lambda_n \vec{k}_{1, n} & a_{-2} &= S_e (c_s^0)^2 \vec{k}'_{1, n+1} / \lambda_n C_r \\
 a_3 &= S_e c_s^0 \vec{k}_{2, n} & a_{-3} &= S_e c_s^0 \vec{k}'_{2, n+1} \\
 a_4 &= D \int_1^e \frac{dr}{S_r} \\
 a_5 &= S_1 \lambda_{-1} \vec{k}_{1, -1} & a_{-5} &= S_1 \lambda_0 \vec{k}'_{1, 0} / C_M \\
 a_6 &= S_1 \lambda_{-1} \vec{k}_{2, -1} / C_r & a_{-6} &= S_1 \lambda_0 \vec{k}'_{2, 0} / C_M \\
 a_7 &= D_1 \int_1^f \frac{dr}{S_r} \\
 a_8 &= S_f \lambda_{-(j+1)} \vec{k}_f^* \frac{c_M^*}{c_M} & a_{-8} &= S_f \lambda_{-(j+1)} \vec{k}'_f
 \end{aligned}$$

## Диффузия в фазе МГ по анионным вакансиям

$$d = \langle e^- \rangle_-^0$$

$$(1) \quad v = \frac{-d_1 (S_e c_s)}{dt} = a_1 C_g (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a$$

$$(2) \quad v = \frac{d_2 (S_e c_a)}{dt} = C_n a_2 \theta_a - a_{-2} \theta_a^2$$

$$(3) \quad v = -\lambda_n \frac{d_3 (S_e C_a)}{dt} = a_3 \theta_a^2 - a_{-3} (1 - \theta_a)$$

$$(4) \quad v = -\lambda_{n-1} \frac{d_4 (S_e C_{n-1})}{dt} = a_4 (C_0 - C_n)$$

$$(5) \quad v = \lambda_0 \frac{d_5 (S_1 C_e)}{dt} = a_5 C_{m-1}^* - a_{-5} C_e^2$$

$$(6) \quad v = \frac{d_6 (S_1 c_e)}{dt} = a_6 C_e^2 - a_{-6} C_0$$

где

$$a_1 = S_e c_s^0 \vec{k}_a$$

$$a_{-1} = S_e c_s^0 \vec{k}'_d$$

$$a_2 = S_e \lambda_n \vec{k}_{1, n}$$

$$a_{-2} = S_e (c_s^0)^2 \vec{k}'_{1, n+1} / \lambda_n C_r$$

$$a_3 = S_e c_s^0 \vec{k}_{2, n}$$

$$a_{-3} = S_e c_s^0 \vec{k}'_{2, n+1}$$

$$a_4 = D / \int_1^0 \frac{dr}{S_r}$$

$$a_5 = S_1 \lambda_{-1} \vec{k}_{1, -1}$$

$$a_{-5} = S_1 \lambda_0^2 \vec{k}'_{1, 0} / c_M$$

$$a_6 = S_1 \lambda_0 \vec{k}_{2, -1} / C_r$$

$$a_{-6} = S_1 \lambda_0 \vec{k}'_{2, 0}$$

$$d = \langle p \rangle_+^0$$

$$(1) \quad v = \frac{-d_1 (S_e c_s)}{dt} = a_1 C_g (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a$$

$$(2) \quad v = \frac{-d_2 (S_e c_a)}{dt} = a_2 \theta_a - a_{-2} \theta_a^2$$

$$(3) \quad v = \frac{d_3 (S_e c_s)}{dt} = a_3 \theta_a^2 - a_{-3} C_0 (1 - \theta_a)$$

$$(4) \quad v = -\lambda_0 \frac{d_4 (S_e C_0)}{dt} = a_4 (C_0 - C_n)$$

$$(5) \quad v = \lambda_n \frac{d_5 (S_i C_e)}{dt} = a_5 C_{m(n+1)} C_n - a_{-5} C_e^2$$

$$(6) \quad v = -\lambda_n \frac{d_6 (S_i C_e)}{dt} = a_5 C_e^2 - a_{-6} C_{l(n+1)}$$

$$(7) \quad v = -\lambda_{n+1} \frac{d_7 [S_i C_{l(n+1)}]}{dt} = a_7 C_{l(n+1)} - C_{l(n+f+1)}$$

$$(8) \quad v = -\lambda_{n+f+1} \frac{d_8 [S_i C_{l(n+f+1)}]}{dt} = a_8 C_{l(n+f+1)} - a_{-8} [C_M - C_{l(n+f+1)}]$$

где

$$a_1 = S_e c_s^0 \vec{k}_a \quad a_{-1} = S_e c_s^0 \vec{k}_d$$

$$a_2 = S_e \lambda_0 C_r \vec{k}_{1,0} \quad a_{-2} = S_e \vec{k}'_{1,-1} / C_r$$

$$a_3 = S_e (c_s^0)^2 \vec{k}_{2,-1} / \lambda_0 C_r \quad a_{-3} = S_e \lambda_0 \vec{k}'_{2,0}$$

$$a_4 = D / \int_e^1 \frac{dr}{S_r}$$

$$a_5 = S_i \lambda_n \vec{k}_{1,n+1} / C_M \quad a_{-5} = S_i \lambda_{n+1} \vec{k}'_{1,n} / C_r$$

$$a_6 = S_i \lambda_n \vec{k}_{2,n} / C_M \quad a_{-6} = S_i \lambda_{n+1} \vec{k}'_{2,n+1}$$

$$a_7 = D_e \int_i^f \frac{dr}{S_r}$$

$$a_8 = S_i \lambda_{n+f+1} \vec{k}_f \frac{c_M^*}{c_M} \quad a_{-8} = S_i \lambda_{n+f+1} \vec{k}'_f$$

$C_a$  — концентрация заряженных диффундирующих частиц в слое  $\lambda_0$ ;  
 $c_a$  — концентрация атомов газа, хемосорбированных в прочной форме.

Таблица 7.4

## Диффузия в фазе МГ по межузельным анионам

$$d = [(G^-)^-, (p^+)^+]$$

$$(1) \quad v = \frac{-d_1 (S_e c_s)}{dt} = a_1 C_g (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a$$

$$(2) \quad v = \frac{-d_2 (S_e c_a)}{dt} = a_2 \theta_a - a_{-2} \theta_a^2$$

$$(3) \quad v = \frac{d_3 (S_e c_s)}{dt} = a_3 \theta_a^2 - a_{-3} C_0 (1 - \theta_a)$$

$$(4) \quad v = -\lambda_0 \frac{d_4 (S_e C_0)}{dt} = a_4 (C_0 - C_n)$$

$$(5) \quad v = \frac{d_5 (S_1 c_e)}{dt} = a_5 C_n - a_{-5} C_e^2$$

$$(6) \quad v = -\lambda_n \frac{d_6 (S_1 C_e)}{dt} = a_6 C_e^2 - a_{-6}$$

где

$$a_1 = S_e c_s^0 \vec{k}_a$$

$$a_{-1} = S_e c_s^0 \vec{k}'_d$$

$$a_2 = S_e \lambda_0 C_r \vec{k}_{1,0}$$

$$a_{-2} = S_e \vec{k}'_{1,-1} / C_r$$

$$a_3 = S_e (c_s^0)^2 \vec{k}_{2,-1} / \lambda_n C_r$$

$$a_{-3} = S_e \lambda_0 \vec{k}'_{2,0}$$

$$a_4 = D / \int_e^i \frac{dr}{S_r}$$

$$a_5 = S_1 \lambda_n \vec{k}_{1,n} \frac{C_m^*}{C_M}$$

$$a_{-5} = S_1 \lambda_n \vec{k}'_{1,n+1} / C_r$$

$$a_6 = S_1 \lambda_n^2 \vec{k}_{2,n} / C_r$$

$$a_{-6} = \vec{k}'_{2,n+1}$$

тилась бы в неразрешимую, хотя теоретически все же возможно определить концентрации  $C_a$ ,  $c_a$ ,  $C_e$  и  $\bar{C}_e$ .

Может показаться, что введение диссоциации нейтральных диффундирующих частиц лишь вблизи границ раздела является весьма условным. Однако это не совсем так. Если хотят сохранить деление реакций, локализованных на поверхностях раздела, на две последовательные стадии, включающие ионизацию, и если при этом в диффузии участвуют только нейтральные частицы, то под та-

кими частицами следует подразумевать пары катион — электрон, анион — дырка, электрон — анионная вакансия или катионная вакансия — дырка. Неважно, ионизированы они или нет, лишь бы только сохранялась в среднем электронейтральность на каждом уровне  $\lambda_i$  в металле или фазе МГ. Для этого необходимо принять, что реакции диссоциации и рекомбинации протекают очень быстро и что все стадии диссоциации — рекомбинации можно считать квазиравновесными на любых уровнях  $\lambda_i$ . Тогда  $\lambda_i C_i$  будет выражать среднее число пар катион — электрон, не обязательно ионизированных в объеме  $\lambda_i \times 1$ . Так, вблизи внешней поверхности раздела  $\lambda_n C_n$  есть среднее число пар катион — электрон, в совокупности электронейтральных.

Однако на внешней поверхности раздела, когда часть электронов локализуется для образования прочной формы хемосорбции, существует равное ей число катионов, которые не могут быть нейтрализованы электронами; это приводит к образованию двойного электрического слоя, способного вызвать сильные электростатические взаимодействия по обе стороны поверхности раздела.

Пусть  $c_\alpha$  — число электронов на единицу поверхности, захваченных адсорбированными атомами; тогда в диффузионном слое, прилегающем к поверхности раздела, будет находиться  $c_\alpha = \lambda_n C_\alpha$  избыточных катионов с нескомпенсированным зарядом. При этих предположениях диффузионный поток от поверхности может быть образован только парами катион — электрон, чтобы сохранить среднюю электронейтральность на каждом уровне.

**Внешняя поверхность раздела.** Посмотрим, можно ли, используя это дополнительное условие  $c_\alpha = \lambda_n C_\alpha$  на внешней поверхности раздела, решить подсистему уравнений, образованную уравнением скорости адсорбции и уравнениями двух поверхностных стадий. Для примера ограничимся случаем, когда преобладают катионы в междоузлиях:

$$\begin{aligned} (a-1) \quad v &= \bar{a}_1 (1 - \theta_a - \theta_\alpha) - a_{-1} \theta_a, \\ (e-1) \quad v &= \bar{a}_2 \theta_a - a_{-2} \theta_\alpha^2, \\ (e-2) \quad v &= a_3 \theta_\alpha^2 - a_{-3} (1 - \theta_a - \theta_\alpha). \end{aligned} \quad (7.124)$$

Здесь  $\bar{a}_1 = S_e c_s^0 \vec{k}_a C_g$  — псевдоконстанта скорости, в которую входит концентрация газа  $C_g$  (можно ввести давление  $P$ );  $\bar{a}_2 = S_e \lambda_n C_n \vec{k}_{1,n}$  — также псевдоконстанта, содержащая концентрацию  $C_n$  диффундирующих частиц вблизи внешней поверхности раздела.

Решение этой системы из трех уравнений с тремя неизвестными  $v$ ,  $\theta_a$  и  $\theta_\alpha$  приводит к уравнению второй степени по  $v$  [уравнение (7.125)]. Окончательный результат оказывается слишком

сложным, чтобы его можно было применять для практических целей:

$$\begin{aligned} v^2 [(\bar{a}_1 + a_{-1})(a_3 + a_{-2}) + \bar{a}_2 a_3 + a_{-2} a_{-3}]^2 - \\ - v(a_1 \bar{a}_2 a_3 - a_{-1} a_{-2} a_{-3}) [2(a_{-2})^2 a_{-3} + 2a_{-1} a_{-2} a_3 + 2(a_{-2})^2 a_{-1} + \\ + 2a_{-2} \bar{a}_2 a_3 + 2\bar{a}_1 a_{-2} a_3 + 2a_1 (a_{-2})^2 + a_{-1} a_{-2} a_{-3} + \bar{a}_2 a_{-2} a_{-3} + \\ + \bar{a}_1 \bar{a}_2 a_{-2}] + a_{-2} (\bar{a}_1 \bar{a}_2 a_3 - a_{-1} a_{-2} a_{-3})^2 = 0. \quad (7.125) \end{aligned}$$

Поскольку решение системы уравнений в общем случае дает результат, который невозможно использовать из-за его сложности, можно допустить, что стадия адсорбции и стадия переноса электрона являются квазиравновесными. Но даже в этом случае расчет приводит к выражениям, которые можно применять лишь при  $C_a \rightarrow 0$ , т. е. при условии, что в стационарном состоянии концентрация газа, адсорбированного в прочной форме, и связанная с ней концентрация катионов с некомпенсированным зарядом весьма малы по сравнению с концентрацией статистически нейтральных катионов.

Другими словами, необходимо предположить, что последний диффузионный прыжок, в результате которого диффундирующая частица оказывается по соседству со слабохемосорбированным атомом газа, происходит практически одновременно с переносом электрона. Эта гипотеза вынуждает рассматривать электрон как активный центр и пренебречь величиной  $\theta_a$  по сравнению с  $\theta_a$  (табл. 6.5—6.11 и 7.1—7.4). Тогда уравнения (е — 1) и (е — 2) в системе (7.124) перепишутся следующим образом:

$$(e-1) \quad \mathcal{V} = \lambda_n C_n \vec{k}_{1,n} \theta_a - \theta_a^2 \frac{\vec{k}'_{1,n+1}}{\lambda_n C_r}, \quad (7.126)$$

$$(e-2) \quad \mathcal{V} = c_s^0 \theta_a^2 \vec{k}_{2,n} - c_s^0 (1 - \theta_a) \vec{k}'_{2,n+1},$$

откуда

$$\theta_a^2 = \frac{\lambda_n C_n \vec{k}_{1,n} \theta_a + c_s^0 (1 - \theta_a) \vec{k}'_{2,n+1}}{c_s^0 \vec{k}_{2,n} - \frac{\vec{k}'_{1,n+1}}{\lambda_n C_r}}. \quad (7.127)$$

Подставляя этот результат в уравнение (е — 1) или (е — 2), получим

$$\mathcal{V} = \frac{1}{\lambda_n C_r c_s^0 \vec{k}_{2,n} + \vec{k}'_{1,n+1}} [\lambda_n^2 C_r c_s^0 \vec{k}_{1,n} \vec{k}_{2,n} C_n \theta_a - c_s^0 \vec{k}'_{1,n+1} \vec{k}'_{2,n+1} (1 - \theta_a)]. \quad (7.128)$$

Эти два уравнения заменяют систему из двух уравнений (е — 1) и (е — 2) в табл. 6.5. Заметим, что третье уравнение, свя-

занное с адсорбцией, позволяет выразить  $v$  и  $\theta_a$  через  $C_n$ . В уравнениях (1) и (3) в табл. 7.1—7.4 член  $(1 - \theta)$  заменен на  $(1 - \theta_a)$ , чтобы учесть последнее упрощение.

При необходимости можно рассчитать и  $\theta_a$ . В рамках предположения о почти одновременном протекании стадии переноса электрона и последней стадии диффузии расчет  $\theta_a$  позволяет получить скорость в виде уравнения, которое имеет такую же форму, как если бы реакция на поверхности раздела происходила в одну стадию.

**Внутренняя поверхность раздела.** Сразу введем дополнительное условие  $\lambda_{-1}C_e = \lambda_0C_e$ , которое можно обосновать тем же способом, что и условие  $c_a = \lambda_nC_a$ . Исходя из уравнений

$$\begin{aligned} (i-1) \quad \mathcal{V} &= \lambda_{-1}C_{m-1}\vec{k}_{1,-1} - \lambda_0C_e\vec{k}'_{1,0} \frac{C_e}{C_M}, \\ (i-2) \quad \mathcal{V} &= \lambda_{-1}C_e\vec{k}_{2,-1} \frac{C_e}{C_r} - \lambda_0C_0\vec{k}'_{2,0} \frac{C_{1-1}}{C_M}, \end{aligned} \quad (7.129)$$

легко найти выражение для  $C_e^2$ :

$$C_e^2 = \frac{(\lambda_{-1}\vec{k}_{1,-1}C_{m-1}C_M + \lambda_0C_0\vec{k}'_{2,0}C_{1-1})\lambda_{-1}C_r}{\lambda_0\lambda_{-1}C_M\vec{k}_{2,-1} + \lambda_0^2C_r\vec{k}'_{1,0}}. \quad (7.130)$$

Подставляя это значение в уравнение (i-1) или (i-2), получим

$$\mathcal{V} = \frac{C_rC_M}{\lambda_{-1}C_M\vec{k}_{2,-1} + \lambda_0C_r\vec{k}'_{1,0}} \left( \frac{\lambda_{-1}^2}{C_r}\vec{k}_{1,-1}\vec{k}_{2,-1}C_{m-1} - \frac{\lambda_0^2\vec{k}'_{1,0}\vec{k}'_{2,0}}{C_M^2}C_0C_{1-1} \right). \quad (7.131)$$

Выводы те же, что и для двух стадий на внешней поверхности раздела: заменяя первоначальную систему уравнений (i-1) и (i-2) двумя последними выражениями, получим выражение для скорости в форме, соответствующей протеканию реакции на внутренней поверхности раздела в одну стадию. При необходимости можно рассчитать  $C_e$ , если только решение системы уравнений позволяет найти выражения для  $C_{m-1}$ ,  $C_0$  и  $C_{1-1}$  с учетом того, что  $C_{m-1} = C_M - C_{1-1}$ .

Поэтому в табл. 7.1—7.4 уравнения (2) и (5) для скорости переноса электрона всюду заменены уравнениями для  $\theta_a^2$  и  $C_e^2$ , так что окончательно получаются системы эквивалентных уравнений, приведенные в табл. 7.5—7.8 (уравнения записаны в облегченной форме). Однако эти системы не являются линейными. Так, в табл. 7.5 уравнение (3) содержит член  $C_n\theta_a$ , а уравнение (6) — член  $C_0C_{1-1}$ .

**Система эквивалентных уравнений. Диффузия в фазе МГ по межузельным катионам**

- $$\begin{aligned}
 (1) \quad v &= a_1 C_g (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a \\
 (2) \quad \theta_a^2 &= [C_n a_2 \theta_a + a_{-3} (1 - \theta_a)] / (a_{-2} + a_3) \\
 (3) \quad v &= [C_n a_2 a_3 \theta_a - a_{-2} a_{-3} (1 - \theta_a)] / (a_{-2} + a_3) \\
 (4) \quad v &= a_4 (C_0 - C_n) \\
 (5) \quad C_e^2 &= (a_5 C_{m-1} + a_{-6} C_0 C_{1-1}) / (a_{-5} + a_6) \\
 (6) \quad v &= (a_5 a_6 C_{m-1} - a_{-5} a_{-6} C_0 C_{1-1}) / (a_{-5} + a_6) \\
 (7) \quad v &= a_7 [C_{1-1} - C_{1-(j+1)}] \\
 (8) \quad v &= a_8 C_M \eta - a_{-8} C_M (1 - \eta)
 \end{aligned}$$

где

$$\theta_a = c_s / c_s^0 \quad (\theta_a \rightarrow 0)$$

$$\theta_a = c_a / c_s^0$$

$$\eta = \frac{C_{1-(j+1)}}{C_M}$$

полагаем

$$(3') \quad v = \bar{a}_3 C_n - \bar{a}_{-3}$$

$$(4) \quad v = a_4 (C_0 - C_n)$$

$$(6') \quad v = \bar{a}_6 - \bar{a}_{-6} C_0$$

где

$$\bar{a}_3 = \frac{a_2 a_3 \theta_a}{a_{-2} + a_3}$$

$$\bar{a}_{-3} = \frac{a_{-2} a_{-3} (1 - \theta_a)}{a_{-2} + a_3}$$

$$\bar{a}_6 = \frac{a_5 a_6 C_{m-1}}{a_{-5} + a_6}$$

$$\bar{a}_{-6} = \frac{a_{-5} a_{-6} C_{1-1}}{a_{-5} + a_6}$$



**Система эквивалентных уравнений. Диффузия в фазе МГ по анионным вакансиям**

$$(1) \quad v = a_1 C_g (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a$$

$$(2) \quad \theta_a^2 = [C_n a_2 \theta_a + a_{-3} (1 - \theta_a)] / (a_{-2} + a_3)$$

$$(3) \quad v^* = [C_n a_2 a_3 \theta_a - a_{-2} a_{-3} (1 - \theta_a)] / (a_{-2} + a_3)$$

$$(4) \quad v = a_4 (C_0 - C_n)$$

$$(5) \quad C_e^2 = (a_5 C_{m-1}^* + a_{-6} C_0) / (a_{-5} + a_6)$$

$$(6) \quad v = (a_5 a_6 C_{m-1}^* - a_{-5} a_{-6} C_0) / (a_{-5} + a_6)$$

где

$$\theta_a = \frac{c_s}{c_s^0} \quad (\theta_a \rightarrow 0) \qquad \theta_a = \frac{c_a}{c_s^0}$$

полагаем

$$(3') \quad v = \bar{a}_3 C_n - \bar{a}_{-3}$$

$$(4) \quad v = a_4 (C_0 - C_n)$$

$$(6') \quad v = \bar{a}_6 - \bar{a}_{-6} C_0$$

где

$$\bar{a}_3 = \frac{a_2 a_3 \theta_a}{a_{-2} + a_3} \qquad \bar{a}_{-3} = \frac{a_2 a_{-3} (1 - \theta_a)}{a_{-2} + a_3}$$

$$\bar{a}_6 = \frac{a_5 a_6 C_{m-1}^*}{a_{-5} + a_6} \qquad \bar{a}_{-6} = \frac{a_{-5} a_{-6}}{a_{-5} + a_6}$$

**Система эквивалентных уравнений. Диффузия в фазе MG по катионным вакансиям**

$$1) \quad v = a_1 C_g (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a$$

$$(2) \quad \theta_a^2 = [a_2 \theta_a + a_{-3} C_0 (1 - \theta_a)] / (a_{-2} + a_3)$$

$$(3) \quad v = [a_2 a_3 \theta_a - a_{-2} a_{-3} C_0 (1 - \theta_a)] / (a_{-2} + a_3)$$

$$(4) \quad v = a_4 (C_0 - C_n)$$

$$(5) \quad C_e^2 = [a_5 C_{m-1} C_n + a_{-6} C_{l(n+1)}] / (a_{-5} + a_6)$$

$$(6) \quad v = [a_5 a_6 C_{m-1} C_n - a_{-5} a_{-6} C_{l(n+1)}] / (a_{-5} + a_6)$$

$$(7) \quad v = a_7 [C_{l(n+1)} - C_{l(n+1)+1}]$$

$$(8) \quad v = a_8 C_M \eta - a_8 C_M (1 - \eta)$$

где

$$\theta_a = \frac{c_s}{c_s^0} \quad (\theta_a \rightarrow 0) \quad \theta_a = \frac{c_a}{c_s^0} \quad \eta = \frac{C_{l(n+1)+1}}{C_M}$$

полагаем

$$(3') \quad v = \bar{a}_3 - a_{-3} C_e$$

$$(4) \quad v = a_4 (C_0 - C_n)$$

$$(6') \quad v = \bar{a}_6 C_n - \bar{a}_{-6} C_{l(n+1)}$$

где

$$\begin{aligned} \bar{a}_3 &= \frac{a_2 a_3 \theta_a}{a_{-2} + a_3} & \bar{a}_{-3} &= \frac{a_{-2} a_{-3} (1 - \theta_a)}{a_{-2} + a_3} \\ \bar{a}_6 &= \frac{a_5 a_6 C_{m-1}}{a_{-5} + a_6} & \bar{a}_{-6} &= \frac{a_{-5} a_{-6} C_{l(n+1)}}{a_{-5} + a_6} \end{aligned}$$

Таблица 7.8

Система эквивалентных уравнений. Диффузия в фазе МГ по межузельным анионам

$$\begin{aligned}
 (1) \quad v &= a_1 C_g (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a \\
 (2) \quad \theta_a^2 &= [a_2 \theta_a + a_{-3} C_0 (1 - \theta_a)] / (a_{-2} + a_3) \\
 (3) \quad v &= [a_2 a_3 \theta_a - a_{-2} a_{-3} C_0 (1 - \theta_a)] / (a_{-2} + a_3) \\
 (4) \quad v &= a_4 (C_0 - C_n) \\
 (5) \quad C_e^2 &= (a_6 C_n + a_{-6}) / (a_{-5} + a_6) \\
 (6) \quad v &= (a_5 a_6 C_n - a_{-5} a_{-6}) / (a_{-5} + a_6)
 \end{aligned}$$

где

$$\theta_a = \frac{c_s}{c_s^0} (\theta_a \rightarrow 0) \quad \theta_a = \frac{c_a}{c_s^0}$$

полагаем

$$\begin{aligned}
 (3') \quad v &= \bar{a}_3 - \bar{a}_{-3} C_0 \\
 (4) \quad v &= a_4 (C_0 - C_n) \\
 (6') \quad v &= \bar{a}_6 C_n - \bar{a}_{-6}
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 \bar{a}_3 &= \frac{a_2 a_3 \theta_a}{a_{-2} + a_3} & \bar{a}_{-3} &= \frac{a_{-2} a_{-3} (1 - \theta_a)}{a_{-2} + a_3} \\
 \bar{a}_6 &= \frac{a_5 a_6}{a_{-5} + a_6} & \bar{a}_{-6} &= \frac{a_{-5} a_{-6}}{a_{-5} + a_6}
 \end{aligned}$$

Поскольку нельзя решить систему в целом, удобно скомбинировать между собой уравнения (3), (4) и (6), оставляя на время величины  $\theta_a$  и  $C_{l-1}$  неопределенными или считая их равными равновесным значениям.

Например, в случае межузельных катионов комбинация уравнений (3), (4) и (6), записанных в форме

$$\begin{aligned}
 (3') \quad v &= \bar{a}_3 C_n - \bar{a}_{-3}, \\
 (4) \quad v &= a_4 (C_0 - C_n), \\
 (6') \quad v &= \bar{a}_6 - \bar{a}_{-6} C_0,
 \end{aligned} \tag{7.132}$$

где

$$\begin{aligned}
 \bar{a}_3 &= \frac{a_2 a_3 \theta_a}{a_{-2} + a_3}, & \bar{a}_{-3} &= \frac{a_{-2} a_{-3} (1 - \theta_a)}{a_{-2} + a_3}, \\
 \bar{a}_6 &= \frac{a_5 a_6 C_{m-1}}{a_{-5} + a_6}, & \bar{a}_{-6} &= \frac{a_{-5} a_{-6} C_{l-1}}{a_{-5} + a_6},
 \end{aligned}$$

ведет к решению:

$$\begin{bmatrix} \bar{a}_3 & 0 & -\bar{a}_{-3} \\ -a_4 & a_4 & 0 \\ 0 & -\bar{a}_{-6} & \bar{a}_6 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} C_n/v \\ C_0/v \\ 1/v \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{Bmatrix}. \quad (7.133)$$

Определитель равен  $\bar{a}_3\bar{a}_4\bar{a}_6 - \bar{a}_{-3}\bar{a}_4\bar{a}_{-6}$ .

Записав обратную матрицу в форме

$$\begin{bmatrix} a_4\bar{a}_6 & \bar{a}_{-3}\bar{a}_{-6} & a_4\bar{a}_{-3} \\ a_4\bar{a}_6 & \bar{a}_3\bar{a}_6 & a_4\bar{a}_{-3} \\ a_4\bar{a}_{-6} & \bar{a}_3\bar{a}_{-6} & \bar{a}_3a_4 \end{bmatrix}, \quad (7.134)$$

получим

$$\Delta \begin{Bmatrix} C_n/v \\ C_0/v \\ 1/v \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} a_4\bar{a}_6 & \bar{a}_{-3}\bar{a}_{-6} & a_4\bar{a}_{-3} \\ a_4\bar{a}_6 & \bar{a}_3\bar{a}_6 & a_4\bar{a}_{-3} \\ a_4\bar{a}_{-6} & \bar{a}_3\bar{a}_{-6} & \bar{a}_3a_4 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{Bmatrix}. \quad (7.135)$$

Отсюда можно найти уравнение для  $1/v$ , выраженное через константы уравнений (3), (4) и (6) и параметры  $\theta$ ,  $C_{m-1}$  или  $C_{1-1}$ , которые входят в псевдоконстанты  $\bar{a}_3$ ,  $\bar{a}_{-3}$ ,  $\bar{a}_6$  и  $\bar{a}_{-6}$ :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\bar{a}_3a_4\bar{a}_6 - \bar{a}_{-3}a_4\bar{a}_{-6}} (a_4\bar{a}_{-6} + \bar{a}_3\bar{a}_{-6} + \bar{a}_3a_4). \quad (7.136)$$

Два других уравнения дают  $C_n$  и  $C_0$  в зависимости от  $1/v$ , тех же констант и параметров.

Если нужно рассчитать только величину скорости  $v$ , а не значения  $C_n$  и  $C_0$ , то решение можно получить с помощью системы из четырех уравнений, включающих уравнение для  $1/v$  (7.136) и уравнения (1)–(3) системы (7.137):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\bar{a}_3a_4\bar{a}_6 - \bar{a}_{-3}a_4\bar{a}_{-6}} (a_4\bar{a}_{-6} + \bar{a}_3\bar{a}_{-6} + \bar{a}_3a_4),$$

$$(1) \quad v = [a_1C_g(1 - \theta_a) - a_{-1}\theta_a],$$

$$(2) \quad v = [a_7C_{1-1} - C_{1-(j+1)}], \quad (7.137)$$

$$(3) \quad v = a_8C_M\eta - a_8C_M(1 - \eta).$$

Полагая  $\bar{K}_3 = \frac{\bar{a}_3}{\bar{a}_{-3}}$  и  $\bar{K}_6 = \frac{\bar{a}_6}{\bar{a}_{-6}}$ , уравнение (7.136) легко представить в виде суммы импедансов:

$$\frac{1}{v} = \frac{\bar{K}_3}{\bar{K}_3\bar{K}_6 - 1} \left( \frac{1}{\bar{a}_3} + \frac{1}{a_4} + \frac{1}{\bar{a}_{-6}} \right). \quad (7.138)$$

Это выражение можно получить прямым решением системы уравнений (3'), (4) и (6'), если ввести в них псевдоконстанты равнове-

сий  $\bar{K}_3$  и  $\bar{K}_6$ :

$$\begin{Bmatrix} 1/v \\ C_n/v \\ C_0/v \end{Bmatrix} = \frac{\bar{K}_3 \bar{K}_6}{\bar{K}_3 \bar{K}_6 - 1} \begin{bmatrix} 1/\bar{K}_6 & 1/\bar{K}_6 & 1 \\ 1 & 1/\bar{K}_3 \bar{K}_6 & 1/\bar{K}_3 \\ 1 & 1 & 1/\bar{K}_3 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} 1/\bar{a}_3 \\ 1/a_4 \\ 1/\bar{a}_6 \end{Bmatrix}. \quad (7.139)$$

Например, выражение для  $1/v$  в случае межузельных катионов с расписанными коэффициентами имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} = & \frac{\left(\frac{\lambda_n}{c_s^0}\right)^2 K_{1,n} K_{2,n} C_r \frac{\theta_a}{1 - \theta_a}}{\left(\frac{\lambda_n}{c_s^0} \frac{\lambda_{-1}}{\lambda_0}\right)^2 K_{1,n} K_{2,n} K_{1,-1} K_{2,-1} C_M^2 \left(\frac{C_M - C_{1,-1}}{C_{1,-1}}\right) \frac{\theta_a}{1 - \theta_a} - 1} \times \\ & \times \left[ \frac{1}{S_e \lambda_n \theta_a} \left( \frac{1}{\frac{\lambda_n C_r}{c_s^0} \vec{k}_{2,n} K_{1,n}} + \frac{1}{\vec{k}_{1,n}} \right) + \frac{\int_1^e \frac{dr}{S_r}}{D} + \dots \right. \\ & \left. \dots + \frac{C_M}{\lambda_0 S_1 C_{1,-1}} \left( \frac{1}{\vec{k}'_{2,0}} + \frac{\lambda_{-1} C_M K_{2,-1}}{\lambda_0 C_1 \vec{k}'_{1,0}} \right) \right], \quad (7.140) \end{aligned}$$

где

$$K_{1,n} = \frac{\vec{k}_{1,n}}{\vec{k}'_{1,n+1}}, \quad K_{2,n} = \frac{\vec{k}_{2,n}}{\vec{k}'_{2,n+1}} \quad \text{и т. д.} \quad (7.141)$$

являются константами равновесия элементарных стадий.

**б. Закон импедансов и дополнительные уравнения для случая, когда защитный слой — полупроводник  $n$ - или  $p$ -типа**

Если сравнить между собой системы уравнений (3'), (4) и (6'), приведенные в конце каждой из табл. 7.5—7.8, соответствующих различным предельным случаям разупорядочения, то видно, что их можно подразделить на две группы:

1. Полупроводниковые окислы  $n$ -типа:

Межузельные катионы	Анионные вакансии	
(3') $v = \bar{a}_3 C_n - \bar{a}_{-3},$	$v = \bar{a}_3 C_n - \bar{a}_{-3},$	
(4) $v = a_4 (C_0 - C_n),$	$v = a_4 (C_0 - C_n),$	(7.142)
(6') $v = \bar{a}_6 - \bar{a}_{-6} C_0,$	$v = \bar{a}_6 - \bar{a}_{-6} C_0.$	

2. Полупроводниковые окислы *p*-типа:

<i>Катионные вакансии</i>	<i>Межузельные анионы</i>	
(3') $v = \bar{a}_3 - a_{-3}C_0$ ,	$v = \bar{a}_3 - \bar{a}_{-3}C_0$ ,	
(4) $v = a_4(C_0 - C_n)$ ,	$v = a_4(C_0 - C_n)$ ,	(7.143)
(6') $v = \bar{a}_6C_n - \bar{a}_{-6}C_{1(n+1)}$ ,	$v = \bar{a}_6C_n - \bar{a}_{-6}$ .	

Эти уравнения практически одинаковы для полупроводниковых окислов *n*- и *p*-типа. Тем не менее в каждой группе число дополнительных уравнений больше, если диффундирующие частицы имеют катионную природу. Это обусловлено необходимостью учета диффузии вакансий в металл и их поглощения, тогда как при диффузии частиц анионной природы такие процессы не протекают вообще. Однако в последнем случае может существовать, как уже отмечалось в гл. 6, растворимость атомов неметалла в металле. До тех пор пока не будет достигнуто состояние насыщения по концентрации растворенного неметалла, задача о диффузии в слое Mg и в металле должна рассматриваться как нестационарная. Ее решение можно найти в оригинальных работах и монографиях [34—37].

Полезно свести воедино в одной и той же таблице выражения для закона импедансов, заменяющие уравнения (3'), (4), (6'), и дополнительные уравнения, соответствующие двум предельным случаям для каждого типа проводимости. Для этого примем

$$\frac{a_i}{a_{-i}} = K_i \quad (i = 1, 2, 3, 5, 6, 8) \quad (7.144)$$

и в адсорбционной стадии заменим  $C_g$  на  $P/kT$ , но для упрощения записи включим  $kT$  в псевдоконстанту  $a_1$ .

Выше уже приводилось выражение для закона импедансов (7.138), применимое к полупроводниковым окислам *n*-типа как с межузельными катионами, так и с анионными вакансиями. Легко найти также выражение для импеданса в случае окисла *p*-типа с катионными вакансиями или межузельными анионами:

$$\frac{1}{v} = \frac{\bar{K}_6}{\bar{K}_3\bar{K}_6 - 1} \left( \frac{1}{\bar{a}_{-3}} + \frac{1}{a_4} + \frac{1}{\bar{a}_6} \right). \quad (7.145)$$

Кроме того, решение системы в матричной форме позволяет определить  $C_0/v$  и  $C_n/v$ :

$$\begin{Bmatrix} \frac{1}{v} \\ \frac{C_0}{v} \\ \frac{C_n}{v} \end{Bmatrix} = \frac{\bar{K}_3\bar{K}_6}{\bar{K}_3\bar{K}_6 - 1} \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{\bar{K}_3} & \frac{1}{\bar{K}_3} \\ \frac{1}{\bar{K}_6} & 1 & 1 \\ \frac{1}{\bar{K}_6} & \frac{1}{\bar{K}_6} & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{\bar{a}_3} \\ \frac{1}{a_4} \\ \frac{1}{\bar{a}_6} \end{Bmatrix}. \quad (7.146)$$

Таблица 7.9

Полупроводниковый окисел *n*-типа (межузельные катионы)

$$\begin{aligned}
 (1) \quad v &= a_1 P (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a \\
 (3') \quad &\left\{ \begin{aligned} (4) \quad \frac{1}{v} &= \frac{K_2 K_3 \frac{\theta_a}{1 - \theta_a}}{K_2 K_3 K_5 K_6 \frac{\theta_a}{1 - \theta_a} \frac{C_M - C_{1-1}}{C_{1-1}} - 1} \left( \frac{1}{a_2 \theta_a} + \frac{1}{K_2 a_3 \theta_a} + \frac{1}{a_4} + \right. \\ (6') \quad &\left. + \frac{K_6}{a_{-5} C_{1-1}} + \frac{1}{a_{-6} C_{1-1}} \right) \end{aligned} \right. \\
 (7) \quad v &= a_7 [C_{1-1} - C_{1-(f+1)}] \\
 (8) \quad v &= a_8 C_{1-(f+1)} - a_{-8} [C_M - C_{1-(f+1)}]
 \end{aligned}$$

Таблица 7.10

Полупроводниковый окисел *n*-типа (анионные вакансии)

$$\begin{aligned}
 (1) \quad v &= a_1 P (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a \\
 (3') \quad &\left\{ \begin{aligned} (4) \quad \frac{1}{v} &= \frac{K_2 K_3 \frac{\theta_a}{1 - \theta_a}}{K_2 K_3 K_5 K_6 \frac{\theta_a}{1 - \theta_a} C_{m-1}^* - 1} \left( \frac{1}{a_2 \theta_a} + \frac{1}{K_2 a_3 \theta_a} + \frac{1}{a_4} + \frac{K_6}{a_{-5}} + \frac{1}{a_{-6}} \right) \end{aligned} \right. \\
 (6') \quad &
 \end{aligned}$$

Таблица 7.11

Полупроводниковый окисел *p*-типа (катионные вакансии)

$$\begin{aligned}
 (1) \quad v &= a_1 P (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a \\
 (3') \quad &\left\{ \begin{aligned} (4) \quad \frac{1}{v} &= \frac{K_5 K_6 \frac{C_M - C_{1(n+1)}}{C_{1(n+1)}}}{K_2 K_3 K_5 K_6 \frac{\theta_a}{1 - \theta_a} \frac{C_M - C_{1(n+1)}}{C_{1(n+1)}} - 1} \left[ \frac{K_3}{a_{-2} (1 - \theta_a)} + \right. \\ (6') \quad &\left. + \frac{1}{a_{-3} (1 - \theta_a)} + \frac{1}{a_4} + \frac{1}{a_5 [C_M - C_{1(n+1)}]} + \frac{1}{K_5 a_6 [C_M - C_{1(n+1)}]} \right] \end{aligned} \right. \\
 (7) \quad v &= a_7 [C_{1(n+1)} - C_{1(n+f+1)}] \\
 (8) \quad v &= a_8 C_{1(n+f+1)} - a_{-8} [C_M - C_{1(n+f+1)}]
 \end{aligned}$$

Таблица 7.12

Полупроводниковый окисел *p*-типа (межузельные анионы)

$$(1) \quad v = a_1 P (1 - \theta_a) - a_{-1} \theta_a$$

$$\left. \begin{array}{l} (3') \\ (4) \\ (6') \end{array} \right\} \frac{1}{v} = \frac{K_5 K_6}{K_2 K_3 K_5 K_6 \frac{\theta_a}{1 - \theta_a} - 1} \left[ \frac{K_3}{a_{-2} (1 - \theta_a)} + \frac{1}{a_{-3} (1 - \theta_a)} + \frac{1}{a_4} + \frac{1}{a_5} + \frac{1}{K_5 a_6} \right]$$

Полные выражения для скорости реакции можно было бы получить, решая системы уравнений, которые содержатся в табл. 7.9—7.12, с последующей заменой входящих в них коэффициентов выражениями, взятыми из табл. 7.1—7.4. Можно было бы также рассмотреть различные типы симметрии образцов и, учитывая коэффициент Пиллинга — Бедворта  $\Delta$ , вывести в принципе общее уравнение скорости. Однако сложность получаемых при этом выражений сделала бы их практически непригодными. Поэтому предпочтительнее использовать уравнения скорости и степени превращения, а также разные типы зависимостей от давления газа, полученные в «чистых» системах, т. е. когда только одна стадия является определяющей, а все остальные находятся в квазиравновесном состоянии. Именно такой упрощенный подход будет развит в следующей главе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bodenstein M., Z. Phys. Chem., **85**, 329 (1913).
2. Boudart M., Kinetics of Chemical Processes, Prentice-Hall, Inc., 1968.
3. Barret P., Comptes Rendus, **270**, 1917 (1970).
4. Barret P., Comptes Rendus, **269**, 944 (1969).
5. Christiansen J. A., Advances in Catalysis, **5**, 311 (1953).
6. Barret P., Comptes Rendus, **270**, 1545 (1970).
7. Valensi G., J. Chim. Phys., **47**, n° 5—6, 489 (1950).
8. Mott N. F., J. Chim. Phys., **44**, 172 (1947); Réactions dans l'état solide, C. N. R. S. Paris, 1948, p. 88; Trans. Faraday Soc., **36**, 472 (1940).
9. Evans U. R., Pittsburgh International Conference on Surface Reactions, Corrosion Publishing Co., Pittsburgh, 1948, p. 41.
10. Dunn J. S., Proc. Roy. Soc., London, **A111**, 203, 210 (1926).
11. Wagner C., Z. Phys. Chem., **B21**, 25, 42 (1933); Nagel K., Wagner C., Z. Phys. Chem., **B25**, 71 (1934).
12. Nernst W., Z. Phys. Chem., **B2**, 613 (1888).
13. Frenkel J., Z. Phys., **35**, 35 (1926).
14. Schottky W., Phys. Chem., **B29**, 335 (1935); Wagner C., Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals, Atom Movements, Am. Soc. Metals, Cleveland, 1951, p. 153.
15. Wagner C., Schottky W., Z. Phys. Chem., **B11**, 163 (1930); Wagner C., Z. Phys. Chem., **B22**, 181 (1933).



16. Hagg G., Z. Cristallog., **A91**, 114 (1935).
17. Jost W., Z. Phys., **1**, 466 (1933); **16**, 363 (1935); Diffusion und Chemische Reaktion in festen Stoffen, Steinkopff, Leipzig, 1937, p. 149.
18. Wagner C., Z. Phys. Chem., **B32**, 447 (1936).
19. Wagner C., Grunenwald K., Z. Phys. Chem., **B40**, 455 (1938).
20. Billy M., Valensi G., Proc. CITCE, **6**, 371 (1955); Butterworth, Londres; J. Chim., Phys., **53**, 832 (1956).
21. Prigogine I., Thèse Bruxelles, Desoer, 1947, p. 112.
22. Де Гроот С., Термодинамика необратимых процессов, ИЛ, М., 1956.
23. Pilling N. B., Bedworth R. E., J. Inst. Met., **1**, 529 (1923).
24. Barret P., Dufour L. C., Delafosse D., Proceedings of the 6th International Symposium on the Reactivity of Solids, Wiley Interscience, New York, 1968, p. 507.
25. Mathiron C., Colson J. C., Barret P., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 2, **1969**, 427.
26. Lambertin M., Colson J. C., Delafosse D., Comptes Rendus, **272**, 267 (1971).
27. Wert C., Phys. Rev., **79**, 601 (1950).
28. Zener C., Imperfections in Nearly Perfect Crystals, Wiley, New York, 1952, p. 289.
29. Adda Y., Philibert J., La diffusion dans les solides, Presses Universitaires de France, Paris, 1966.
30. Le Claire A. D., Phil. Mag., **3**, 921 (1958); La diffusion dans les métaux, Bibliothèque technique Philippe, 1957, p. 1—18.
31. Eyring A., Eyring E. M., Modern Chemical Kinetics, Rheinhold Publishing Corporation, New York, 1965.
32. Fromhold A. T., Jr., J. Chem. Phys., **38**, 282, 2041 (1963); **39**, 2278 (1963); **40**, 3335 (1964).
33. Carter R. E., J. Chem. Phys., **34**, n° 6, 2010 (1961); Am. Ceram. Soc. Bull., **40**, n° 4, 184 (1961).
34. Danckwerts P. V., Trans. Faraday Soc., **46**, 701 (1950).
35. Debuigne J., Métaux, Corrosion, Industrie, **499**, 89 (1967); **501**, 186 (1967); **502**, 235 (1967).
36. Kofstad P., High Temperature Oxidation of Metals, John Wiley and Sons, New York, 1966, p. 158f.
37. Schmalzried H., Festkörperreaktionen Chemie des festen Zustandes, Verlag Chemie, 1971, p. 145.

## Глава 8

### УПРОЩЕННОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ. ИЗМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО РЕЖИМА

#### 1. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ ДЛЯ «ЧИСТЫХ» \*) СИСТЕМ

В гл. 7 была исследована возможность получения полного уравнения скорости путем комбинации элементарных стадий в квазистационарном приближении. Сложность получаемых выражений быстро возрастает, когда число стадий в системе увеличивается или когда часть из них имеет порядок выше первого по концентрациям активных компонентов. На практике часто бывает так, что в исследуемой области температур и давлений и при заданных размерах зерен твердого реагента процесс определяется одной или несколькими элементарными стадиями. Тогда все остальные стадии могут рассматриваться как квазиравновесные. Поэтому интересно определить зависимость от давления и температуры в каждом таком случае, когда лишь одна из стадий является определяющей. Если при этом располагать полным уравнением скорости, скажем, в форме закона импедансов, то для нахождения указанной зависимости достаточно считать равными бесконечности все константы скоростей, за исключением той, которая относится к определяющей стадии.

В отсутствие полного кинетического уравнения приходится решать систему подходящих уравнений, включающую выражение для скорости предполагаемой определяющей стадии и уравнения равновесия всех других стадий.

#### 1. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ В ОТСУТСТВИЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ ПРОДУКТА

##### А. Термическое разложение окислов металлов

В гл. 7 было получено полное уравнение для импеданса  $1/\mathcal{U}$  [уравнение (7.41)] в простейшем случае системы из двух уравнений, соответствующих двум стадиям реакции. Предположим, что поверхностная реакция, в результате которой ион кислорода из решетки переходит в состояние слабой адсорбции на поверхности, является определяющей для всей реакции. Тогда  $1/a_2 = 0$ , и вы-

---

\*) Когда можно выделить единственную определяющую стадию. — Прим. перев.

ражение для скорости принимает вид

$$\mathcal{V} = a_1 \frac{P^* - P}{P^* (1 + K_a P)}. \quad (8.1)$$

Это гомографическая функция давления или точнее функция отклонения от равновесия. Если определяющей стадией считать десорбцию газа, то  $1/a_1 = 0$ , и уравнение изменяется:

$$\mathcal{V} = a_2 K_a \frac{(P^* - P)}{1 + K_a P^*}. \quad (8.2)$$

В этом случае скорость пропорциональна отклонению давления от его равновесного значения  $P^*$ , т. е. разности  $P^* - P$ .

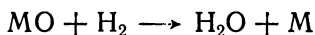
Таким образом, гомографический закон получается не тогда, когда реакция определяется адсорбционной стадией, а, наоборот, когда определяющей является стадия переноса иона через границу раздела.

В гл. 3 при изложении экспериментального материала приводились примеры реакций термического разложения, в которых скорость подчиняется гомографической зависимости от давления. Вполне возможно, что в некоторых случаях адсорбция описывается не лэнгмюровской изотермой, а, например, изотермой Фрейндлиха, что приведет к известным расхождениям между результатами экспериментов и их интерпретацией. По этой причине теоретические зависимости имеют лишь относительное значение.

Возможно также, что адсорбция сопровождается диссоциацией. В таком случае необходимо заменить  $P$  на  $P^{1/2}$  в выражениях (8.1) и (8.2).

## Б. Восстановление окислов металлов водородом

В гл. 7 было получено общее выражение для удельной скорости в зависимости от парциальных давлений водорода и паров воды, соответствующее делению реакции



на три элементарные стадии. Прежде всего заметим, что полная удельная скорость реакции, согласно общему уравнению (7.46), превращается в нуль, если  $P_2/P_1 = K_1 K_2 K_3 = K_0$ . При этом условии система находится в состоянии термодинамического равновесия. Легко найти теперь выражение для удельной скорости для каждого случая, когда определяющей является одна из трех стадий. Для этого в уравнении (7.46), представленном в форме закона импедансов, нужно приравнять к нулю два из трех членов в квадратных скобках.

1. Если лимитирует адсорбция водорода, а две другие стадии квазиравновесны, то

$$\frac{1}{a_{-2}} = \frac{1}{a_{-3}} = 0$$

$$\mathcal{V} = a_{-1} \frac{P_1 K_0 - P_2}{P_2 (1 + K_2) + K_2 K_3}. \quad (8.3)$$

При условии что давление паров воды  $P_2$  поддерживается достаточно низким ( $P_2 \ll K_0 P_1$ ) и постоянным, скорость будет зависеть от давления водорода  $P_1$  по линейному закону (либо как  $P_1^{1/2}$ , если адсорбция сопровождается диссоциацией  $H_2$ ). Принимая, что экспериментальные условия позволяют снизить давление паров воды практически до нуля, получим выражение для удельной скорости в очень простой форме:

$$\mathcal{V} = a_1 P_1. \quad (8.4)$$

При этом скорость лимитируется адсорбцией водорода на поверхности окисла.

И наоборот, фиксируя давление  $P_1$ , удельную скорость можно представить в виде гомографической функции, асимптотами которой являются уравнения прямых

$$P_2 = -\frac{K_2 K_3}{1 + K_2} \quad \text{и} \quad \mathcal{V} = -\frac{a_{-1}}{1 + K_2}.$$

Кривая  $\mathcal{V} = f(P_2)$  ограничена в точках с координатами  $(0, a_1 P_1)$  и  $(K_0 P_1, 0)$ .

2. Пусть определяющей является стадия, в которой поверхностный ион кислорода превращается в молекулу воды, адсорбированную на поверхности. Тогда

$$\frac{1}{a_{-1}} = \frac{1}{a_{-3}} = 0,$$

и удельная скорость станет равной

$$\mathcal{V} = a_{-2} \frac{P_1 K_0 - P_2}{P_2 + P_1 \bar{K}_1 K_3 + K_3}. \quad (8.5)$$

Если опять-таки давление паров воды  $P_2$  поддерживается близким к нулю, то удельная скорость оказывается гомографической функцией давления водорода  $P_1$ . Кривая  $\mathcal{V} = f(P_1)$  имеет две асимптоты:

$$P_1 = -\frac{1}{\bar{K}_1} \quad \text{и} \quad \mathcal{V} = a_2.$$

Скорость равна нулю при  $P_1 = 0$  и стремится к  $a_2$  при очень больших  $P_1$ .

При фиксированном давлении  $P_1$  скорость также является гомографической функцией давления  $P_2$ , но с другими асимптотами:

$$P_2 = -(P_1 \bar{K}_1 K_3 + K_3) \quad \text{и} \quad \mathcal{V} = -a_{-2}.$$

Кривая ограничена в точках  $\left(0, \frac{a_2 P_1 \bar{K}_1}{P_1 \bar{K}_1 + 1}\right)$  и  $(a_2 P_1 \bar{K}_1 K_3, 0)$ .

3. Если лимитирует десорбция паров воды, то

$$\frac{1}{a_{-1}} = \frac{1}{a_{-2}} = 0$$

и

$$\mathcal{V} = a_{-3} \frac{P_1 K_0 - P_2}{P_1 \bar{K}_1 (1 + K_2) + 1}. \quad (8.6)$$

При очень низких давлениях паров воды  $P_2$  скорость выражается гомографической функцией давления водорода  $P_1$ . Кривая имеет две асимптоты:

$$P_1 = -\frac{1}{\bar{K}_1 (1 + K_2)} \quad \text{и} \quad \mathcal{V} = \frac{a_3 K_2}{1 + K_2}.$$

Скорость изменяется от нуля до своего асимптотического значения при возрастании  $P_1$ .

При фиксированном давлении  $P_1$  скорость будет изменяться линейно с ростом  $P_2$  вплоть до равновесия ( $P_2 = P_1 K_0$ ).

Кроме рассмотренных «чистых» систем, может оказаться, что скорость лимитируется комбинацией каких-либо двух или трех стадий. Это привело бы дополнительно еще к трем типам зависимостей от давления соответственно тому, какая из трех стадий принимается за равновесную.

Учитывая общее выражение (7.46), можно насчитать, таким образом, семь различных случаев для последовательности из трех стадий. К наиболее простым, естественно, относятся те из них, в которых определяющей является лишь одна стадия.

Кроме того, некоторые из рассмотренных стадий в действительности не являются элементарными и в свою очередь также могут быть подразделены на несколько новых стадий. Однако сложность получаемых зависимостей возрастает по мере совершенствования молекулярных моделей с целью учета всех активированных процессов, реально протекающих в реагирующей системе. Экспериментально обычно бывает очень трудно выявить все возможные ситуации. Тем не менее даже формальное или частичное соответствие между теоретическими предсказаниями и экспериментально найденными зависимостями оказывается весьма полезным при обсуждении механизма реакции.

Теми же способами можно получить зависимости от давления удельных скоростей многих других реакций, в которых не наблюдается образование защитного слоя продукта реакции. Например,

Барре и Делафосс [1] применили метод анализа, предложенный Барре для восстановления окислов металлов [2], к процессу образования сульфида меди при воздействии сероводорода на хлорид меди при постоянном удалении хлористого водорода.

## 2. ОБРАЗОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО СЛОЯ. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

В системах уравнений, относящихся к четырем типам разупорядоченности решетки (табл. 7.5—7.8), величины  $\theta_a$  и  $C_e$  определяются выражениями, не содержащими  $v$ . Кроме того, матричный расчет уравнения импеданса на основе системы уравнений (3'), (4) и (6') позволяет найти не только величину  $1/v$ , но и отношения  $C_0/v$  и  $C_n/v$ . В итоге расчет скорости сводится к решению системы из четырех уравнений в случае межузельных катионов и катионных вакансий или системы из двух уравнений в случае анионных вакансий и межузельных анионов (табл. 7.9—7.12). Ниже мы попытаемся извлечь из этих систем уравнений информацию о влиянии давления в «чистых» системах, когда одна из стадий является определяющей, а все остальные предполагаются равновесными.

### А. Пример расчета зависимости скорости от давления для случая, когда защитный слой — полупроводник $n$ -типа

#### а. Разупорядоченность в форме межузельных катионов

**Определяющая стадия — адсорбция и десорбция газа.** Все другие стадии предполагаются квазиравновесными. В уравнении (3', 4, 6') табл. 7.9 константы  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $a_4$ ,  $a_{-5}$  и  $a_{-6}$  нужно принять равными бесконечности. Чтобы импеданс скорости  $v$  оставался при этом конечным и равным импедансу полной скорости реакции, множитель перед скобками должен быть бесконечным, т. е.

$$\frac{\theta_a}{1 - \theta_a} \frac{C_M - C_{1-1}}{C_{1-1}} = \frac{1}{K_2 K_3 K_5 K_6}. \quad (8.7)$$

Кроме того, из уравнений (7) и (8) той же таблицы следует

$$C_{1-1} = C_{1-(j+1)} \quad (8.8)$$

и

$$C_{1-(j+1)} = \frac{C_M}{1 + K_8}. \quad (8.9)$$

Подстановка последнего значения в уравнение (8.7) дает

$$\frac{\theta_a}{1 - \theta_a} = \frac{1}{K_2 K_3 K_5 K_6 K_8}. \quad (8.10)$$

Объединяя уравнение (8.10) с уравнением (1) табл. 7.9, получим

$$v = \frac{a_1 K_2 K_3 K_5 K_6 K_8}{1 + K_2 K_3 K_5 K_6 K_8} \left( P - \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_5 K_6 K_8} \right). \quad (8.11)$$

Если положить

$$P^e = \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_5 K_6 K_8}, \quad (8.12)$$

где  $P^e$  — равновесное давление в системе, то можно видеть, что в условиях, когда определяющей является стадия адсорбции (и только она), полная скорость реакции пропорциональна отклонению системы от равновесия:  $P - P^e$ . В некоторых случаях скорость может оказаться линейной функцией  $P^{1/2}$ , если кислород адсорбируется в диссоциированной форме.

Определяющая стадия — одна из стадий (2), (3), (4), (5) или (6), входящих в уравнение (3', 4, 6'). Будем считать теперь квазиравновесной стадию адсорбции, что позволяет сразу записать

$$\theta_a = \frac{K_1 P}{K_1 P + 1} \quad \text{и} \quad 1 - \theta_a = \frac{1}{K_1 P + 1}. \quad (8.13)$$

Тогда множитель перед скобками в уравнении (3', 4, 6') примет вид

$$\frac{P}{K_5 K_6 K_8 (P - P^e)}. \quad (8.14)$$

Если определяющей является стадия (2) — перенос электрона в реакции на внешней поверхности раздела, — то все члены в скобках, кроме первого, равны нулю, и скорость выражается в виде гомографической функции давления:

$$v = \frac{a_2 K_1 K_5 K_6 K_8 (P - P^e)}{K_1 P + 1}. \quad (8.15)$$

Если стадия (3) — перенос иона в реакции на внешней поверхности раздела — определяет скорость процесса, то выражение для скорости в зависимости от давления имеет в точности тот же вид (8.15) при условии замены  $a_2$  на  $K_2 a_3$ .

Если скорость лимитируется диффузией в слое твердого продукта [стадия (4)], то она выражается другой гомографической функцией давления:

$$v = \frac{a_4 K_5 K_6 K_8 (P - P^e)}{P}. \quad (8.16)$$

Если определяющими являются стадии (5) и (6), то изменяется лишь коэффициент при  $(P - P^e)/P$  в выражении (8.16):

стадия (5) — перенос электрона в реакции на внутренней поверхности раздела:

$$v = \frac{a_{-5} C_M K_5 K_8 (P - P^e)}{(1 + K_8) P}; \quad (8.17)$$

стадия (6) — перенос иона:

$$v = \frac{a_{-6} C_M K_5 K_6 K_8 (P - P^e)}{(1 + K_8) P}. \quad (8.18)$$

**Определяющая стадия — диффузия вакансий в металле.** Стадия адсорбции, все стадии, входящие в уравнение (3', 4, 6'), а также стадия поглощения вакансий в металле предполагаются квазиравновесными.

Из выражений (8.7), (8.12) и (8.13) получим

$$\frac{P (C_M - C_{1-1})}{C_{1-1}} = K_8 P^e. \quad (8.19)$$

С учетом выражения (8.9) уравнение (7) табл. 7.9 можно записать в виде

$$v = a_7 \left( C_{1-1} - \frac{C_M}{1 + K_8} \right). \quad (8.20)$$

Исключая  $C_{1-1}$  из этих двух выражений, снова получим гомографический закон, по форме напоминающий уравнение (8.15):

$$v = \frac{a_7 K_8 C_M}{1 + K_8} \frac{(P - P^e)}{P + K_8 P^e}. \quad (8.21)$$

**Определяющая стадия — поглощение вакансий на внешней поверхности металла.** Поскольку теперь стадия (7) квазиравновесна,

$$C_{1-1} = C_{1-(j+1)}.$$

Расчет скорости сводится к решению системы двух уравнений, из которых первое — уравнение (8.19) с  $C_{1-1}$  вместо  $C_{1-(j+1)}$ , а второе — уравнение (8) табл. 7.9. Исключая из системы  $C_{1-(j+1)}$ , получим

$$v = a_8 C_M \frac{P - P^e}{P + K_8 P^e}, \quad (8.22)$$

т. е. гомографическую зависимость, сходную с предыдущим случаем.

Все полученные в этом разделе результаты сгруппированы в табл. 8.1.



Таблица 8.1

Выражения для скорости реакции в зависимости от давления для полупроводника MG  $n$ -типа с межузельными катионами при наличии одной-единственной определяющей стадии

Определяющая стадия	Тип зависимости	Аналитическая форма	$P \gg P^e$
1. Адсорбция	Линейная	$\mathcal{C}_1 (P - P^e)$	$\sim P$
2. Перенос электрона на внешней поверхности раздела	Гомографическая	$\mathcal{C}_2 \frac{P - P^e}{K_1 P + 1}$	
3. Перенос иона на внешней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_3 \frac{P - P^e}{K_1 P + 1}$	
4. Диффузия в MG	«	$\mathcal{C}_4 \frac{P - P^e}{P}$	$\simeq \mathcal{C}_4$
5. Перенос электрона на внутренней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_5 \frac{P - P^e}{P}$	$\simeq \mathcal{C}_5$
6. Перенос иона на внутренней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_6 \frac{P - P^e}{P}$	$\simeq \mathcal{C}_6$
7. Диффузия вакансий в металле	«	$\mathcal{C}_7 \frac{P - P^e}{P + K_8 P^e}$	
8. Поглощение вакансий на внешней поверхности металла	«	$\mathcal{C}_8 \frac{P - P^e}{P + K_8 P^e}$	

Значения констант:

$$P^e = \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_5 K_6 K_8}$$

$$\mathcal{C}_1 = \frac{a_1 K_2 K_3 K_5 K_6 K_8}{1 + K_2 K_3 K_5 K_6 K_8} = \frac{a_1}{K_1 P^e + 1},$$

$$\mathcal{C}_5 = a_5 C_M \frac{K_8}{1 + K_8}$$

$$\mathcal{C}_2 = a_2 K_1 K_6 K_8 = \frac{a_2}{K_2 K_3 P^e},$$

$$\mathcal{C}_6 = a_6 K_5 \frac{C_M K_8}{1 + K_8}$$

$$\mathcal{C}_3 = a_3 K_1 K_2 K_5 K_6 K_8 = \frac{a_3}{K_3 P^e},$$

$$\mathcal{C}_7 = a_7 \frac{C_M K_8}{1 + K_8}$$

$$\mathcal{C}_4 = a_4 K_5 K_6 K_8 = \frac{a_4}{K_1 K_2 K_3 P^e},$$

$$\mathcal{C}_8 = a_8 C_M$$

$$(K_4 = K_7 = 1)$$

### б. Другие типы разупорядоченности

Аналогичный способ расчета позволяет получить выражения для скорости как функции давления для полупроводника MG  $n$ -типа с анионными вакансиями и для полупроводников  $p$ -типа с межузельными анионами или с катионными вакансиями. Зависимости, соответствующие всем этим различным случаям, представлены в табл. 8.2—8.4.

Отметим, что при  $P^e \ll P$  скорость практически не зависит от давления, если функция  $v = f(P)$  имеет вид  $\mathcal{C}(P - P^e)/P$ , тогда как для зависимости вида  $\mathcal{C}(P - P^e)$  она изменяется пропорционально давлению.

Характер воздействия внешнего давления на скорость реакции, и это необходимо подчеркнуть, зависит от типа проводимости ( $n$  или  $p$ ) фазы полупроводникового окисла MG [15, 16]. Очень важно также заметить, что выражения для скорости как функции давления имеют относительно простую форму лишь потому, что расчеты основаны на адсорбционной модели Ленгмюра и рассматривалась простейшая реакция одновалентного металла с одноатомным и одновалентным газом.

Если сохранить предположение о ленгмюровской адсорбции, но снять ограничения на число атомов в молекуле газа и их валентность, а также на валентность металла, то вместо  $P$  в различные выражения в табл. 8.1—8.4 войдет величина  $P^{1/n}$ .

В тех случаях, когда определяющей является либо одна из стадий (1, 2, 3) реакции на внешней поверхности раздела, либо диффузия вакансий в металле (7), либо, наконец, их аннигиляция на внешней поверхности металла (8), показатель степени  $1/n$  будет определяться диссоциацией молекул газа при адсорбции.

Если процесс роста слоя MG определяется диффузией в нем самом (4) или одной из стадий (5, 6), локализованных на внутренней поверхности раздела, то показатель степени при давлении  $P$  будет тем же самым, что и в выражении для равновесной концентрации дефектов (предположительно нейтральных) при данных  $P$  и  $T$  (гл. 7, стр. 313). Значение  $1/n$  сильно зависит от валентности элемента металла и неметалла, от числа атомов в молекуле газа и, следовательно, от зарядовых чисел и стехиометрических коэффициентов.

С учетом рассмотрения, проведенного на стр. 328 (гл. 7), согласно которому среднее значение  $\bar{B}$  коэффициента диффузии дефектов (а значит, и  $a_4$ ) не зависит от давления, можно заметить, что, если процесс лимитируется диффузией, зависимость скорости от давления будет определяться членом  $C_n$  для полупроводников  $n$ -типа и членом  $C_0$  для полупроводников  $p$ -типа. Во всех случаях эти члены выражают концентрацию диффундирующих нейтральных дефектов в непосредственной близости от внешней поверхно-

Таблица 8.2

Выражения для скорости в зависимости от давления для полупроводника МГ л-типа с анионными вакансиями при наличии одной-единственной определяющей стадии

Определяющая стадия	Тип зависимости	Аналитическая форма	$P \gg P^e$
1. Адсорбция	Линейная	$\mathcal{C}_1 (P - P^e)$	$\sim P$
2. Перенос электрона на внешней поверхности раздела	Гомографическая	$\mathcal{C}_2 \frac{P - P^e}{K_1 P + 1}$	
3. Перенос иона на внешней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_3 \frac{P - P^e}{K_1 P + 1}$	
4. Диффузия в МГ	«	$\mathcal{C}_4 \frac{P - P^e}{P}$	$\approx \mathcal{C}_4$
5. Перенос электрона на внутренней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_5 \frac{P - P^e}{P}$	$\approx \mathcal{C}_5$
6. Перенос иона на внутренней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_6 \frac{P - P^e}{P}$	$\approx \mathcal{C}_6$

Значения констант:

$$P^e = \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_5 K_6 C_{m-1}^*}$$

$$\mathcal{C}_1 = \frac{a_1}{K_1 P^e + 1},$$

$$\mathcal{C}_4 = \frac{a_4}{K_1 K_2 K_3 P^e}$$

$$\mathcal{C}_2 = \frac{a_2}{K_2 K_3 P^e},$$

$$\mathcal{C}_5 = a_5 C_{m-1}^*$$

$$\mathcal{C}_3 = \frac{a_3}{K_3 P^e},$$

$$\mathcal{C}_6 = a_6 K_5 C_{m-1}^*$$

Таблица 8.3

**Выражения для скорости в зависимости от давления для полупроводника МГ р-типа с катионными вакансиями при наличии одной-единственной определяющей стадии**

Определяющая стадия	Тип зависимости	Аналитическая форма	$P \gg P^e$
1. Адсорбция	Линейная	$\mathcal{C}_1 (P - P^e)$	$\sim P$
2. Перенос электрона на внешней поверхности раздела	Гомографическая	$\mathcal{C}_2 \frac{P - P^e}{K_1 P + 1}$	
3. Перенос иона на внешней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_3 \frac{P - P^e}{K_1 P + 1}$	
4. Диффузия в МГ	Линейная	$\mathcal{C}_4 (P - P^e)$	$\sim P$
5. Перенос электрона на внутренней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_5 (P - P^e)$	$\sim P$
6. Перенос иона на внутренней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_6 (P - P^e)$	$\sim P$
7. Диффузия вакансий в металле	Гомографическая	$\mathcal{C}_7 \frac{P - P^e}{P + K_8 P^e}$	
8. Поглощение вакансий на внешней поверхности металла	«	$\mathcal{C}_8 \frac{P - P^e}{P + K_8 P^e}$	

Значения констант:

$$P^e = \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_5 K_6 K_8}$$

$$\mathcal{C}_1 = \frac{a_1}{K_1 P^e + 1},$$

$$\mathcal{C}_5 = a_5 K_1 K_2 K_3 K_8 C_M = \frac{a_5 C_M}{K_5 K_6 P^e}$$

$$\mathcal{C}_2 = a_2 K_1,$$

$$\mathcal{C}_6 = a_6 K_1 K_2 K_3 K_5 K_8 C_M = \frac{a_6 C_M}{K_6 P^e}$$

$$\mathcal{C}_3 = a_3 K_1 K_2,$$

$$\mathcal{C}_7 = a_7 \frac{C_M K_8}{1 + K_8}$$

$$\mathcal{C}_4 = a_4 K_1 K_2 K_3,$$

$$\mathcal{C}_8 = a_8 C_M$$

Таблица 8.4

**Выражения для скорости в зависимости от давления для полупроводника МГ р-типа с межузельными анионами при наличии одной-единственной определяющей стадии**

Определяющая стадия	Тип зависимости	Аналитическая форма	$P > P^e$
1. Адсорбция	Линейная	$\mathcal{C}_1 (P - P^e)$	$\sim P$
2. Перенос электрона на внешней поверхности раздела	Гомографическая	$\mathcal{C}_2 \frac{P - P^e}{K_1 P + 1}$	
3. Перенос иона на внешней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_3 \frac{P - P^e}{K_1 P + 1}$	
4. Диффузия в МГ	Линейная	$\mathcal{C}_4 (P - P^e)$	$\sim P$
5. Перенос электрона на внутренней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_5 (P - P^e)$	$\sim P$
6. Перенос иона на внутренней поверхности раздела	«	$\mathcal{C}_6 (P - P^e)$	$\sim P$

Значения констант:

$$P^e = \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_5 K_6}$$

$$\mathcal{C}_1 = \frac{a_1}{K_1 P^e + 1}, \quad \mathcal{C}_4 = a_4 K_1 K_2 K_3$$

$$\mathcal{C}_2 = a_2 K_1, \quad \mathcal{C}_5 = a_5 K_1 K_2 K_3 = \frac{a_5}{K_5 K_6 P^e}$$

$$\mathcal{C}_3 = a_3 K_1 K_2, \quad \mathcal{C}_6 = a_6 K_1 K_2 K_3 K_5 = \frac{a_6}{K_6 P^e}$$

сти раздела при стехиометрическом составе фазы МГ и в состоянии равновесия с газом.

### **Б. Попытка интерпретации экспериментальной энергии активации в различных предельных случаях разупорядочения**

Если обратиться к табл. 8.1—8.4, то можно констатировать, что в каждом предельном случае разупорядочения большая часть констант  $\mathcal{C}$ , входящих в выражения для скорости, представляет собой произведение константы скорости реакции слева направо определяющей стадии и констант равновесия (или обратных им величин) всех других стадий. Эти константы равновесия, естественно, являются функциями температуры, так же как и равновесное давление, равное произведению обратных величин констант равнове-

сия всех стадий. Поэтому удобно включить  $P^e$  в выражения для констант  $\mathcal{E}$ . Для некоторых из них знаменатель имеет вид  $KP^e + 1$  или  $K + 1$ . Например, в табл. 8.1

$$\mathcal{E}_1 = K_1 P^e + 1, \quad \mathcal{E}_5 = a_5 C_M K_8 / (1 + K_8).$$

Очевидно, получить произведение констант равновесия или их обратных величин можно лишь в том случае, если пренебречь единицей по сравнению с  $K_1 P^e$  или  $K_8$ . Это возможно для активных металлов, которые очень легко окисляются и имеют низкое значение  $P^e$ .

В то же время в другом сомножителе, зависящем от  $P$ , часто значением  $P^e$  можно пренебречь по сравнению с  $P$ . Если, кроме того, можно пренебречь единицей по отношению к  $K_1 P$  или  $K_8 P^e$  по отношению к  $P$ , то все выражения для скорости сведутся к произведению или отношению констант, зависящих экспоненциально от температуры.

Таким образом, если сделанные допущения оказываются приемлемыми, то полная скорость реакции выражается произведением предэкспоненциального множителя, не зависящего от температуры, и фактора  $\exp(-E/RT)$ , соответствующего уравнению Аррениуса, где  $E$  — алгебраическая сумма энтальпий реакций некоторых элементарных стадий, предполагаемых квазиравновесными, — представляет собой экспериментально наблюдаемую величину энергии активации.

В рамках рассмотренных допущений получены выражения для экспериментально наблюдаемых энергий активации, собранные в табл. 8.5—8.8. При этом предполагается, что эксперимент действительно дает аррениусовскую зависимость. Напомним, что для этого необходимо, во-первых, чтобы кривые «степень превращения — время» переходили друг в друга при аффинном преобразовании, и, во-вторых, чтобы логарифм аффинного отношения изменялся линейно в зависимости от разности обратных температур, соответствующих различным кривым изотермического превращения, из которых одна взята за исходную [соотношение (4.13)].

Как видно из табл. 8.5—8.8, структура выражений для энергии активации суммарной реакции, при условии что только одна стадия является определяющей, в значительной мере зависит от типа проводимости ( $n$  или  $p$ ) фазы полупроводника МГ. Выражения имеют практически одинаковый вид для полупроводников с межузельными катионами и анионными вакансиями, с одной стороны, и для полупроводников с межузельными анионами и катионными вакансиями [17] — с другой. Однако энергия активации суммарной реакции равна энергии активации определяющей стадии только в том случае, если эта стадия — начальная или конечная в последовательности, т. е. либо адсорбция, либо аннигиляция вакансий (стадии 1 и 8 соответственно).

Таблица 8.5

Выражения для энергии активации при наличии одной-единственной определяющей стадии ( $P^e \ll P$ ). Случай полупроводника МГ  $n$ -типа с межузельными катионами.  $\Delta H_1 = \Delta H_5 + \Delta H_6 + \Delta H_8$  — стандартная энтальпия реакции на внутренней поверхности раздела (стадии 5—8)

Определяющая стадия	Приближение	Приближенное выражение для скорости	Приближенное выражение для энергии активации
1. Адсорбция	$K_1 P^e \ll 1$	$v = a_1 P$	$E = E_1$
2. Перенос электрона на внешней поверхности раздела	(а) $K_1 P \gg 1$	$v = \frac{a_2}{K_1 K_2 K_3 P^e}$	$E = E_2 + \Delta H_1$
	(б) $K_1 P \ll 1$	$v = \frac{a_2 P}{K_2 K_3 P^e}$	$E = E_2 + \Delta H_1 + \Delta H_1$
3. Перенос иона на внешней поверхности раздела	(а) $K_1 P \gg 1$	$v = \frac{a_3}{K_1 K_3 P^e}$	$E = E_3 + \Delta H_1 + \Delta H_2$
	(б) $K_1 P \ll 1$	$v = \frac{a_3 P}{K_3 P^e}$	$E = E_3 + \Delta H_1 + \Delta H_1 + \Delta H_1 + \Delta H_2$
4. Диффузия в МГ		$v = \frac{a_4}{K_1 K_2 K_3 P^e}$	$E = E_4 + \Delta H_1$
5. Перенос электрона на внутренней поверхности раздела	(а) $K_8 \gg 1$	$v = a_5 C_M$	$E = E_5$
	(б) $K_8 \ll 1$	$v = a_5 C_M K_8$	$E = E_5 + \Delta H_8$
6. Перенос иона на внутренней поверхности раздела	(а) $K_8 \gg 1$	$v = a_6 K_5 C_M$	$E = E_6 + \Delta H_5$
	(б) $K_8 \ll 1$	$v = a_6 K_5 K_8 C_M$	$E = E_6 + \Delta H_5 + \Delta H_8$
7. Диффузия вакансий в металле	(а) $K_8 \gg 1$	$v = a_7 C_M$	$E = E_7$
	(б) $K_8 \ll 1$	$v = a_7 C_M K_8$	$E = E_7 + \Delta H_8$
8. Поглощение вакансий на внешней поверхности металла	$K_8 P^e \ll P$	$v = a_8 C_M$	$E = E_8$

Таблица 8.6

Выражения для энергии активации при наличии одной-единственной определяющей стадии. Случай полупроводника MG  $n$ -типа с анионными вакансиями.  $\Delta H_1 = \Delta H_5 + \Delta H_6$  — стандартная энтальпия реакции на внутренней поверхности раздела (стадии 5 и 6)

Определяющая стадия	Приближение	Приближенное выражение для скорости	Приближенное выражение для энергии активации
1. Адсорбция	$K_1 P^e \ll 1$	$v = a_1 P$	$E = E_1$
2. Перенос электрона на внешней поверхности раздела	(а) $K_1 P \gg 1$	$v = \frac{a_2}{K_1 K_2 K_3 P^e}$	$E = E_2 + \Delta H_1$
	(б) $K_1 P \ll 1$	$v = \frac{a_2 P}{K_2 K_3 P^e}$	$E = E_2 + \Delta H_1 + \Delta H_1$
3. Перенос иона на внешней поверхности раздела	(а) $K_1 P \gg 1$	$v = \frac{a_3}{K_1 K_3 P^e}$	$E = E_3 + \Delta H_1 + \Delta H_2$
	(б) $K_1 P \ll 1$	$v = \frac{a_3 P}{K_3 P^e}$	$E = E_3 + \Delta H_1 + \Delta H_1 + \Delta H_2$
4. Диффузия в MG		$v = \frac{a_4}{K_1 K_2 K_3 P^e}$	$E = E_4 + \Delta H_1$
5. Перенос электрона на внутренней поверхности раздела	$e^{-\Delta G_f^0/RT} \ll 1$ $\Delta G_f^0$ — свободная энергия образования вакансий в металле	$v = a_5 C_M \times (1 - e^{-\Delta G_f^0/RT})$	$E \simeq E_5$
6. Перенос иона на внутренней поверхности раздела	«	$v = a_6 K_5 \times (1 - e^{-\Delta G_f^0/RT})$	$E \simeq E_6 + \Delta H_5$



Таблица 8.7

Выражения для энергии активации при наличии одной-единственной определяющей стадии ( $P^e \ll P$ ). Случай полупроводника МГ р-типа с катионными вакансиями.  $\Delta H_e = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$  — стандартная энтальпия реакции на внешней поверхности раздела (стадии 1—3)

Определяющая стадия	Приближение	Приближенное выражение для скорости	Приближенное выражение для энергии активации
1. Адсорбция	$K_1 P^e \ll 1$	$v = a_1 P$	$E = E_1$
2. Перенос электрона на внешней поверхности раздела	(а) $K_1 P \gg 1$ (б) $K_1 P \ll 1$	$v = a_2$ $v = a_2 K_1 P$	$E = E_2$ $E = E_2 + \Delta H_1$
3. Перенос иона на внешней поверхности раздела	(а) $K_1 P \gg 1$ (б) $K_1 P \ll 1$	$v = a_3 K_2$ $v = a_3 K_1 K_2 P$	$E = E_3 + \Delta H_2$ $E = E_3 + \Delta H_1 + \Delta H_2$
4. Диффузия в МГ		$v = a_4 K_1 K_2 K_3 P$	$E = E_4 + \Delta H_e$
5. Перенос электрона на внутренней поверхности раздела		$v = a_5 K_1 K_2 \times$ $\times K_3 K_8 C_M P$	$E = E_5 + \Delta H_e + \Delta H_8$
6. Перенос иона на внутренней поверхности раздела		$v = a_6 K_1 K_2 K_3 \times$ $\times K_5 K_8 C_M P$	$E = E_6 + \Delta H_2 +$ $+ \Delta H_5 + \Delta H_8 =$ $= E_6 - (\Delta H_8 - \Delta H)$
7. Диффузия вакансий в металле	$K_8 P^e \ll P$ (а) $K_8 \gg 1$ (б) $K_8 \ll 1$	$v = a_7 C_M$ $v = a_7 K_8 C_M$	$E = E_7$ $E = E_7 + \Delta H_8$
8. Поглощение вакансий на внешней поверхности металла	$K_8 P^e \ll P$	$v = a_8 C_M$	$E = E_8$

Таблица 8.8

Выражения для энергии активации при наличии одной-единственной определяющей стадии ( $P^e \ll P$ ). Случай полупроводника МГ  $p$ -типа с межузельными анионами.  $\Delta H$  — стандартная энтальпия суммарной реакции.  $\Delta H_e = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$  — стандартная энтальпия реакции на внешней поверхности раздела (стадии 1—3)

Определяющая стадия	Приближение	Приближенное выражение для скорости	Приближенное выражение для энергии активации
1. Адсорбция	$K_1 P^e \ll 1$	$v = a_1 P$	$E = E_1$
2. Перенос электрона на внешней поверхности раздела	(а) $K_1 P \gg 1$ (б) $K_1 P \ll 1$	$v = a_2$ $v = a_2 K_1 P$	$E = E_2$ $E = E_2 + \Delta H_1$
3. Перенос иона на внешней поверхности раздела	(а) $K_1 P \gg 1$ (б) $K_1 P \ll 1$	$v = a_3 K_2$ $v = a_3 K_1 K_2 P$	$E = E_3 + \Delta H_2$ $E = E_3 + \Delta H_1 + \Delta H_2$
4. Диффузия в МГ		$v = a_4 K_1 K_2 K_3 P$	$E = E_4 + \Delta H_e$
5. Перенос электрона на внутренней поверхности раздела		$v = a_5 K_1 K_2 K_3 P$	$E = E_5 + \Delta H_e$
6. Перенос иона на внутренней поверхности раздела		$v = a_6 K_1 K_2 K_3 \times$ $\times K_5 P$	$E = E_6 + \Delta H_e +$ $+ \Delta H_5 =$ $= E_6 - (\Delta H - \Delta H_6)$

Если фаза, образующая защитный слой, является полупроводником  $n$ -типа (табл. 8.5 и 8.6) и если определяющая стадия — диффузия нейтральных дефектов в объеме этой фазы, то энергия активации суммарной реакции  $E$  будет алгебраической суммой энергии активации диффузии  $E_4$ , отличающейся лишь на величину порядка  $RT$  от энтальпии миграции  $\Delta H_m^*$ , энтальпии образования дефектов  $\Delta H_f$  и стандартной энтальпии реакции на внутренней поверхности раздела  $\Delta H_1$ , включающей стадию аннигиляции вакансий в металле (среднее значение коэффициента  $B$ , согласно рассмотрению, проведенному на стр. 328, практически не зависит от энтальпии формирования дефектов  $\Delta H_f$ ).

Величина  $\Delta H_1$  добавляется также к энергиям активации стадий электронного и ионного переноса на внешней поверхности раздела, в которые, кроме того, входят энтальпии  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$ .

Когда фаза, образующая защитный слой, обладает проводимостью  $p$ -типа (табл. 8.7 и 8.8), причем лимитирует диффузия

в слое твердого продукта, энергия активации суммарной реакции  $E$  будет суммой энергии активации диффузии  $E_4$ , уменьшенной, как и в предыдущем случае, до  $\Delta H_m^\ddagger$  — энтальпии миграции, и стандартной энтальпии реакции на внешней поверхности раздела  $\Delta H_e$ .

Величина  $\Delta H_e$  добавляется также к энергиям активации стадий электронного и ионного переноса на внутренней поверхности раздела, в которые входят еще энтальпии  $\Delta H_5$  и  $\Delta H_8$ .

Другими словами, экспериментально определяемая энергия активации  $E$  суммарной реакции, лимитируемой диффузией в фазе  $MG$ , является суммой энтальпии миграции дефектов  $\Delta H_m^\ddagger$  и полной энтальпии реакции, локализованной на той поверхности раздела, на которой образуются диффундирующие частицы.

Какими могут быть величины и знаки энтальпий  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_6$ ? Подобно тому как это было сделано при анализе влияния давления газа (стр. 357), можно обратиться к определению энергии активации самодиффузии в нестехиометрической ионной твердой фазе, находящейся в равновесии с газом.

Рассмотрим сначала случай полупроводника  $p$ -типа с катионными вакансиями или межузельными анионами. Концентрацию дефектов найдем, применяя закон действующих масс к реакции, представляющей собой сумму трех стадий, локализованных на внешней поверхности раздела (1, 2, 3) и рассмотренных выше.

Однако при решении уравнений этих кинетических стадий расчет в конечном счете будет тем же самым, что и при определении концентрации  $C_0$  диффундирующих частиц в непосредственной близости от внешней поверхности раздела, когда все процессы на этой поверхности рассматриваются как квазиравновесные:

$$[\text{нейтральные дефекты}] = C_0 = K_e P.$$

Поэтому можно отождествить  $\Delta H_e$  с  $\Delta H_f$ .

Рассмотрим теперь другой вариант, когда дефекты образуются на внутренней поверхности раздела (межузельные катионы или анионные вакансии). Если реакцию на внутренней границе раздела можно принять за равновесную, то расчет  $C_0$  осуществляется мгновенно:

$$C_0 = K_1.$$

Но система, к которой должен относиться этот расчет, не может быть ни  $MG/G$ , ни  $MG/M$  (пар), которые используют для определения энергии активации самодиффузии в полупроводниках  $n$ -типа. Это должна быть система  $MG/M$  (металл), и полное уравнение реакции на внутренней границе раздела (в которую для упрощения включены стадии образования и аннигиляции вакансий в металле) отражает процесс формирования дефектов в фазе  $MG$  на контакте с металлом в твердой фазе. Поэтому необходимо припи-

сать величине  $\Delta H_f$ , отдельное обозначение, соответствующее рассматриваемому случаю:

$$\Delta H_f = \Delta H_i.$$

Образование вакансий — процесс, как правило, эндотермический, хотя иногда он может быть и экзотермическим (FeO). Нельзя

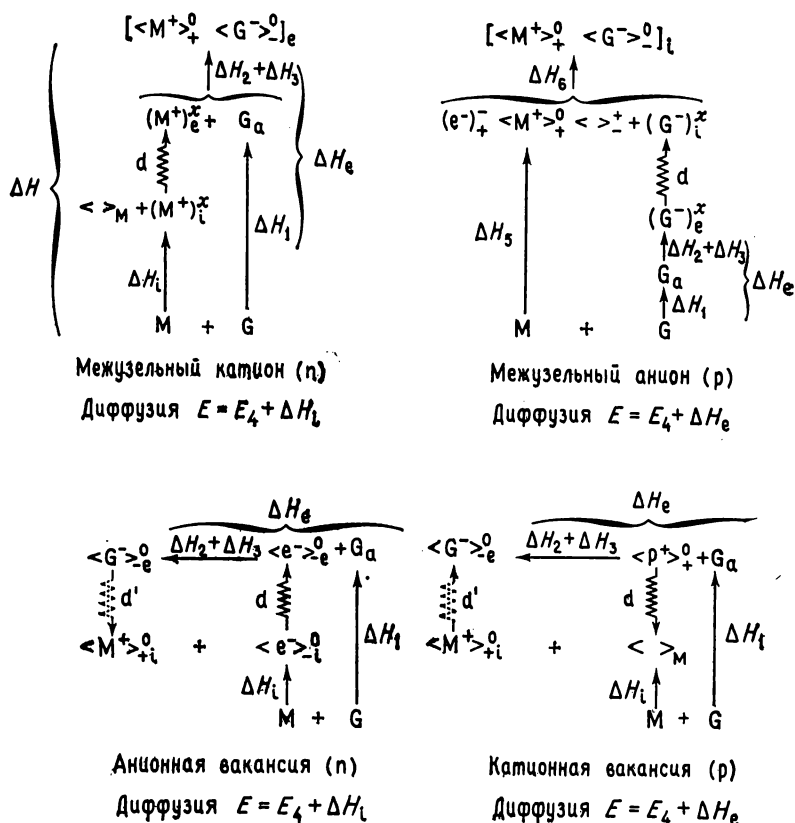


Рис. 96.

предсказать априори, будет ли величина  $E = \Delta H_m^* + \Delta H_f$  отрицательной, если  $|\Delta H_f| > \Delta H_m^*$ . Это ведет к проблеме определения величины и знака термических эффектов стадий, локализованных различным способом в системе, общим результатом которых является выделение тепла, характеризующее суммарную реакцию, обычно экзотермическую.

Если принять в качестве конечного состояния пару катион — анион в узлах решетки, принадлежащих строящейся атомной плоскости, то весь путь от начального состояния  $M + G$  до конечного можно изобразить схематически, как на рис. 96.

Поскольку один из компонентов твердого продукта полностью образован за счет диффузии дефектов через слой фазы  $MG$ , очевидно, все эти дефекты должны (в стационарном состоянии) непрерывно поглощаться, чтобы состав образующейся твердой фазы не сильно отличался от стехиометрического. Поэтому в каждом случае энтальпия суммарной реакции представляет собой алгебраическую сумму энтальпии формирования дефектов на поверхности раздела (обычно это эндотермический процесс) и энтальпии реакции аннигиляции дефектов на другой поверхности раздела, которая предполагается экзотермической. Но химические системы, в которых образуются и поглощаются дефекты, различны [17].

В рамках сделанного выше предположения  $\Delta H_f > 0$ , при условии что суммарная реакция экзотермична ( $\Delta H < 0$ ), реакция аннигиляции вакансий должна быть более экзотермичной, чем суммарная реакция. Ее энтальпия будет равна  $\Delta H_a = -(|\Delta H| + |\Delta H_f|)$ . Локализация стадий на различных поверхностях раздела влечет за собой локализацию тепловых эффектов, так что к миграции дефектов прибавляется еще и процесс переноса тепла через защитный слой.

## **В. Обсуждение пределов применимости упрощающих предположений**

Лишь тогда можно надеяться на получение экспериментальных зависимостей, предсказанных теорией, когда положенные в основу их вывода упрощающие предположения не слишком отличаются от действительности. Напомним основные из них:

1. Существование лишь одного типа дефектов.
2. Обратимость стадий.
3. Наличие единственной определяющей стадии.
4. Активированная адсорбция, подчиняющаяся уравнению изотермы Ленгмюра для мономолекулярного газа.
5. Перенос электрона через поверхности раздела происходит много быстрее, чем перенос иона; нейтральность диффундирующих частиц.
6. Отсутствие отслаивания на границе металл/ $MG$ .
7. Поглощение вакансий на внешней поверхности металла и отсутствие растворимости неметаллического компонента в фазе  $MG$  и в металле.

Обсудим справедливость каждого из сделанных предположений в отдельности.

1. Тип дефектов, обеспечивающий проводимость  $n$ - или  $p$ -типа в защитном слое, обычно преобладает над всеми другими, но очень редко встречается в чистом виде. Поэтому не исключено одновременное участие катионов и анионов в переносе вещества.

2. Обратимость стадий была принята априори, без каких-либо экспериментальных доказательств. Может оказаться, что эта гипотеза не выполнима в некоторых случаях для отдельных стадий. Тогда необходимо заменить понятие определяющей стадии понятием активных центров, ограничивающих скорость реакции. Результаты, получаемые при упрощенном кинетическом описании, будут мало отличаться от тех, которые найдены выше в предположении обратимости всех стадий (см. книгу [3], стр. 99).

3. Предполагая, что определяющей является только одна стадия, мы сразу же ограничиваем себя частным случаем, по-видимому маловероятным. Тем не менее экспериментально показано, что нередко можно найти относительно широкую область изменения давления и температуры, в которой скорость реакции лимитируется одной стадией. Трудно сказать, идет ли речь в таких случаях об элементарной стадии или о комбинации нескольких стадий, имеющих близкие значения энергии активации и сходные зависимости скорости от давления. Об этом уже говорилось в гл. 4 (стр. 175). В этой связи отметим, что теоретически возможно составить каталог зависимостей от давления и температуры, соответствующих различным комбинациям стадий. Предположим, например, что комбинация стадий (2)—(6) табл. 7.1 и 7.3 определяет скорость всей реакции. Поскольку все эти стадии включены в выражение для  $1/v$  (табл. 7.9 и 7.11), можно попытаться установить форму зависимости скорости от давления и температуры, либо считая стадии (1), (7) и (8) квазиравновесными, чтобы найти явный вид выражения для  $1/v$ , либо суммируя уже рассчитанные импедансы стадий (2)—(6), когда они являются определяющими [17].

Осуществляя поочередно все возможные комбинации стадий, можно найти большое число зависимостей. Однако проблема состоит не в том, чтобы их выявить, а в том, чтобы экспериментально определить, какая из этих зависимостей действительно связывает скорость с температурой и давлением в выбранных условиях проведения реакции.

4. По-видимому, адсорбция всегда соответствует изотерме Ленгмюра, если поверхность, на которой адсорбируется газ, энергетически достаточно однородна. Однако, как только защитный слой достигает определенной толщины, его поверхность, являющаяся достаточно нерегулярной, будет «поставлять» для участия в адсорбции грани различной кристаллографической ориентации. Более того, сами адсорбированные молекулы могут изменять энергию активации адсорбции таким образом, что чаще следует ожидать по-

явления изотерм адсорбции типа Халсея или Фрейндлиха, а не изотермы Ленгмюра. Это немедленно отразится на форме зависимости от давления, и не только тогда, когда определяющей является стадия адсорбции, но и в тех случаях, для которых получен логарифмический закон роста пленки. Если газ полиатомный, то его диссоциация вносит изменения во все расчеты, так что вместо  $P$  всюду появляется  $P^{1/n}$ .

5. Полная ассоциация электронов и дырок с заряженными дефектами не всегда очевидна, даже если толщина слоя превышает критическую, ниже которой применяется теория Мотта (см. ссылку [45] в гл. 5). Существование пространственного заряда может внести вклад в увеличение коэффициента диффузии [22].

6. Отсутствие отслаивания продукта на границе металл/MG часто противоречит экспериментальным данным, когда радиус кривизны поверхности раздела становится достаточно малым. При этом отслаивание обусловлено упругими напряжениями, возникающими из-за разности удельных объемов фазы MG и исходной фазы металла.

7. Что касается аннигиляции вакансий на внешней поверхности металла, в некоторых работах [4], выполненных на плоских образцах металла, показано прогрессивное уменьшение толщины металлического образца за счет диффузии через границу раздела с защитным слоем, если процесс диффузии осуществляется с помощью межузельных катионов или катионных вакансий. Однако другие работы, выполненные на проволочках или сферических зернах металла, а также на вискерах, могут быть интерпретированы [5] в предположении, что вакансии в металле питают рост пустот, связанных с различными гетерогенностями, и что ресорбция металла вблизи внутренней границы раздела происходит за счет движения краевых дислокаций под влиянием вакансий.

Мы ограничились наше рассмотрение простыми случаями, в которых предполагалось, что атомы неметалла имеют незначительную растворимость в фазе MG или в металле. Если это условие не выполняется, то реакция не будет стационарной. Отсюда возникает необходимость решения задачи о диффузии для области с подвижными границами, рассмотренной на стр. 114 и 345 (см. ссылку [150] в гл. 3 и ссылки [34, 35] в гл. 7).

Среди важных причин отклонения экспериментальных зависимостей от теоретически предсказанных необходимо указать еще на влияние примесей, особенно тех, которые расположены по границам зерен. Их присутствие в защитном слое может существенно изменять величину энергии активации [21]. Роль дислокаций исследовалась лишь в связи с ресорбцией металла. Однако в самом слое MG дислокации, их движение и выходы на поверхность раздела должны найти отражение в более полном анализе механизма реакции.

## Г. Идентификация стадии, определяющей скорость реакции

### *а. Как показать, что определяющая стадия только одна?*

Согласно анализу, сделанному в гл. 4 (стр. 162), в области температур и давлений, в которой существует только одна определяющая стадия, изотермы «степень превращения — время» должны налагаться друг на друга при соответствующем изменении масштаба по оси времени. То же самое справедливо и для семейства изобар. Это необходимое условие, однако, недостаточно для утверждения обратного. Напомним, что это условие гарантирует лишь сохранение формы кинетического уравнения при любых степенях превращения. Именно форма уравнения скорости как функции интенсивных переменных может подсказать, лимитируется ли скорость единственной стадией или же она определяется комбинацией нескольких стадий.

Необходимо также проводить различие между случаями, отвечающими плоской симметрии образцов, и теми случаями, которые относятся к образцам с аксиальной или сферической симметрией. Если образец плоский, то комбинация нескольких стадий, из которых одна часть локализована на внутренней поверхности раздела, а другая — на внешней, может определять скорость реакции в целом, хотя все кинетические кривые при этом будут также трансформироваться друг в друга. Однако экспериментальная температурная зависимость, построенная путем обработки семейства изотерм, не будет аррениусовской, за исключением довольно редкой ситуации, когда энергии активации всех стадий очень близки по величине.

Если образец имеет аксиальную или сферическую симметрию, то те же выводы можно сделать лишь тогда, когда все стадии, комбинация которых является определяющей, принадлежат одной и той же поверхности раздела. Возможность установить, что определяющая стадия единственна, зависит, таким образом, от точности, с которой экспериментальные точки укладываются на прямую, позволяющую определить либо энергию активации (по семейству изотерм), либо вид зависимости от давления (по семейству изобар). Если экспериментальные данные соответствуют этим требованиям, то можно говорить, что определяющая стадия является единственной (в рамках приближений, рассмотренных в разд. Б). Для идентифицирования этой стадии, что очень редко удается сделать только путем интерпретации зависимости от давления, нужно попытаться ее локализовать.

### *б. Локализация определяющей стадии*

Для решения этой проблемы очень полезным бывает исследование формы кривых  $\alpha(t)$  и  $v(\alpha)$ , позволяющее извлечь ценную дополнительную информацию.



1. Если исходный металлический образец плоский, то параболический ход кривой изменения степени превращения от времени является обычно достаточным указанием на то, что процесс лимитируется диффузией. Если речь идет о диффузии в слое продукта, то парабола будет соответствовать кривой с уменьшающейся скоростью. В тех случаях, когда скорость определяется диффузией вакансий в металле, она должна увеличиваться во времени, поскольку толщина слоя металла при этом уменьшается. Однако скорость может оставаться и постоянной во времени, если поглощение вакансий в металле происходит на небольшом удалении от границы раздела, т. е. независимо от толщины слоя металла, на каких-либо гетерогенностях в объеме.

Если кривые  $\alpha(t)$  описываются линейными функциями, то можно локализовать определяющую стадию (или группу стадий) на одной из поверхностей раздела. В случае плоского образца разделить вклад двух поверхностей раздела можно лишь тогда, когда зависимости скоростей локализованных на них стадий от давления различаются очень сильно. Но использование образцов аксиальной или сферической симметрии позволяет обойти эту трудность.

2. Если исходный металлический образец имеет форму цилиндра или сферы, то защитный слой может возникнуть только при  $\Delta > 1$ ; диаметр внешней поверхности раздела будет возрастать во времени, а внутренней — уменьшаться или по крайней мере оставаться постоянным.

Очевидно, что если определяющая стадия локализована на внешней поверхности раздела, скорость будет постоянно возрастать. В обратном случае скорость будет либо уменьшаться во времени, либо оставаться постоянной в соответствии с изменением площади внутренней поверхности раздела. Постоянство скорости возможно лишь тогда, когда перенос вещества обусловлен исключительно диффузией частиц, имеющих катионную природу (межузельные катионы или катионные вакансии), причем на месте металла должны образоваться к концу реакции значительные пустоты.

Как было показано в гл. 4, кривые  $v(\alpha)$  соответствуют изменению площади поверхности раздела, к которой относится определяющая стадия, когда скорость реакции не лимитируется диффузией.

**Пример плоского образца.** В качестве примера рассмотрим окисление плоского металлического образца с площадью  $S$ . Скорость накопления ионов металла в слое твердого продукта в стационарном состоянии эквивалентна потоку этих ионов через внутреннюю поверхность раздела. Предположим, что защитный слой является полупроводником  $n$ -типа с преобладанием анионных вакансий над всеми другими типами дефектов. Скорость шестой стадии есть скорость перехода ионов металла, ассоциированных

с анионными вакансиями, из металла в фазу MG:

$$v = - \frac{d_6}{dt} (S_1 c_e).$$

В квазистационарном приближении скорости всех стадий равны между собой и равны скорости  $v$  суммарной реакции.

Скорость суммарной реакции может быть представлена в виде функции толщины слоя  $X$ . Обозначая через  $\bar{\omega}$  в формуле (5.141) объем данной массы окисла, поделенный на число ионов или грамм-атомов металла, содержащихся в нем, т. е., иными словами, мольный объем, который учитывает отклонение от стехиометрии, получим

$$v = - \frac{d_6}{dt} (S_1 c_e) = \frac{1}{\bar{\omega}} \frac{dV_3}{dt} \quad (8.23)$$

и, следовательно,

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\bar{\omega} v}{S}. \quad (8.24)$$

Допустим, что стадия адсорбции является квазиравновесной. Тогда  $v$  можно найти из уравнения для импеданса скорости (табл. 7.10), в котором значение  $1/a_4$  определяется соотношением

$$\frac{1}{a_4} = \frac{\int_1^e \frac{dr}{S_r}}{D} = \frac{X}{SD}. \quad (8.25)$$

Учитывая результаты табл. 7.10, получим

$$\frac{dt}{dX} = \frac{S}{\bar{\omega}} K_1 K_2 K_3 P^e \frac{P}{P - P^e} \left[ \frac{K_1 P + 1}{K_1 P} \left( \frac{1}{a_2} + \frac{1}{K_2 a_3} \right) + \frac{X}{SD} + \frac{K_6}{a_{-5}} + \frac{1}{a_{-6}} \right]. \quad (8.26)$$

Если реакция определяется только диффузией, то

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\bar{\omega}}{K_1 K_2 K_3 P^e} \frac{P - P^e}{P} \frac{D}{X}. \quad (8.27)$$

Это классический параболический закон, но скорость роста слоя выражена в виде функции давления. В рассматриваемых условиях ( $P^e \ll P$ ) наблюдается слабая зависимость от давления.

Предположим теперь, что скорость реакции определяется комбинацией двух стадий, локализованных на внешней поверхности раздела. Тогда

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\bar{\omega} (P - P^e)}{S K_1 K_2 K_3 P^e (K_1 P + 1)} \frac{K_2 a_2 a_3}{K_2 a_3 + a_2}. \quad (8.28)$$

При фиксированных давлении и температуре скорость роста остается постоянной, т. е. формула (8.28) выражает линейный закон увеличения толщины пленки во времени. Поскольку в данном случае получается та же гомографическая зависимость от давления, отличить его от предыдущего, когда лимитировала диффузия, очень трудно.

Линейный закон получается и тогда, когда скорость реакции лимитируется скоростью какой-либо из стадий на внутренней поверхности раздела (или их комбинацией), но при этом зависимость от давления практически отсутствует. Таким образом, по различной зависимости скорости от давления в случае линейного закона можно судить о локализации определяющей стадии на внешней или внутренней поверхности раздела.

Если защитный слой представляет собой полупроводник  $p$ -типа с межузельными анионами, то такое разграничение принципиально возможно, ибо скорость является гомографической функцией давления, когда определяющая стадия локализована на внешней поверхности раздела, и линейной, когда определяющая стадия локализована на внутренней поверхности раздела.

К сожалению, сказанное выше нельзя отнести к двум другим типам разупорядоченности, так как зависимость скорости от давления описывается гомографической функцией, безотносительно к тому, на какой поверхности раздела локализована определяющая стадия. Помочь в этом случае может только анализ формы кривых  $\alpha(t)$  и  $v(\alpha)$ , полученных на образцах с аксиальной или сферической симметрией. Однако при этом необходимо убедиться, что из-за малого радиуса кривизны внутренней поверхности раздела отслаивание твердого продукта не происходит и, следовательно, не оказывает влияния на кинетику процесса. При выполнении этого дополнительного условия результаты, полученные на образцах различной формы, можно сравнивать между собой.

**Пример сферического образца.** Принимая, как в предыдущем примере, адсорбционную стадию квазиравновесной, найдем выражение для  $1/v$  в случае сферического зерна металла, исходя из уравнения (3', 4, 6') табл. 7.10.

Для расчета  $1/a_4$  выполним интегрирование в пределах от радиуса  $r_1$  внутренней поверхности раздела до радиуса  $r_e$  внешней поверхности раздела:

$$\frac{1}{a_4} = \frac{1}{D} \int_{r_1}^{r_e} \frac{dr}{4\pi r^2} = \frac{1}{4\pi D} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_e} \right). \quad (8.29)$$

Необходимо выразить  $r_1$  и  $r_e$  через начальный радиус зерна  $R$ , коэффициент  $\Delta$  и степень превращения  $\alpha$ . Обозначая через  $\bar{v}$  объем грамм-атома металла в фазе МГ, а через  $V_m$  тот же объем

в фазе металла, можем записать

$$\Delta = \frac{\bar{\omega}}{V_{M_1}}. \quad (8.30)$$

Используя уравнения (8.23) и (4.36) и предполагая, что лимитирующим реагентом является металл, получим

$$v = \frac{1}{\bar{\omega}} \frac{dV_3}{dt} = \frac{|v_1|}{v_3 V_{M_3}} \frac{dV_3}{dt}.$$

Отсюда видно, что

$$\bar{\omega} = \frac{v_3 V_{M_3}}{|v_1|}, \quad (8.31)$$

где  $V_{M_3}$  — молярный объем окисла,  $v_1$  и  $v_3$  — стехиометрические коэффициенты металла и окисла соответственно.

В простейшем случае образования соединения MG из M и G имеем  $|v_1| = v_3 = 1$  и  $\bar{\omega} = V_{M_3}$ . В общем случае  $\Delta$  определяется соотношением

$$\Delta = \frac{v_3 V_{M_3}}{|v_1| V_{M_1}}. \quad (8.32)$$

Чтобы найти  $r_1$  и  $r_e$  или точнее отношения  $r_1/R$  и  $r_e/R$ , сначала выразим через  $\alpha$  следующие отношения:

$$\frac{\text{объем поглощенного металла}}{\text{объем оставшегося металла}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{R^3 - r_1^3}{r_1^3}, \quad (8.33)$$

$$\frac{r_1}{R} = (1 - \alpha)^{1/3}, \quad (8.34)$$

$$\frac{\text{объем поглощенного металла}}{\text{объем образовавшегося окисла}} = \frac{1}{\Delta} = \frac{R^3 - r_1^3}{r_e^3 - r_1^3}. \quad (8.35)$$

Поделив выражение (8.33) на выражение (8.35), получим

$$\left(\frac{r_e}{r_1}\right)^3 - 1 = \frac{\alpha \Delta}{1 - \alpha}. \quad (8.36)$$

Затем достаточно представить  $(r_e/r_1)^3$  в виде

$$\left(\frac{r_e}{r_1}\right)^3 = \left(\frac{r_e}{R}\right)^3 \left(\frac{R}{r_1}\right)^3,$$

чтобы из формул (8.34) и (8.36) найти

$$\frac{r_e}{R} = [1 + \alpha(\Delta - 1)]^{1/3}. \quad (8.37)$$

Подставляя эти выражения для  $r_1/R$  и  $r_e/R$  в уравнение (8.29), получим

$$\frac{1}{a_4} = \frac{1}{4\pi RD} \{ (1 - \alpha)^{-1/3} - [1 + \alpha(\Delta - 1)]^{-1/3} \}. \quad (8.38)$$

Псевдоконстанты скоростей реакций включают площади поверхностей раздела, к которым относятся соответствующие стадии. Будем считать, что

$$a_2 = S_e a'_2, \quad a_3 = S_e a'_3, \quad a_{-5} = S_1 a'_{-5}, \quad a_{-6} = S_1 a'_{-6}, \quad (8.39)$$

где

$$S_e = 4\pi r_e^2 = 4\pi R^2 [1 + \alpha(\Delta - 1)]^{1/3},$$

$$S_1 = 4\pi r_1^2 = 4\pi R^2 (1 - \alpha)^{1/3}.$$

Кроме того, поскольку металл предполагается лимитирующим реагентом,

$$v = n_1^0 \frac{d\alpha}{dt},$$

где

$$n_1^0 = \frac{4\pi R^3}{3V_{M_1}}. \quad (8.40)$$

Окончательное уравнение для обратной скорости запишется в виде

$$\frac{dt}{d\alpha} = \frac{K_1 K_2 K_3 P^e P}{3V_{M_1} (P - P^e)} \left\{ \frac{(K_1 P + 1) R}{K_1 P [1 + \alpha(\Delta - 1)]^{1/3}} \left( \frac{1}{a'_2} + \frac{1}{K_2 a'_3} \right) + \right. \\ \left. + \frac{R^2}{D} [(1 - \alpha)^{-1/3} - [1 + \alpha(\Delta - 1)]^{-1/3}] + \frac{R}{(1 - \alpha)^{1/3}} \left( \frac{K_6}{a'_{-5}} + \frac{1}{a'_{-6}} \right) \right\}. \quad (8.41)$$

Как видно из уравнения (8.41), скорость реакции зависит от давления и температуры (через константы скоростей и равновесий), начального радиуса  $R$  сферического зерна металла и коэффициента Пиллинга — Бедворта  $\Delta$ . С помощью соотношений табл. 7.2 псевдоконстанты скоростей, содержащие параметр  $\lambda_1$ , можно выразить через характеристики кристаллической решетки. Как было показано в случае кубической решетки,  $\lambda_1$  равно параметру решетки  $a$ ;  $D$  также можно выразить через  $a$  [формула (7.117)]. Кроме того, равновесное давление  $P^e$  зависит от равновесной концентрации  $C_{1-(n+1)}$  вакансий в металле при данной температуре.

Если единственной определяющей стадией является диффузия, то интегрирование дифференциального уравнения (8.41) приводит к линейной трансформанте параболического закона окисления для сферических образцов.

Если ввести в уравнение (8.41) экспериментальные пары значений  $(\alpha, t)$  и если при этом они укладываются на прямую  $F(\alpha) = \phi(P)Dt$ , то получим

$$\frac{R^2}{2V_{M_1}} \left\{ \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - \alpha)^{1/3} - \frac{1}{\Delta - 1} [1 + \alpha(\Delta - 1)]^{1/3} \right\} = \frac{D(P - P^e)t}{K_1 K_2 K_3 P^e P}, \quad (8.42)$$

и можно вполне обоснованно утверждать, что процесс лимитируется только диффузией. Более того, если принять, что анионные вакансии представляют собой преобладающий тип дефектов, то неизменность наклона этой прямой при различных давлениях в области выполнимости параболического закона окисления может служить дополнительным аргументом в пользу сделанного выше заключения.

Различие между кривыми  $v_\alpha(\alpha)$ , которое можно предсказать на основе уравнения (8.41), если определяющей является та или иная стадия на внешней или внутренней поверхности раздела, обычно бывает достаточным, чтобы определить, на какой из поверхностей раздела локализована определяющая стадия.

При постоянных давлении и температуре скорость пропорциональна  $[1 + \alpha(\Delta - 1)]^{1/2}$ , если определяющая стадия принадлежит внешней границе раздела. Поскольку по предположению  $\Delta - 1 > 0$ , производная скорости по  $\alpha$  положительна и кривая превращения представляет собой зависимость с ускорением во времени.

Если определяющая стадия принадлежит внутренней границе раздела, то  $d\alpha/dt$  определяется произведением константы и  $(1 - \alpha)^{1/2}$  — зависимость, которая уже встречалась под названием уравнения сжимающейся сферы.

Таким образом, в рассматриваемом примере мы уже располагаем одним критерием: различием зависимостей от давления в двух случаях. Это облегчает установление локализации определяющей стадии. Но в нестехиометрических слоях с межузельными катионами или катионными вакансиями, когда такой критерий неприменим, существенную роль начинает играть анализ формы кинетических кривых. Действительно, в этих случаях не так легко установить связь (в виде алгебраического соотношения) между площадью поверхности раздела и степенью превращения по той причине, что к концу реакции образуются значительные пустоты в фазе металла. Введение в теоретические уравнения эмпирического коэффициента пустотообразования позволяет привести их в соответствие с экспериментальными данными. Коэффициент определяется путем измерения диаметра пустот внутри новообразований из соединения MG, когда весь металл израсходован. На стр. 319 приводится уравнение (7.85), полученное Билли и Валенси и модифицированное таким способом.

В заключение можно сказать, что детальный анализ, основанный на теоретических представлениях, развитых выше, если его дополнить непосредственной обработкой экспериментальных данных в соответствии с указаниями гл. 4, позволяет во многих случаях установить определяющую стадию и продвинуться в направлении полной кинетической интерпретации исследуемой реакции.

Эту цель легче достичь, если проводить реакцию в таких экспериментальных условиях, которые вызывают изменения кинетического режима.

## II. ИЗМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Многочисленные экспериментальные примеры изменений кинетического режима даны в гл. 3. Там мы предложили подразделить условно все эти изменения на изменения кинетического режима первого и второго рода [6—8]. Что следует понимать под этим?

### 1. ИЗМЕНЕНИЯ РЕЖИМА ПЕРВОГО РОДА

#### А. Определение

Развитые выше теоретические представления, касающиеся деления реакции, которая протекает в гетерогенной системе, на последовательность элементарных стадий и вычисление скорости всего процесса по скорости одной или нескольких определяющих стадий в квазистационарном приближении позволяют рассматривать изменения режима первого рода как некий аналог изменений молекулярности в гомогенных или каталитических реакциях [9].

Иначе говоря, к изменениям режима первого рода относятся такие, которым подвергается кинетика реакции, когда при варьировании экспериментальных условий происходит смена определяющей стадии (или комбинации определяющих стадий).

#### Б. Пример

При сульфидировании серебряных проволочек повышение температуры от 500 до 550 °С при одновременном понижении давления с 90 до 10 торр приводит к изменению режима первого рода, которое проявляется как переход формы кривой  $\alpha(t)$  от псевдопараболической к линейной с учетом, конечно, аксиальной симметрии (рис. 43).

Псевдопараболический режим (рис. 43, кривая 1) объясняется тем, что процесс сульфидирования определяется комбинацией стадий диффузии в слое сульфида и стадии, локализованной на внешней поверхности раздела, если при этом адсорбцию и реакции на внутренней поверхности раздела можно считать квазиравновесными.

Линейный режим (рис. 43, кривая 2) соответствует постоянной удельной скорости, отнесенной к площади внешней поверхности сульфида, покрывающего цилиндрический образец. Эта поверхность непрерывно растет при увеличении толщины слоя. Определяющей является какая-либо из стадий на внутренней поверхности раздела или их комбинация.

Переход от одного режима к другому можно интерпретировать как увеличение диффузионного члена в уравнении импедансов, который становится больше, чем члены, описывающие процессы на внешней поверхности раздела. Тогда вклад диффузионного члена в величину полной скорости становится пренебрежимо малым по сравнению с процессами на внешней поверхности раздела.

С точки зрения эксперимента можно сказать, что изменения режима первого рода проявляются в воздействии на два основных параметра, которые служат для определения лимитирующей стадии:

- 1) форму кривых  $\alpha(t)$  или  $v(\alpha)$ ;
- 2) форму выражений скорости как функции давления.

## **В. Выявление изменений режима первого рода**

*а. Изменение режима — результат перехода от одной определяющей стадии к другой*

Можно выделить два случая в зависимости от того, принадлежат ли эти стадии к одной и той же зоне реакции или к разным.

В первом случае кривые  $\alpha(t)$  или  $v(\alpha)$  не изменяют формы и продолжают трансформироваться друг в друга при аффинных преобразованиях координат, причем последнее справедливо как для кривых, относящихся к одному и тому же режиму, так и для кривых, относящихся к разным кинетическим режимам. Изменяются лишь энергия активации и зависимость от давления — по отдельности или обе вместе.

Во втором случае приходится выбирать между различными возможностями:

1. Определяющая стадия была локализована на одной из поверхностей раздела, затем реакция перешла в диффузионный режим (или наоборот). Какой бы ни была симметрия образцов, форма кривых  $\alpha(t)$  и  $v(\alpha)$  изменяется одновременно с изменением энергии активации и зависимости от давления.

2. Определяющая стадия была локализована на одной поверхности раздела, а после изменения режима — на другой. Результат зависит от симметрии образца.

Если образец плоский, то обе поверхности раздела имеют одну и ту же постоянную площадь. Кривые  $\alpha(t)$  и  $v(\alpha)$  в линейном режиме не изменятся, но значение энергии активации и зависимость от давления должны стать другими.

В образцах аксиальной или сферической симметрии поверхности раздела имеют различную площадь. Каждая из них изменяется во времени по-своему, и, следовательно, должны измениться кри-



вые  $\alpha(t)$  и  $v(\alpha)$ . Эти кривые не будут образовывать аффинное семейство с кривыми другого режима. Возможно также изменение энергии активации и зависимости от давления.

*б. Изменение режима первого рода — результат перехода от одной комбинации определяющих стадий к другой (или к единственной стадии)*

Любые изменения кинетики реакции можно легко предсказать в соответствии с правилами, сформулированными в предыдущем пункте.

### Г. Воздействие на морфологию

В принципе сами изменения кинетического режима первого рода не должны оказывать влияния на морфологию образующегося твердого продукта реакции. Однако, чтобы вызвать эти изменения, необходимо в свою очередь изменить давление или температуру, либо то и другое одновременно, что может, естественно, отразиться на скорости зародышеобразования.

Если, скажем, процесс зародышеобразования был первоначально мгновенным и таким же остался, то изменение режима первого рода в этом случае можно наблюдать в чистом виде независимо от того, идет ли речь об образовании защитного слоя или нет.

Предполагая, что образование зародышей не является мгновенным, но распределение моментов их появления по оси времени изменяется при варьировании температуры и давления таким же образом, как и масштаб по оси времени для кривых  $\alpha(t)$ , изменение режима первого рода можно все-таки рассматривать изолированно. Однако практическая реализация такой возможности маловероятна. Подобное совпадение могло бы быть и случайным при отсутствии каких бы то ни было изменений режима.

## 2. ИЗМЕНЕНИЯ РЕЖИМА ВТОРОГО РОДА

### А. Определение

Изменения режима второго рода — это такие изменения кинетики реакции, когда варьирование одного или нескольких действующих факторов приводит к непропорциональным изменениям скоростей образования и роста зародышей. В соответствии с выводами гл. 4 это означает, что кривые  $\alpha(t)$  и  $v(\alpha)$ , полученные до и после изменения режима второго рода, не образуют аффинных семейств. Кроме того, следует ожидать модификации твердого продукта реакции с точки зрения его морфологии.

В чистом виде изменения режима второго рода можно наблюдать, когда изменения действующих факторов не влекут за собой замены одной определяющей стадии другой. При этом энергия активации и зависимость от давления должны сохраняться.

### Б. Пример

Так, в реакции сульфидирования серебряной проволоочки с помощью сероводорода при повышении температуры от 581 до 651 °С и одновременном понижении давления газа до 1 торр (кривые 3 на рис. 43 и 44) определяющая стадия, вероятно, остается локализованной на внешней поверхности раздела, но вместо образования защитного слоя сульфида начинают расти отдельные трехмерные зародыши. Кривые  $\alpha(t)$  становятся сигмоидными, а на соответствующих им кривых  $v(\alpha)$  появляется максимум.

### В. Влияние размеров зерен

Заметим, что существует способ вызвать изменение режима второго рода без риска изменить определяющую стадию. Этот способ состоит в варьировании размеров частиц образца при неизменных значениях остальных параметров реакции. Для любых реакций, особенно для тех, которые находятся в хорошем согласии с моделью Мампеля (гл. 5), мы уже отмечали двойственный характер влияния размеров зерен порошка на скорость  $v(\alpha)$  и на форму кривых  $\alpha(t)$  (рис. 70). При увеличении первоначального радиуса зерен сигмоидные кривые изменяются так, что точка перегиба перемещается в область более низких степеней превращения. В пределе получается кинетическая кривая с максимальной начальной скоростью. В общем случае, чем более диспергирован исходный твердый образец, тем меньший вклад вносит скорость роста в достижение степеней превращения, близких к единице, и тем большее влияние на кинетические характеристики оказывают процессы зародышеобразования.

## 3. ИЗМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКОГО РЕЖИМА СМЕШАННОГО ТИПА

### А. Определение

Изменения кинетического режима будем относить к смешанному типу, если они обусловлены одновременными изменениями режимов первого и второго рода. Этот случай весьма характерен для реакций, протекающих без образования защитного слоя твердого продукта: достаточно большие изменения значений действующих факторов могут привести одновременно к смене определяющей стадии и изменению отношения масштабов времени для процессов образования и роста зародышей.

### Б. Пример из числа реакций с образованием защитного слоя

Однако примеры таких изменений режима встречаются и среди реакций, в которых образуется защитный слой твердого продукта. Наблюдения, выполненные Л. Дюфуром и Ф. Дюфуром (гл. 3, рис. 26), указывают на существование перехода от параболического режима окисления порошкообразного вольфрама к сигмоидному. Вместо того чтобы образовать, как в параболическом режиме, однородную пленку, окисел вольфрама, без сомнения, получается в виде отдельных монокристаллов игольчатой формы.

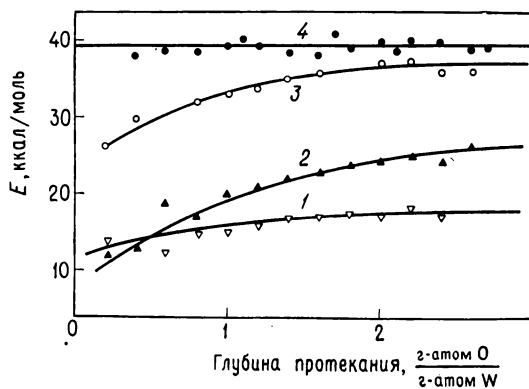


Рис. 97. Изменение энергии активации в зависимости от глубины протекания реакции при различных давлениях (размер микрокристалла вольфрама 2 мк) [10].

1—0,0046 торр; 2—0,0195 торр; 3—0,118 торр; 4—13,5 торр.

При этом роль размеров исходных зерен вольфрама весьма значительна и хорошо иллюстрируется описанным экспериментом: с микрокристаллами вольфрама размером 2 мк параболический режим наблюдается в области температур 400—600 °С и при давлении кислорода выше нескольких торр. Чтобы перейти к сигмоидному режиму, необходимо поднять температуру выше 600 °С и одновременно понизить давление до  $10^{-2}$  торр. Если же работать с микрокристаллами вольфрама размером 0,02 мк, то переход от параболического режима к сигмоидному будет наблюдаться при температуре выше 350 °С и давлении кислорода ниже  $5 \cdot 10^{-2}$  торр. Велики и различия в морфологии образующегося твердого продукта в обоих режимах. На изменения формы кинетических кривых  $\alpha(t)$  и  $v(\alpha)$  накладываются не менее значительные изменения энергии активации и зависимости от давления кислорода.

Энергия активации изменяется от 38 ккал/моль в параболическом режиме до 17 ккал/моль — в сигмоидном (рис. 97). Существует целая промежуточная область, для которой нельзя найти

значение энергии активации, не зависящее от степени превращения.

В параболическом режиме давление кислорода практически не оказывает никакого влияния на скорость реакции. В сигмоидном режиме экспериментально определенная зависимость имеет вид  $P_{O_2}^{0.6}$ .

Такие различия в зависимостях от температуры и давления указывают на изменение режима первого рода, сочетающееся с изменением режима второго рода. Если в параболическом режиме реакция лимитируется диффузией через защитный слой окисла, то в сигмоидном режиме, вероятно, процесс определяется одной стадией (или группой стадий), локализованной на внешней поверхности раздела.

#### 4. ВЫВОДЫ

В гл. 3 были даны другие примеры изменений режима, например изменения, наблюдавшиеся д'Артуляри в системе  $LiBr-NH_3$  при различном удалении ее от равновесия как в сторону образования аммиаката  $LiBr \cdot NH_3$ , так и в сторону его разложения. В этом случае изменения режима второго рода объясняются снижением скорости зародышеобразования при уменьшении пересыщения.

Изменения, описанные Лапостолем и Дюфуром (гл. 3, стр. 101), которые касаются влияния предварительной термообработки образцов  $CoO$  на кинетику их последующего восстановления водородом, или Болдыревым (стр. 109), выявившие роль старения образцов оксалата свинца в кинетике их термоллиза, показали, в какой мере кристаллическое состояние образцов определяет кинетический режим протекания соответствующих реакций. Любые другие виды предварительной обработки также могут изменять скорость зародышеобразования по сравнению со скоростью роста зародышей. К ним относятся введение примесей, облучение и т. п. Все эти факторы в принципе способны вызвать изменения режима второго рода. Из всей совокупности приведенных выше фактов следует вывод, что кинетику реакций в системах газ — твердое тело нельзя рассматривать как присущую только данному реакционному и морфологическому типу, связанному с природой каждой системы.

Изменяя интенсивные параметры, удается определить зависимость скорости реакции от этих параметров, сохраняющую свой аналитический вид лишь в ограниченной области изменения переменных. Исследования в более широкой области позволяют выявить изменения этих зависимостей, сопровождающиеся в некоторых случаях изменениями формы кинетических кривых  $\alpha(t)$  или  $v(\alpha)$ . Переход от одних зависимостей к другим может быть посте-

пенным, так что два режима оказываются разделенными промежуточной областью. Накладываясь или нет на изменения режима первого рода, изменения режима второго рода появляются вследствие значительного варьирования действующих факторов при замене в образце зерен одного размера зернами другого размера или при воздействии различных видов предварительной обработки. Изменения режима второго рода проявляются как в изменениях формы кинетических кривых, которые к тому же теряют свойство аффинности, так и в иной морфологии образующегося твердого продукта реакции.

Несмотря на такое разнообразие, возникает вопрос, существует ли какая-либо специфика в кинетике реакций в системах газ — твердое тело, зависящая от природы реагирующей системы.

### **III. ПОИСКИ ФАКТОРОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ ЭВОЛЮЦИЮ В СИСТЕМЕ ГАЗ — ТВЕРДОЕ ТЕЛО**

#### **А. Типы эволюции**

Конечно, трудно разделить экспериментальные условия, существующие в системе до начала и в ходе самой реакции. Трудно определить тип реакций и морфологические характеристики, которые устанавливаются в процессе эволюции системы. Тем не менее для многочисленных систем можно выявить тенденцию реагировать в соответствии с характерным для данного типа реакций способом.

Так, например, формирование двумерной пленки твердого продукта по механизму, установленному Бенаром и сотр. (гл. 3), по-видимому, в значительной мере определяется металлической природой субстрата. Однако образование защитной пленки наблюдается при сульфидировании большого числа окислов металлов [11—13] и, следовательно, формирование на ранних стадиях двумерных пленок не исключено и в этом случае.

Среди реакций, характеризующихся отсутствием защитного слоя, те из них, которые распространяются в глубь кристалла по разветвленному цепному механизму типа Праута — Томпкинса (гл. 5, стр. 200), вероятно, не способны существенно изменить характер своей эволюции.

В гл. 3 было показано, например, что сигмоидные кривые, получаемые при сульфидировании хлорида меди(I), переходят друг в друга при аффинном преобразовании, если не принимать во внимание период индукции, независимо от размеров и формы частиц исходного образца. Наоборот, переход от хлорида к бромиду меди соответствует возврату к реакции с мгновенным зародышеобразованием и без образования защитного слоя. Хлориды никеля и кобальта ведут себя подобно хлориду меди.

Менее строго можно говорить о том, что, согласно примерам, приведенным в гл. 3, экзотермические реакции разложения имеют тенденцию развиваться во времени в соответствии с сигмоидными кинетическими кривыми; это, вероятно, связано со стадийностью процессов зародышеобразования. Для эндотермических реакций разложения характерна кинетика в форме закона сжимающейся сферы, что, по-видимому, является результатом низкой энергии активации процессов зародышеобразования в этих реакциях.

Все эти особенности представляют большой интерес для исследователей, желающих глубже проникнуть в механизмы процессов, протекающих на молекулярном уровне и ответственных за морфологическое строение продукта.

## Б. Примеры

Очевидно, что коэффициент Пиллинга — Бедворта  $\Delta$  относится к числу существенных факторов. При  $\Delta > 1$  защитный слой не обязательно должен образовываться, но при  $\Delta < 1$  можно быть уверенным, что такого слоя не будет. Поэтому для систем с  $\Delta < 1$  трудно ожидать, что они будут реагировать по механизму, сходному с тем, который реализуется, например, при формировании толстых окисных пленок. Однако параболическую зависимость толщины слоя продукта от времени нельзя полностью исключить даже в этом случае, поскольку реакция может определяться скоростью удаления газа через пористый слой продукта.

### *а. Пример совместного влияния напряжений и структуры*

Очень большая величина коэффициента  $\Delta$  может оказывать влияние, которое противоположно обычно ожидаемому, в результате структурных напряжений, возникающих на границе раздела продукт — субстрат. В этом смысле весьма поучительны наблюдения Делавосса, Коулсона и др. В гл. 3 уже упоминались сигмоидные кривые (рис. 27), полученные для реакции сероводорода или паров серы с микрокристаллами таких металлов, как молибден, вольфрам и торий.

Образующийся гексагональный сульфид имеет слоистую природу и хорошо скалывается в направлении, перпендикулярном главной оси. Эта его структурная особенность в сочетании с большой величиной коэффициента Пиллинга — Бедворта ( $\Delta = 3,5$ ) приводит к тому, что механические напряжения разрывают связи между слоями в сульфиде. Поэтому сульфид образует своего рода веев вокруг центрального металлического ядра.

Если в тех же условиях осуществить сульфидирование вольфрамового ангидрида  $WO_3$ , то также получается гексагональный

слоистый  $WS_2$ . Между тем коэффициент  $\Delta$  по отношению к  $WO_3$  лишь немного больше единицы. Механические напряжения практически отсутствуют, сульфид не расслаивается и в результате формируется защитный слой. Кинетика этой реакции подчиняется параболическому закону в соответствии с механизмом ионной диффузии, развитым применительно к сульфидированию окислов Коулсоном, Делафоссом и Барре [13] на основе теории Вагнера.

#### б. Роль ионной подвижности

В теории, развитой этими авторами, необходимым условием взаимной миграции ионов  $O^{2-}$  и ионов металла через слой сульфида является равенство

$$\frac{\partial \mu_{ox}}{\partial x} / \frac{\partial \mu_M}{\partial x} = - \frac{t_0 + t_1}{t_2}, \quad (8.43)$$

где  $\frac{\partial \mu_{ox}}{\partial x}$  и  $\partial \mu_M / \partial x$  — градиенты химического потенциала кислорода и металла, а  $t_0$ ,  $t_1$  и  $t_2$  — числа переноса ионов металла,  $S^{2-}$  и  $O^{2-}$  соответственно.

Это условие, по-видимому, реализуется при сульфидировании окислов, но не допускает, наоборот, возможности сульфидирования хлоридов по механизму ионной диффузии через защитный слой [14]. При сульфидировании хлорида кобальта  $CoCl_2$ , хотя в этом случае  $\Delta = 2$ , наблюдается тот же процесс превращения по разветвленному цепному механизму, что и для  $NiCl_2$  ( $\Delta = 0,46$ ) или  $CuCl$  ( $\Delta = 1,02$ ).

Приведенные выше примеры показывают, что условие  $\Delta > 1$  не является достаточным для образования защитного слоя. Из сравнения ионных радиусов ( $r = 1,32$  Å для  $O^{2-}$ ,  $1,74$  Å для  $S^{2-}$  и  $1,81$  Å для  $Cl^-$ ) видно, что если соотношение (8.43) может быть выполнено для ионов  $O^{2-}$ , то для ионов  $Cl^-$  это вряд ли возможно, так как радиус иона  $Cl^-$  больше радиуса иона  $S^{2-}$ .

Как бы то ни было, такие факторы, как ионный радиус, подвижность, электрический заряд, растворимость твердого реагента в твердом продукте реакции, градиенты химического и электрического потенциалов, природа химической связи, соответствие структур, тип дефектности кристаллов, энергетика поверхности, поверхностное натяжение, различие в молярных объемах, механические напряжения и т. д., могут каждый в отдельности или группами оказывать ориентирующее влияние на реакцию и направлять ее по тому или иному пути, требующему, как правило, преодоления наименьших барьеров как для образования, так и для роста зародышей.

#### IV. ВЫВОДЫ

Мы попытались показать на нескольких примерах, главным образом на примере окисления металлов и в меньшей степени на примере реакций разложения и восстановления окислов металлов, каким образом можно интерпретировать уравнение скорости реакции газ — твердое тело, опираясь на эксперименты и теорию. Но мы были ограничены по существу системами, в которых исходная твердая фаза в процессе химического превращения выделяет или поглощает газ.

Интересно было бы исследовать кинетику реакций других типов, относящихся к системам газ — твердое тело, например реакций, в которых твердая фаза присутствует либо только как исходная, либо только как продукт реакции. Отметим лишь окисление графита и металлов при высоких температурах, когда образующиеся окислы оказываются летучими [18—20].

В наши рассуждения пришлось ввести большое число предположений отчасти для упрощения систем уравнений (модель адсорбции по Ленгмюру, миграция только одного типа дефектов, самодиффузия и т. п.), отчасти для того, чтобы восполнить недостаток или отсутствие экспериментальных данных (модели процессов на границах раздела).

Если бы мы попытались приблизиться к реальности настолько, насколько это возможно, то число и сложность уравнений оказались бы таковы, что получить общее выражение для скорости было бы практически невозможно. Однако такое уравнение, в котором константы выражены в виде функций интенсивных переменных, было бы весьма полезным с точки зрения предсказания изменений в системе в исследуемой области температур и давлений.

Наоборот, если представляет интерес широкая область условий, в пределах которой существует лишь одна определяющая элементарная стадия (или в крайнем случае небольшое число их), то система уравнений значительно упрощается и необходимость во введении дополнительных упрощающих предположений частично отпадает.

Поэтому усилия должны быть направлены в сторону усовершенствования систем уравнений за счет разработки более совершенных теорий и привлечения более полных экспериментальных результатов, полученных с помощью методов прямого наблюдения (изотопы, Оже-спектроскопия, ESCA, дифракция медленных электронов, электронная микроскопия сверхвысокого разрешения, микронзонды и другие анализаторы и т. п.). В равной мере это требование относится как к периоду, предшествующему зародышеобразованию, и к ранним стадиям роста зародышей (дву- или трехмерных), так и к более поздним стадиям реакции, когда важно выяснить влияние границ блоков и дислокаций.



Тем не менее при самом тщательном исследовании элементарных процессов не следует забывать другой не менее существенный аспект гетерогенной кинетики — морфологию системы, которой определяется протяженность реакционной зоны и локализация элементарных стадий.

При использовании экспериментальных данных по кинетике обычно можно лишь уточнить вид уравнения скорости, но нельзя объяснить его полностью. Именно здесь приходят на помощь различные модели реакций, основанные на геометрических представлениях. Если их дополнить рассмотрением элементарных стадий, то уравнение скорости можно, в конце концов, представить в виде функции не только степени превращения, но и интенсивных переменных. Однако в тех системах, в которых зародышеобразование не является мгновенным, возможности такого подхода ограничены недостатком информации о процессах роста зародышей, и, кроме того, очень часто теория сталкивается с трудностью или даже невозможностью связать скорость зародышеобразования с интенсивными переменными.

Хотя исследованию элементарных стадий экзотермических процессов разложения посвящено много работ, мы не смогли из-за ограниченного объема книги уделить этому вопросу достаточное внимание. Однако вряд ли можно утверждать, что выражения для зависимости скорости зародышеобразования от давления могли бы быть получены с учетом этих работ.

Наконец, следует напомнить, что мы всегда ограничивались условием однородности по давлению, температуре и составу для каждой реакционной зоны. На практике эти условия выполняются лишь приближенно, а иногда и вовсе не выполняются. В промышленных гетерогенных системах условия, как правило, существенно отличаются от таковых для лабораторных систем, обычно применяемых для фундаментальных исследований. Скорость в них регулируется за счет процессов переноса при наличии градиентов давления и концентраций подвижных фаз вблизи поверхности раздела.

Все эти процессы должны включаться в рассмотрение наравне с теми, которые определяют протекание реакции в гетерогенной системе, взятой не обособленно, а вместе с экспериментальными условиями, найденными для конкретной системы. Поэтому данные по гидродинамике и дарование химика столь же необходимы для инженера, разрабатывающего технологию какого-либо процесса, сколь и знания по фундаментальной гетерогенной кинетике.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barret P., Delafosse D., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 1, 1970, 82.
2. Barret P., Comptes-Rendus, 269, 73 (1969).
3. Boudart M., Kinetics of Chemical Processes, Prentice-Hall, Inc., 1968.
4. Mrowec S., Z. Phys. Chem. Neue Folge, 29, 1/2, 47 (1961).

5. Barret P., Colson J. C., Lambertin M., Comptes Rendus, 274C, 927 (1972).
6. Barret P., J. Chim. Phys., 65, n° 5, 769 (1968).
7. Barret P., Comptes Rendus, 266, 168 (1968).
8. Barret P., Dufour L. C., Delafosse D., Proceedings of the 6th International Symposium on the Reactivity of Solids, Wiley Interscience, New York, 1968.
9. Barret P., Comptes Rendus, 270, 1545 (1970).
10. Dufour L. C., Dufour P., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 8, 1968, 3161.
11. Colson J. C., Thèse, Dijon, 1965.
12. Colson J. C., Delafosse D., Barret P., Comptes Rendus, 262, 83 (1966).
13. Colson J. C., Delafosse D., Barret P. Bull. Soc. Chim. Fr., n° 1, 1968, 146.
14. Colson J. C., Delafosse D., Bull. Soc. Chim. Fr., n° 1, 1968, 154.
15. Besson J., Sarrazin P., J. Chim. Phys., 64, 852 (1967); 65, 1957 (1968).
16. Besson J. et coll., J. Chim. Phys., 61, 1018 (1964); 63, 1049 (1966).
17. Barret P., Essai d'interprétation de l'énergie d'activation expérimentale dans les réactions solide-gaz, J. Chim. Phys., 1972.
18. Duval X., Les carbones, t. II, Masson et Cie, 1965.
19. Cassuto A., Weber B., J. Chim. Phys., 68, 29 (1971).
20. Weber B., Thèse d'état, Nancy, 1971.
21. Herchl R., Khoi N. N., Homma T., Smeltzer W. W., Oxidation of Metals, Plenum Publishing Corporation, vol. 4, n° 1, 1972, p. 35.
22. Мотт Н. Ф., Герни Р. В., Электронные процессы в ионных кристаллах, Металлургиздат, М., 1958.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автокаталитическая реакция** 201  
**Адсорбция** 136, 137, 234, 354  
    диссоциативная 139  
    синергическая 76  
**Азид бария** 189  
    стронция 95  
**Активированный комплекс** 257  
**Аммиак** 18  
**Анализ дифференциальный термический** 61, 63, 64  
**Анионы межузельные** 274, 275, 282, 335, 342  
**Аппаратура** 42  
**Атомные плоскости** 71
- Вакансии** 71, 73  
    анионные 265, 280, 281, 333, 340  
    аннигиляция 262, 274  
    катионные 270, 282, 334, 341
- Весы**  
    *Мак-Бена* 46, 61  
    микровесы 62  
    термовесы 35
- Взаимная растворимость твердых фаз** 74  
**Вольфрам** 116  
    ангидрид 63, 101  
    окись 74  
     $\alpha$ - и  $\beta$ -формы 63  
**Восстановление окислов металлов** 122, 283, 303, 350  
**Время релаксации** 292
- Газовый хроматограф** 77  
**Гематит** 103, 125  
**Гистерезис** 130  
**Глубина протекания реакции** 15, 19, 23, 85  
    кривые превращения 85, 146, 168, 177  
    максимальная 22  
    удельная 18, 25
- Гониометр**  
    вертикальный 63  
    горизонтальный 63
- Давление** 126—129, 173, 311, 349  
**Десорбция** 234  
**Дефекты**  
    линейные 71  
    точечные 71  
**Дислокации** 183  
    винтовые 71, 264  
    краевые 71, 264  
    образование 73  
**Диссоциация** 237, 242  
**Дифрактограмма качания** 63  
**Дифрактометрическая ячейка** 63  
**Диффузионный скачок** 252  
    вероятность 246, 250, 320  
    последовательность 252, 320, 324  
    частота 250, 327  
**Диффузия** 246  
    взаимная 48  
    возникновение 25  
    в слое твердого продукта 354  
    диффузионный скачок 246, 250, 253  
    коэффициент 306, 310, 320  
    поверхностная 293  
**Диффундирующие частицы** 251, 324, 325  
**Допирование примесями** 78, 124
- Железо**  
    окись 103, 111  
    сульфид 111
- Закон**  
    *Аррениуса* 131, 150, 229  
    гомографический 350  
    *Дарси* 53  
    зародышеобразования 125, 163, 178  
    кубический 114, 228  
    линейный 110, 185  
    логарифмический 114, 229, 231  
    параболический 114, 118, 121, 222, 227  
    паралинейный 116  
    роста зародышей 125, 178

- сжимающейся сферы 108, 110, 221  
сложения импедансов 59, 298, 301, 304, 325, 343, 345  
сохранения массы 16, 34, 36  
степенной 125, 165, 187  
*Стефана — Больцмана* 67  
*Фика* 26, 49, 293, 315  
экспоненциальный 125, 185  
Зародышеобразование 134, 171, 177  
в несколько стадий 185, 189  
в одну стадию 184, 189  
гетерогенное 180  
гомогенное 179  
искусственное 78, 124  
мгновенное 189, 220  
на поверхности реагента 202, 219  
на потенциальных центрах 154  
по разветвленному цепному механизму 197  
случайное 184, 193  
с постоянной скоростью 216  
Зародыши 163, 167, 177  
двумерные 135  
зародыши-призраки 193, 204  
критические 182, 183, 189  
образование 177, 182  
трехмерные 135  
Защитный слой продукта  
образование 221, 304, 353, 382  
отсутствие 219, 284, 302, 349  
Зерна 71  
влияние размеров 381  
Золото 112  
  
Излучение 67  
Изменение кинетического режима 89, 123  
второго рода 380  
первого рода 378, 379  
смешанного типа 381  
Изотерма 76, 136, 150  
*Ленгмюра* 111, 151  
*Фрейндлиха* 239  
Ионный микроанализатор *Слодзяна*  
и *Кастэнга* 81  
  
Калий  
азид 95, 100  
бромат 91  
перманганат 199  
Катетометр 46  
Катионы межузельные 256, 281, 332, 339, 353  
Квазистационарное приближение 291, 294, 301, 324, 330  
  
Кинетика  
образования 74  
хемосорбции 76  
Кобальт  
сульфид 111  
хлорид 200, 386  
Комбинация  
элементарных процессов 319  
— стадий 295  
Конденсация 137  
Концентрация 25, 26  
объемная 26  
поверхностная 26  
профиль 49, 51  
Коэффициент  
диффузии 306, 310, 320, 327  
*Пиллинга — Бедворта* 70, 118, 318, 385  
пустотообразования 319  
самодиффузии 328, 330  
стехиометрический 295  
Кривые  
превращения 85, 146, 168  
сигмоидные 89, 95  
скорости 147  
термического разложения 190  
типичные 91  
трансформирующиеся 173  
Кристаллическая решетка 73  
Кристаллографические ступени 137, 264  
  
Лимитирующий реагент 16, 22, 28, 34, 39  
Локализация определяющей стадии 371  
  
Магнетит 111  
Магний  
гидроокись 110  
карбонат 110  
Медь 112, 115  
бромид 111  
окись 100  
сульфат 132, 189  
хлорид 105, 200, 386  
Металлический порошок 116  
Метод выделения 171  
Механизм 176  
*Франка — Рида* 264  
Миграция 73  
Микроанализ 78, 80  
с помощью ядерных реакций 81  
Микрозонд *Кастэнга* 78  
Микрокалориметр *Кальве* 76  
Микроскоп  
металлографический 79  
оптический 75

- электронный 72, 75  
сканирующий 72, 75
- Модель  
  *Ленгмюра* 239  
  *Мампеля* плоская 202  
  — сферическая 208  
  молекулярная 175, 177, 234, 251  
  морфологическая 177, 191  
  образования — роста 178, 190
- Моноаммиакат бромиды лития 89
- Моногидрат хромата кальция 89
- Морфология 70, 145, 177  
  модель 177
- Напряжения 179, 183, 385  
  механические 385
- Натрий  
  азид 92, 95  
  карбонат 107
- Никель 33, 112, 114  
  окись 21, 23, 33, 48, 100  
  оксалат 96, 100  
  сульфат 105, 189  
  сульфид 110, 112  
  формат 200  
  хлорид 105, 200
- Облучение 78, 92, 95
- Однородные кристаллы 71
- Окисление  
  металлов 103, 114, 122, 314  
  углерода 38
- Оксалат марганца 131  
  свинца 109, 200
- Перекрывание зародышей 193, 218
- Переменная  
  интенсивная 153  
  разделенная 145  
  термодинамическая 24  
  физическая 32  
  химическая *Жуге — де Донде* 15, 19, 30
- Перенос  
  вещества 45, 234  
  заряда 77  
  иона 354  
  тепла 45, 65, 67  
  электрона 354
- Перестройка адсорбированного слоя 139
- Период  
  индукции 86, 124, 190  
  начальный 215  
  спада скорости 94, 190, 217  
  ускорения 94, 190
- Перхлорат аммония 94
- Поверхностная проводимость 77  
  порошков 77
- Поверхность  
  вицинальная 71  
  внутренняя 71  
  произвольной ориентации 71  
  простая 71  
  раздела 42, 164  
  удельная 72  
  чистая 79  
  эквипотенциальная 292, 295, 328
- Подвижность 244, 386
- Полупроводники  
  *n*-типа 344, 358  
  *p*-типа 345, 360
- Пористость слоя 53, 72
- Порядок реакции  
  истинный 158  
  по времени 156  
  по начальной концентрации 156
- Последовательность 161  
  диффузионных скачков 320, 324  
  простая замкнутая 298  
  — открытая 295
- Постоянная ячейки 316
- Правила ступеней реакции *Оствальда* 74
- Празеодим 116
- Превращения  
  аллотропные 87, 88  
  мартенситные 87  
  полиморфные 87  
  химические 87
- Предварительная обработка образцов 78
- Предельная толщина пленки 223
- Преобразование  
  аффинное 120, 146, 160, 162, 173  
  отношение 148, 168  
  *Лапласа* 186
- Примеси 92, 95; см. Допирование примесями
- Программирование  
  давления 30  
  температуры 30
- Проницаемость 61
- Пропускная способность 60
- Процессы  
  адсорбции 234  
  бимолекулярные 245  
  диффузии 234  
  на границе раздела фаз 234, 251, 278  
  поверхностные 79  
  элементарные 79, 175, 234
- Равновесие 24, 27  
  адсорбции 241  
  на границах раздела 311

- Радикалы 77
- Радиоактивные индикаторы 80  
изотопы 80
- Разупорядочение структуры 73, 357
- Рациональная константа *Вагнера* 307, 312
- Реактор 42, 45  
динамический 44  
закрытый 45, 48  
непрерывного типа с перемешиванием 43  
открытый 43, 48, 51  
с кипящим слоем 44  
с неподвижным слоем 44  
статический 44
- Реакции  
гетерогенные 32, 152  
гомогенные 32, 152  
изолированные 15, 21, 25, 30  
область распространения 24, 154, 161, 221, 292  
одновременные 19, 20, 27, 31, 36  
параллельные 31  
поверхностные 79  
последовательные 39  
разложения экзотермические 91, 109, 122  
— эндотермические 89, 122, 278  
термического разложения окисла 279, 281, 282, 302, 349
- Реакционная зона 145, 148, 161, 163, 201, 234, 292  
протяженность фиктивная 201, 208, 218  
— эффективная 154, 161, 201
- Режим; см. также Изменение кинетического режима  
динамический 44, 69  
диффузионный 57, 59  
квазистационарный 49, 58  
кинетический 55, 92, 378  
однородного инициирования 55  
— контакта 55  
переходный 60  
смешанный 69  
статический 46  
стационарный 53
- Рентгенограммы 71
- Свойства  
магнитные 74  
электрические 74
- Связь  
сильная 238  
слабая 238
- Серебро 112  
азид 95
- карбонат 110  
окись 89  
сульфид 118
- Симметрия 318  
плоская 318, 372  
сферическая 318, 374  
цилиндрическая (аксальная) 318.
- Система  
гетерогенная 20, 292  
гомогенная 15  
закрытая 15, 23, 46, 154  
гетерогенная 27, 31  
гомогенная 25, 27, 30, 31  
открытая 32, 48
- Скорость  
абсолютная 182  
адсорбции 239  
десорбции 239  
зародышеобразования 182, 191  
удельная 288  
фиктивная 205  
изменения числа молей компонента 25, 27, 29, 33, 41  
начальная 86, 108  
полная 54, 56, 326  
радиальная 149, 166, 170, 191, 205, 218  
реакции 23—25, 27, 30, 33, 35  
удельная 24—26, 29, 149, 258—260, 263, 296  
процесса на границе раздела 253  
фиктивная 152  
удельная 152, 154, 163
- Слой  
неподвижный 44, 52, 69  
подвижный (кипящий) 44  
полуокисленный 45  
проходной 44  
псевдооживленный 44
- Соединения  
двумерные 140  
полупроводниковые 72
- Состав 72
- Сопротивление (импеданс) 60, 298;  
см. также Закон сложения импедансов  
полное 60, 301, 303, 316
- Состояние  
изменение 27, 29, 31, 73  
квазистационарное 286, 314  
системы 30
- Спекание 78
- Спектрометрия  
ИК-спектры 77  
масс-спектрометр 77  
Оже-спектрометр 81  
рентгеновский спектрометр 78.

- Стадия  
определяющая 162, 191, 353—355, 371  
химического зародышеобразования 284  
элементарная 161, 178, 265, 275, 291  
на внешней поверхности раздела 256, 265, 270, 275, 336  
на внутренней поверхности раздела 260, 267, 273, 277, 338  
на границе раздела фаз 251
- Старение 109
- Степень  
завершенности 17, 19  
превращения 18, 28, 46, 47, 85, 167, 203  
полная 60, 213
- Стехиометрия  
коэффициент 16, 39  
отклонение 74  
уравнение 16, 25, 28
- Структура 70, 126, 385  
гранцентрированная кубическая 327
- Сублимация 74
- Сульфидирование  
металлов 104, 118, 122  
окислов металлов 118, 122  
солей 104, 112, 122
- Сферический сегмент 170, 209, 211
- Температура 68, 129, 173, 311, 349
- Теорема Коши — Липшица 31
- Теория  
Аврами 193, 194  
Алната и Джейкобса 186, 195  
Багдасарьяна 185  
Вагнера 224, 226, 308, 310  
Волькенштейна 235, 254  
Гарнера и Хейлза 199  
диффузионная 306  
Ерофеева 193, 194  
квазитермодинамическая 308  
кристаллического разупорядочения 309  
Мамтеля 170, 202, 214  
Мотта и Кабрера 222, 231  
Праута и Томпкинса 199  
случайных блужданий 320  
Эйринга 246, 320  
электрохимическая 308
- Теплопроводность 66, 68
- Термическое залечивание дефектов 131
- Термодесорбция 76
- Термодинамика 179, 314  
данные 73
- статистическая 76
- Термостат 48
- Тонкие пленки окислов металлов 222
- Уравнение  
Аврами 194  
Гельмгольца 77  
Ерофеева 194  
Праута — Томпкинса 94, 201  
скорости 30, 32, 162, 168, 177  
состояния 32
- Флуктуации 178
- Формирование адсорбированного слоя 138
- Фотолиз 95
- Фульминат ртути 99, 200
- Функция  
гомографическая 60, 151, 350, 351, 354  
заполнения 153, 157, 158  
линейная 60  
состояния системы 31
- Хемосорбция 73, 76  
прочная форма 254  
слабая форма 254
- Хромовые квасцы 189
- Центры 240  
двойные 245  
потенциальные зародышеобразования 154, 164, 183, 203  
поглощение 154, 193, 203  
хемосорбции 77
- Электроны 73  
медленные 80  
дифракция 80, 137  
Оже-электроны 81  
работа выхода 77
- Электропроводность 77
- Энергия активации 57, 127, 151, 162, 189  
адсорбции 240—242  
диффузии 271  
зародышеобразования 184  
кажущаяся 58  
хемосорбции 236  
экспериментальная 360, 366  
электропроводности 77
- Эпитаксия 116, 139
- Эффект  
Киркендалля 264  
Смита — Топли 131  
Хедвалла 74  
Холла 74
- Эффективный объем 153

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	5
Предисловие автора к русскому изданию . . . . .	7
Предисловие к французскому изданию . . . . .	9
Введение . . . . .	11

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЯ. МЕТОДЫ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ . . . . .	15
---	----

Глава 1. Степень превращения и скорость реакции . . . . .	15
---	----

I. Закрытые системы . . . . .	15
1. Реакционные параметры, характеризующие состояние системы . . . . .	15
А. Гомогенные системы . . . . .	15
а. Простая химическая реакция . . . . .	15
б. Одновременные реакции . . . . .	19
Б. Гетерогенные системы . . . . .	20
а. Общий случай . . . . .	20
б. Пример реакции в системе твердое тело — газ . . . . .	21
2. Скорость реакции в закрытой системе . . . . .	23
А. Определение . . . . .	23
Б. Соотношение между скоростью реакции и скоростью изменения числа молей какого-либо компонента . . . . .	25
а. Закрытая гомогенная система. Случай единственной реакции . . . . .	25
б. Закрытая гомогенная система. Случай нескольких параллельных реакций . . . . .	27
в. Закрытая гетерогенная система. Случай нескольких параллельных реакций . . . . .	27
В. Кинетическое уравнение . . . . .	30
а. Изолированная реакция в закрытой гомогенной системе . . . . .	30
б. Параллельные реакции в закрытой гомогенной системе . . . . .	31
в. Параллельные реакции в закрытой гетерогенной системе . . . . .	31
II. Открытые системы . . . . .	32
1. Скорость реакции . . . . .	33
а. Случай одной реакции . . . . .	33
б. Случай нескольких реакций . . . . .	36
2. Уравнение скорости реакции в открытой системе газ — твердое тело . . . . .	40
Список литературы . . . . .	41

Глава 2. Выбор аппаратуры и экспериментальных условий . . . . .	42
---	----

I. Случай порошкообразных твердых образцов . . . . .	43
1. Динамический режим . . . . .	44
2. Статический режим . . . . .	46
А. Закрытые системы . . . . .	46
а. Прямые измерения в объеме реактора . . . . .	46
б. Измерения в сообщающейся с реактором ячейке . . . . .	46
Б. Открытые системы . . . . .	48
а. Смесь газообразных реагента и продукта реакции . . . . .	48
б. Случай, когда в реакторе присутствует один газ-реагент или продукт, разбавленный инертным газом . . . . .	50



в. Случай, когда в реакторе присутствует только один газ-реагент или продукт . . . . .	51
3. Смешанный режим . . . . .	69
4. Исследование компонентов химической системы . . . . .	69
А. Характеристики компонентов системы и их изменений . . . . .	70
а. Структура и морфология . . . . .	70
б. Состав . . . . .	72
в. Термодинамические данные . . . . .	73
г. Электрические и магнитные свойства . . . . .	74
д. Характеристика поверхности . . . . .	75
Б. Предварительная обработка образцов . . . . .	78
II. Случай компактных поли- или монокристаллических образцов . . . . .	79
А. Исследование поверхности . . . . .	79
Б. Микроанализ поверхностных процессов . . . . .	79
а. Приготовление чистых поверхностей . . . . .	79
б. Методы поверхностного микроанализа . . . . .	80
Список литературы . . . . .	82
 Глава 3. Экспериментальные результаты по кинетике реакций газ — твердое тело . . . . .	85
I. Типичные формы кривых превращения и скорости реакций и их изменение под воздействием различных факторов и способов обработки образцов . . . . .	85
1. Кинетические кривые с нулевой начальной скоростью . . . . .	86
А. Бездиффузионные физико-химические превращения . . . . .	87
Б. Собственно химические превращения . . . . .	87
а. Разложение твердых веществ . . . . .	88
б. Восстановление окислов металлов . . . . .	100
в. Окисление металлов . . . . .	103
г. Сульфидирование металлов и солей . . . . .	104
д. Другие реакции . . . . .	107
2. Кинетические кривые с ненулевой начальной скоростью . . . . .	108
А. Случай максимальной начальной скорости . . . . .	109
а. Разложение твердых веществ . . . . .	109
б. Восстановление окислов металлов . . . . .	111
в. Окисление солей . . . . .	112
г. Сульфидирование солей . . . . .	112
д. Окисление металлов и сплавов . . . . .	114
е. Сульфидирование металлов и окислов . . . . .	118
3. Выводы . . . . .	120
А. Каковы факторы, способные вызвать изменения кинетического режима? . . . . .	121
Б. Виды обработки, влияющие на период индукции либо оказывающие каталитическое или ингибирующее действие . . . . .	125
В. Другие важные факторы: структура, морфология, температура и давление . . . . .	126
II. Аномальные зависимости скорости реакции от температуры и давления . . . . .	129
1. Влияние повышения температуры на скорость окисления углеродных волокон в области выше 1000°С . . . . .	129
2. Влияние понижения давления паров воды на скорость термического разложения некоторых кристаллогидратов . . . . .	131
III. Экспериментальные результаты, относящиеся к процессам зародышеобразования . . . . .	134
А. Зародышеобразование в слое адсорбата . . . . .	136
Б. Поверхностное зародышеобразование трехмерных фаз . . . . .	139
Список литературы . . . . .	140

## Глава 4. Использование экспериментальных результатов и уравнение скорости . . . . . 145

- А. Выделение переменной  $\alpha$  в уравнении скорости химической реакции . . . . . 145
  - а. Аффинное преобразование в семействе экспериментальных кинетических кривых . . . . . 146
  - б. Функция  $f(\alpha)$  как характеристика протяженности реакционной зоны . . . . . 148
  - в. Экспериментальные данные, характеризующие функцию  $k(T, P_j)$  . . . . . 150
  - г. Соответствие между уравнениями скорости в кинетике гомогенных и гетерогенных химических реакций . . . . . 152
- Б. Случай, когда кинетические кривые не трансформируются друг в друга при аффинном преобразовании . . . . . 160
  - а. Эффективная реакционная зона состоит из нескольких однородных областей распространения . . . . . 161
  - б. Эффективная реакционная зона составлена из отдельных островков, разделенных во времени и в пространстве . . . . . 163

## Список литературы . . . . . 176

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ОСНОВЫ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ . . . . . 177

### Глава 5. Морфологические модели образования и роста зародышей . . . . . 177

- I. Образование и рост зародышей . . . . . 178
  - 1. Законы зародышеобразования . . . . . 178
    - А. Гомогенное и гетерогенное зародышеобразование . . . . . 178
      - а. Термодинамический подход . . . . . 179
      - б. Кинетический подход . . . . . 182
    - Б. Зародышеобразование в одну стадию . . . . . 184
    - В. Зародышеобразование в несколько стадий . . . . . 185
  - 2. Морфологические модели образования и роста зародышей . . . . . 190
    - А. Случайное зародышеобразование в объеме твердого реагента . . . . . 193
    - Б. Экспоненциальный период ускорения . . . . . 197
    - В. Зародышеобразование на поверхности твердого реагента . . . . . 202
      - а. Плоская модель . . . . . 202
      - б. Сферическая модель . . . . . 208
    - Г. Случай очень быстрого возникновения зародышей на поверхности реагента . . . . . 219
- II. Краткое изложение теории роста тонких пленок окислов металлов . . . . . 222
  - 1. Определение предельной толщины пленки  $x_0$  . . . . . 223
    - А. Толщина пленки  $X$  значительно превосходит  $x_0$  . . . . . 226
    - Б. Толщина пленки мала по сравнению с  $x_0$  . . . . . 226
      - а. Рост тонких пленок . . . . . 227
      - б. Рост сверхтонких пленок. Обратный логарифмический закон . . . . . 229

## Список литературы . . . . . 232

### Глава 6. Молекулярные модели и элементарные процессы . . . . . 234

- I. Элементарные процессы подвода и переноса реагирующих веществ . . . . . 234
  - А. Процессы адсорбции . . . . . 234
    - а. Адсорбционная емкость поверхности . . . . . 34
    - б. Диссоциация адсорбированных молекул . . . . . 237
  - в. Модель Ленгмюра. Расчет скоростей адсорбции и десорбции . . . . . 239

г. Межмолекулярные взаимодействия в слое адсорбата и гетерогенность поверхности . . . . .	244
д. Реакции между адсорбированными молекулами. Бимолекулярные процессы . . . . .	245
Б. Диффузионный скачок . . . . .	246
а. Вероятность диффузионного скачка в одном направлении . . . . .	246
б. Эффективная частота скачков в данном кристаллографическом направлении . . . . .	250
II. Элементарные процессы на границе раздела фаз . . . . .	251
А. Элементарные процессы на границе раздела при окислении металлов (с образованием защитного слоя) . . . . .	251
а. Случай, когда твердая фаза MG — полупроводник <i>n</i> -типа с катионами в междоузлиях . . . . .	256
б. Случай, когда твердая фаза MG — полупроводник <i>n</i> -типа с анионными вакансиями . . . . .	265
в. Случай, когда твердая фаза MG — полупроводник <i>p</i> -типа с катионными вакансиями . . . . .	270
г. Случай, когда твердая фаза MG — полупроводник <i>p</i> -типа с междоузельными анионами . . . . .	274
Б. Элементарные процессы на границе раздела в отсутствие защитного слоя продукта реакции . . . . .	278
а. Обратимые эндотермические реакции разложения . . . . .	278
б. Восстановление окислов металлов водородом . . . . .	283
В. Реакции в отсутствие защитного слоя твердого продукта. Стадия химического зародышеобразования . . . . .	284
Список литературы . . . . .	289
 Глава 7. Сочетание элементарных стадий в квазистационарном приближении . . . . .	291
I. Квазистационарное приближение . . . . .	291
А. Случай реакций в гетерогенной системе . . . . .	292
Б. Комбинация стадий в предположении их обратимости и одинаковой локализации . . . . .	295
II. Реакции, в которых защитный слой продукта не образуется . . . . .	302
1. Реакции термического разложения . . . . .	302
2. Восстановление окислов металлов водородом . . . . .	303
III. Образование защитного слоя продукта . . . . .	304
1. Общие аспекты проблемы . . . . .	304
А. Обзор основных теорий . . . . .	304
а. Диффузионная теория . . . . .	306
б. Квазитермодинамическая теория . . . . .	308
в. Электрохимическая теория . . . . .	308
г. Теория кристаллического разупорядочения . . . . .	309
Б. Влияние давления и температуры для случая, когда реализуется равновесие на границах раздела . . . . .	311
В. Полное уравнение кинетики окисления металлов в термодинамической формулировке диффузионной теории . . . . .	314
2. Комбинация элементарных процессов в предельных случаях структурной теории . . . . .	319
А. Последовательность диффузионных скачков . . . . .	320
а. Выражение для коэффициента диффузии в теории случайных блужданий . . . . .	320
б. Применение стационарного приближения к описанию последовательности диффузионных скачков . . . . .	324
в. Случай, когда эквипотенциальные поверхности имеют переменную площадь . . . . .	328

Б. Применение квазистационарного приближения к различным предельным случаям разупорядочения . . . . .	330
а. Решение систем уравнений . . . . .	331
б. Закон импедансов и дополнительные уравнения для случая, когда защитный слой — полупроводник $n$ - или $p$ -типа . . . . .	344
Список литературы . . . . .	347
<b>Глава 8. Упрощенное кинетическое описание. Зависимость от давления и температуры. Изменения кинетического режима . . . . .</b>	<b>349</b>
I. Зависимость от давления и температуры для «чистых» систем . . . . .	349
1. Зависимость от давления в отсутствие защитного слоя продукта . . . . .	349
А. Термическое разложение окислов металлов . . . . .	349
Б. Восстановление окислов металлов водородом . . . . .	350
2. Образование защитного слоя. Зависимость от давления и температуры . . . . .	353
А. Пример расчета зависимости скорости от давления для случая, когда защитный слой — полупроводник $n$ -типа . . . . .	353
а. Разупорядоченность в форме межузельных катионов . . . . .	353
б. Другие типы разупорядоченности . . . . .	357
Б. Попытка интерпретации экспериментальной энергии активации в различных предельных случаях разупорядочения . . . . .	360
В. Обсуждение пределов применимости упрощающих предположений . . . . .	368
Г. Идентификация стадии, определяющей скорость реакции . . . . .	371
а. Как показать, что определяющая стадия только одна? . . . . .	371
б. Локализация определяющей стадии . . . . .	371
II. Изменения кинетического режима . . . . .	378
1. Изменения режима первого рода . . . . .	378
А. Определение . . . . .	378
Б. Пример . . . . .	378
В. Выявление изменений режима первого рода . . . . .	379
а. Изменение режима — результат перехода от одной определяющей стадии к другой . . . . .	379
б. Изменение режима первого рода — результат перехода от одной комбинации определяющих стадий к другой (или к единственной стадии) . . . . .	380
Г. Воздействие на морфологию . . . . .	380
2. Изменения режима второго рода . . . . .	380
А. Определение . . . . .	380
Б. Пример . . . . .	381
В. Влияние размеров зерен . . . . .	381
3. Изменения кинетического режима смешанного типа . . . . .	381
А. Определение . . . . .	381
Б. Пример из числа реакций с образованием защитного слоя . . . . .	382
4. Выводы . . . . .	383
III. Поиски факторов, характеризующих эволюцию в системе газ — твердое тело . . . . .	384
А. Типы эволюции . . . . .	384
Б. Примеры . . . . .	385
а. Пример совместного влияния напряжений и структуры . . . . .	385
б. Роль ионной подвижности . . . . .	386
IV. Выводы . . . . .	387
Список литературы . . . . .	388
Предметный указатель . . . . .	390

## УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

П. Барре

### КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Редактор С. Оганесян  
Художник Б. Кузнецов  
Художественный редактор Н. Блинов  
Технический редактор Г. Алюлина

Сдано в набор 31.03.76.  
Подписано к печати 14.10.76.  
Вумага тип. № 2 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub> = 12,50 бум. л. 25 печ. л.  
24,49 уч.-изд. л. Изд. № 3/8564  
Цена 2 р. 61 к. Зак. 181

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»  
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Набрано и сматрицировано в  
ордена Трудового Красного Знамени  
Ленинградской типографии № 2  
имени Евгений Соколовой  
Союзполиграфпрома при Государственном  
комитете Совета Министров СССР по делам  
издательств, полиграфии и книжной торговли  
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.  
Отпечатано в Ленинградской типографии № 8  
Союзполиграфпрома при Государственном комитете  
Совета Министров СССР по делам издательств,  
полиграфии и книжной торговли.  
190000, Ленинград, Прачечный пер., 6.



2р. 61к.