

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. С. Евяколовян и А. Б. Налбандян

Измерение температурной зависимости коэффициента
рекомбинации атомного водорода на твердых поверхностях

(Представлено Н. Н. Семеновым 4 VI 1947)

В предыдущей работе (¹), пользуясь новым методом, разработанным в нашей лаборатории, был определен коэффициент рекомбинации ε_{H} атомного водорода на различных поверхностях. Настоящая работа посвящена измерениям температурной зависимости этой величины.

Как показали опыты и соответствующие вычисления, коэффициент рекомбинации ε_{H} растет с температурой по закону $\varepsilon_{\text{H}} = \varepsilon_0 e^{-E_1/RT}$, где E_1 в зависимости от природы поверхности, на которой происходит рекомбинация, колеблется от 9 до 13 ккал.

Методика эксперимента тождественна описанной в предыдущей статье.

Вместо примененного ранее сосуда из проплавленного пирекса мы пользовались кварцевой трубкой диаметром 2.1 см, длиной 10 см. Для получения минимального значения нижнего предела воспламенения реакционный сосуд, как и раньше, промывался раствором $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Как оказалось, нижний предел, вне зависимости от материала сосуда (проплавленный пирекс или кварц), оказался практически одним и тем же. Это позволяет думать, что вероятность гибели активного центра определяется не материалом, а состоянием его поверхности. Стержни, поверхность которых подвергалась исследованию, обрабатывались по-разному. В некоторых случаях — промывались хромовой смесью, а затем дистиллированной водой, в других — только кипятились в дистиллированной воде. Стержни, после вставления в реакционный сосуд, за исключением одного случая, указанного ниже, обрабатывались вспышками водородо-кислородной смеси до тех пор, пока не получались воспроизводимые значения для нижнего предела воспламенения.

Измерение предела производилось мембранным манометром, чувствительностью 0,01 мм Hg на мм шкалы.

В таблице 1 приведены значения нижнего предела воспламенения, измеренные при различных температурах, как в пустом сосуде, так и в присутствии стержней.

Таблица 1

Нижний предел воспламенения в зависимости от температуры в сосуде, обработанном $K_2V_6O_7$, и в присутствии стержней из различного материала.

Температура °C	420	440	465	483	510	565
P_1 в мм Hg в кварцевом сосуде, промытом раствором $K_2V_6O_7$, $d=2,1$ см	0,88	—	0,63	—	0,44	0,34
P_1 в присутствии кварцевого стержня $\Delta=0,1$ см (необработанный стержень)	—	—	—	—	0,86	0,65
P_1 в присутствии кварцевого стержня $\Delta=0,073$ см	1,17	—	0,88	—	0,58	0,44
P_1 в присутствии фарфорового стержня $\Delta=0,15$ см	—	—	1,25	—	0,87	0,63
P_1 в присутствии фарф. стержня $\Delta=0,15$ см (стержень с начала и до конца находился в реакционном пространстве)	—	—	0,90	—	0,65	0,50
P_1 в пирексовом сосуде, промытом $K_2V_6O_7$, $d=6,5$ см	—	0,29	0,25	2,0	—	—
P_1 в присутствии стержня из нержавеющей стали $\Delta=0,2$ см	—	1,26	1,10	1,0	—	—

Опыты, приведенные в строчках 4 и 5, отличаются тем, что в первом случае стержень на все время измерений был оставлен в реакционном сосуде, во втором, также как в остальных случаях, вводился лишь в момент измерения предела, после которого, подвижным электромагнитом, снова выводился из реакционного пространства.

Чтобы устранить возможность сильного окисления поверхности нержавеющей стали, из которой был изготовлен металлический стержень, опыты по воздействию последнего на нижний предел воспламенения были проведены в сосуде из проплавленного пирекса, промытого раствором $K_2V_6O_7$, диаметром 6,56 см. В этом сосуде мыс полуострова воспламенения лежал в области 320°C , и мы имели возможность исследовать действие металлического стержня при сравнительно низких температурах (см. строч. 6 и 7 табл. 1).

Пользуясь выведенной одним из нас формулой для вычисления коэффициента рекомбинации ε_n (вероятность гибели активного центра на поверхности) атомного водорода на твердых поверхностях, нетрудно по экспериментальным данным, приведенным в таблице 1, вычислить его температурную зависимость.

Согласно этой формуле

$$\varepsilon_n = \frac{4\lambda}{3} \frac{\alpha N_1(x_2) - J_1(x_2)}{J_0(x_2) - \alpha N_0(x_2)} \quad (1)$$

$$\text{где } \alpha = \frac{J_0(x_1) - RSJ_1(x_1)}{N_0(x_1) - RSN_1(x_1)}; \quad x_1 = \frac{P_1 d}{2\sqrt{B}}; \quad x_2 = \frac{P_1 \Delta}{2\sqrt{B}};$$

P_1 — нижний предел воспламенения в присутствии стержня.
 d и Δ — диаметры реакционного сосуда и стержня соответственно.

$RS = \frac{4}{3} \frac{\lambda}{\epsilon_c}$, где λ — длина свободного пробега атома водорода.

ϵ_n — коэффициент рекомбинации последнего на поверхности реакционного сосуда, B — константа для данной температуры, численное значение которой взято из предыдущей работы (1).

$J_0(x)$ и $J_1(x)$ — функции Бесселя нулевого и первого порядков.
 $N_0(x)$ и $N_1(x)$ функции Неймана тех же порядков. В таблице 2 даны численные значения ϵ_n для различных температур в зависимости от материала и состояния поверхности, вычисленные по формуле 1. Значения ϵ_n для пустого сосуда, промытого $K_2V_4O_7$ вычислены по формуле Н. Семенова (2).

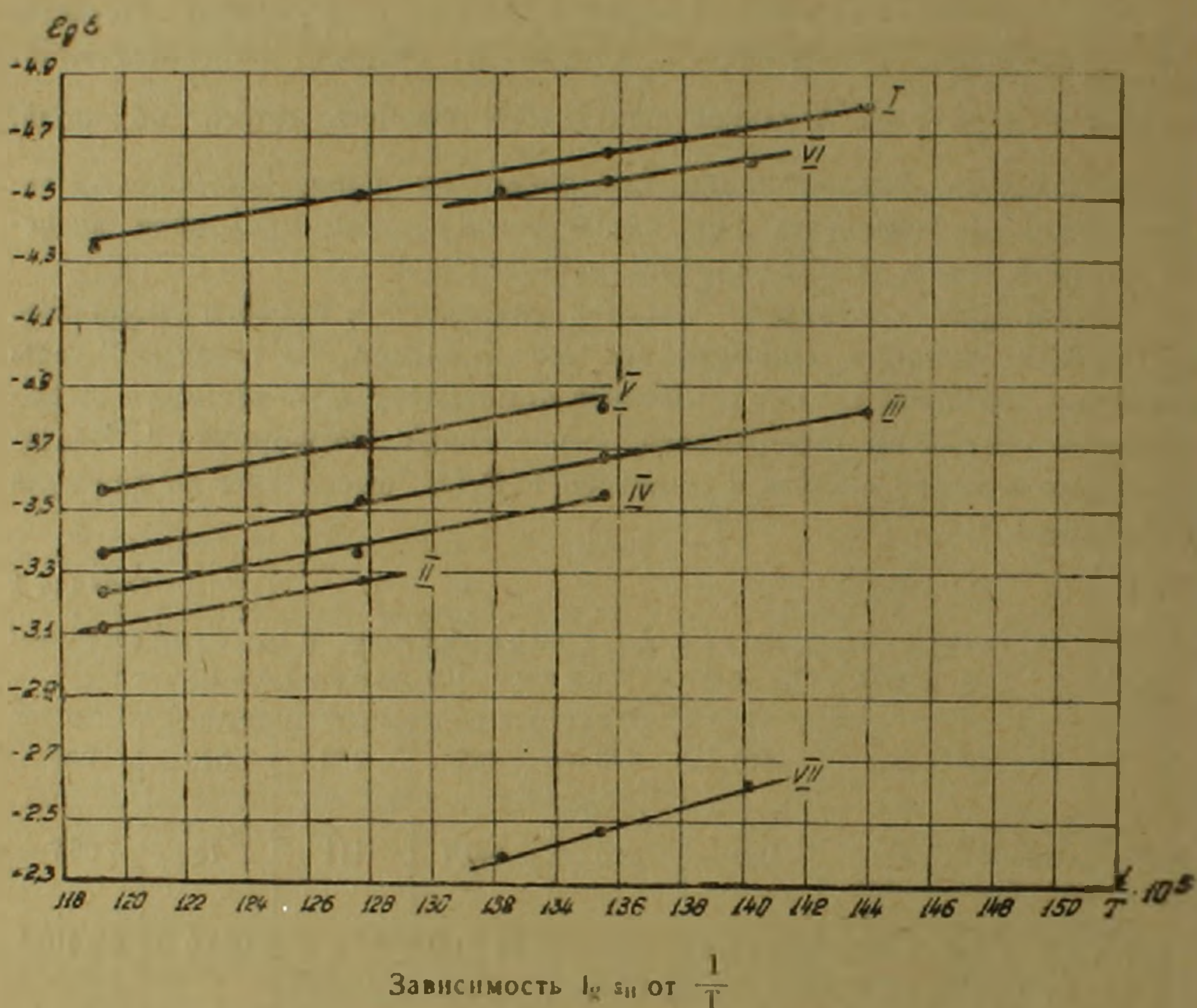
Таблица 2

Значения ϵ_n в зависимости от температуры и состояния поверхности, вычисленные по формуле 1

Температура °C	420	440	465	483	510	565
Значения B	282	225	146,5	111	75	36,7
ϵ_n на поверхности кварца промытого раствором $K_2V_4O_7$ $d=2,1$ см	$1,64 \cdot 10^{-5}$	—	$2,26 \cdot 10^{-5}$	—	$3,08 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$
ϵ_n на поверхности кварцевого стержня $\Delta=0,1$ см (необработ.)	—	—	—	—	$5,33 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$
ϵ_n на поверхности кварцевого стержня $\Delta=0,073$ см	$1,52 \cdot 10^{-4}$	—	$2,15 \cdot 10^{-4}$	—	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$4,33 \cdot 10^{-4}$
ϵ_n на поверхности фарф. стержня $\Delta=0,15$ см	—	—	$2,86 \cdot 10^{-4}$	—	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$
ϵ_n на поверхности фарф. стержня $\Delta=0,15$ см (стержень находился в реакционном пространстве постоянно).	—	—	$1,17 \cdot 10^{-4}$	—	$1,92 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-4}$
ϵ_n на поверхности проплавленного пирекса промытого раствором $K_2V_4O_7$	—	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	—	—
ϵ_n на поверхности стержня из нержавеющей стали $\Delta=0,2$ см	—	$2,38 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^{-5}$	—	—

Как видно из таблицы 2, ϵ_n быстро растет с повышением температуры. На рис. (см. на стр. 60) представлена зависимость $\lg \epsilon_n$ от $\frac{1}{T}$. Все данные по температурной зависимости ϵ_n , за исключением относящихся к измерениям с железным стержнем, хорошо ложатся на параллельные прямые. Это означает, что температурный коэффициент ϵ_n на этих по-

поверхностях один и тот же. Из наклона прямых находим теплоту активации E_1 на кварце, фарфоре и поверхности покрытой $K_2V_2O_7$, $E_1 = 9000$ кал. Для железа $E_1 = 13000$ кал.



(Нумерация кривых соответствует порядку строчек таблицы 2)

Из непосредственных измерений температурной зависимости коэффициента рекомбинации атомного водорода на поверхности пирекса Смит (3) нашел в интересующей нас области температур $E_1 = 8000$ кал. Рассматривая ряд экспериментальных данных по температурной зависимости нижнего предела в смеси водорода с кислородом, Воеводский (4) у нас в Институте получил ту же величину.

В заключение отметим тесную связь, существующую между температурными зависимостями величин ε_n и нижнего предела воспламенения в сосудах без стержней. Как известно, нижний предел воспламенения определяется из равенства

$$K_2(O_2) = K_4, \quad (2)$$

где $K_2 = K_2 e^{-\frac{E_2}{RT}}$ есть константа скорости реакции разветвления $H + O_2 = OH + O$; E_2 — энергия активации этой реакции равная 18000 кал (1) и K_4 — константа скорости обрыва цепи, которую в случае очень малых

ε_1 и следовательно малых значений P_1 , согласно полученному выше, можно выразить следующей зависимостью

$$K_4 = K_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

Подставляя значения для K_2 и K_4 в уравнение (2), получим для нижнего предела следующее выражение

$$P_1 = A e^{-\frac{E_2 - E_1}{RT}} = A e^{-\frac{9000}{RT}},$$

хорошо описывающее данные, полученные нами для нижнего предела как в сосудах, промытых раствором $K_2B_4O_7$, проплавленного пирекса, кварца, промытого раствором фтористого водорода, обработанного многократными воспламенениями, так и в присутствии кварцевого и фарфорового стержней, ε_1 на которых меняется с температурой по тому же закону, что и ε_2 на стенках сосуда. Так как ε_1 на железе меняется с температурой по другому закону, то естественно, что введение железного стержня в кварцевый и пирексовый сосуды изменяет температурный ход нижнего предела.

Авторы приносят благодарность В. В. Воеводскому за ценные дискуссии.

Институт Химической Физики
Академии Наук СССР.
Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР
Москва—Ереван. 1947. май.

Ն. Ս. ԵՆԻՎՈԼՈՒՄՅԱՆ ԵՎ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆՅԱՆ

Խառնուրդ մակերեսների վրա առումական ջրածնի ռեկոմբինացիայի գործակցի ջերմային կախվածության չափումը

Նախորդ աշխատանքում, մեր լաբորատորիայում մշակված նոր մեթոդով, որոշվել էր առումական ջրածնի ռեկոմբինացիայի գործակցը ε_1 զանազան մակերեսների վրա։ Ներկա աշխատանքը նվիրված է այդ մեթոդյան ջերմային կախվածության չափումներին։

Փորձերը և համապատասխան հաշվարկները ցույց տվին, որ ռեկոմբինացիայի գործակցը ε_1 աճում է ջերմության հետ, ըստ օրենքի $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 e^{-\frac{E_1}{RT}}$, որտեղ E_1 նայած այն մակերեսի բնույթին, որի վրա կատարվում է ռեկոմբինացիան, տատանվում է 9-ից մինչև 13 կկալ։ Ստորին սահմանը, անկախ անոթի նյութից (պիրեքս կամ քվարց) գործնականորեն միևնույնը դուրս էկալի։ Այս հանգամանքը թույլ է տալիս կարծել, որ ազդեցություն ունեցող իզոթերմալ խառնուրդային համակարգերը որոշվում է ոչ թե անոթի նյութով, այլ վերջինիս մակերեսի վիճակով։

Օգտվելով մեզնից մեկի կազմած կարծիքից մակերեսների վրա առումական ջրածնի ռեկոմբինացիայի գործակցը ε_1 (ազդեցություն ունեցող իզոթերմալ խառնուրդային համակարգերի վրա) հաշվելու բանաձևից, աղյուսակ 1-ում բերված փորձական տվյալներով հեշտությամբ կատարվում է նրա ջերմային կախվածության հաշվումը։

Աղյուսակ 2-ում տրված են այդ բանաձևով հաշված ε_1 թվական նշանակությունները, զանազան ջերմաստիճանների համար, նայած նյութին և մակերեսի վիճակին։ $K_2B_4O_7$ — լվացված կատարկ անոթի համար ε_1 նշանակությունները հաշված են ըստ Ն. Սեմյոնովի բանաձևի։

Ինչպես հրեւում է ազդուում 2-ին, ջերմության աման հետ միասին արագ անում է ϵ_H ֆլուորի, ֆորֆորի և $K_2B_6O_{11}$ -ով ծածկած մակերեսի վրա ակտիվացման ջերմությունը E_1 , գտնված է 9000 կալ, երկաթի համար $E_1=13000$ կալ:

Նույն բնագավառի համար պիրեքսի գեղջում Սմիթը գտել է $E_1=8000$ կալ:

Հարկավոր է նշել նաև այն սերա կապը, որ գոյություն ունի ϵ_H մեծությունների ջերմային կախվածությունների և ձող չափաբանակող անոթների մեջ բոցազառման ստորին սահմանի միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Налбандян и С. Шубина. Ж. Ф. Х., 11, 1249, 1946. 2. Н. Семенов. Acta Physicochimica USSR, 18, 93, 1943. 3. W. Smith. J. Chem. Phys. 11, 110, 1943. 4. В. Воеводский. Кандидатская диссертация, Москва, 1944.