

I N S T Y T U T C H E M I I F I Z Y C Z N E J P A N
Z A K Ł A D K A T A L I Z Y N A M E T A L A C H

KINETYKA REKOMBINACJI ATOMOWEGO WODORU
NA FILMACH METALI PRZEJŚCIOWYCH

Praca mgr inż. Aleksandra Jabłońskiego
przedstawiona jako rozprawa doktorska
wykonana w latach 1971 - 1975
pod kierunkiem
Prof. dr Wacławy Palczewskiej
w Zakładzie Katalizy na Metalach
IChF PAN

W A R S Z A W A 1 9 7 5

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.133/75/1



70000000012828



B 133/75

Pragnę wyrazić gorące podziękowanie
Prof. dr W. Palczewskiej za kierowanie pracą
oraz życzliwą opiekę w czasie jej wykonywania.

Kolegom z Zakładu Katalizy na Metalach
serdecznie dziękuję za szereg cennych uwag
dotyczących niniejszej pracy.

Aleksander Jabłoński

S p i s t r e ś c i

	str.
I. C E L P R A C Y	1
II. C Z Ę Ś Ć L I T E R A T U R O W A	
1. HETEROGENICZNA REKOMBINACJA ATOMÓW	3
1.1. Heterogeniczne reakcje dwucząsteczkowe	3
1.2. Kinetyka reakcji rekombinacji atomów	4
1.3. Mechanizm heterogenicznej rekombinacji atomów	8
1.3.1. Wzór Laidlera	9
1.3.2. Mechanizm DeBoera i Van Steenisa	10
1.3.3. Mechanizm Tsu i Boudarta	14
1.3.4. Mechanizm Gelba i Kima	18
2. HOMOGENICZNA REKOMBINACJA ATOMÓW	22
3. PRZEGLĄD METOD EKSPERYMENTALNYCH	28
3.1. Wytwarzanie oraz oznaczanie stężenia atomów .	28
3.1.1. Wytwarzanie atomów	28
3.1.2. Określanie stężenia atomów	30
3.2. Metody eksperymentalne badania heterogenicznej rekombinacji atomów	33
3.2.1. Metody dyfuzyjne	34
3.2.2. Metoda efuzyjna	35
3.2.3. Metoda statyczna	36
4. WSPÓŁCZYNNIK DYFUZJI WZAJEMNEJ ATOMOWEGO I CZĄSTECZKOWEGO WODORU	38
4.1. Podstawowe wzory	38

4.2. Przegląd najczęściej stosowanych funkcji potencjalnych oraz ich parametrów dla oddziaływania $H - H_2$	42
4.2.1. Twarde sprężyste kule	42
4.2.2. Potencjał Sutherlanda	42
4.2.3. Zmodyfikowany potencjał Buckinghama (6 - exp)	43
4.2.4. Potencjał Lennarda - Jonesa (6 - 12)	44

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5. ROZKŁAD STĘŻENIA ATOMÓW W RURZE CYLINDRYCZNEJ	49
5.1. Równanie różniczkowe opisujące stężenie atomów	49
5.2. Warunki brzegowe	52
5.3. Równania uproszczone i ich rozwiązania	58
5.3.1. Równania jednowymiarowe	58
5.3.2. Równania trójwymiarowe	62
6. ANALIZA METODY SMITHA - LINNETTA	65
6.1. Opis przyjętego modelu	67
6.2. Obliczenia	71
6.2.1. Obliczanie wartości funkcji Bessela	72
6.2.2. Wyznaczanie pierwiastków równania $J_0(x) = x \delta J_1(x)$	72
6.2.3. Obliczanie wartości parametru A	72
6.2.4. Wyniki obliczeń	76

7. WPŁYW REAKCJI HOMOGENICZNEJ NA WYNIKI ANALIZY METODĄ SMITHA - LINNETTA	85
8. OPIS STOSOWANEJ METODY DOŚWIADCZALNEJ ORAZ WYNIKI POMIARÓW	91
8.1. Opis aparatury	91
8.2. Stosowane materiały	95
8.3. Procedura doświadczalna	97
8.4. Obliczanie współczynnika rekombinacji	99
8.4.1. Analiza danych doświadczalnych metodą Smitha - Linnetta	100
8.4.2. Analiza danych doświadczalnych w oparciu o równanie (6.6)	103
8.5. Analiza błędów przypadkowych	105
8.6. Analiza ilościowa badanych filmów	107
8.7. Wyniki pomiarów	109
8.7.1. Podłoża	112
8.7.2. Nikiel	115
8.7.3. Miedź	131
8.7.4. Stopy Ni Cu	131
8.7.5. Pallad	137
9. OSZACOWANIE WIELKOŚCI KRYSTALITÓW W FILMACH NIKLU I PALLADU	146
10. Dyskusja wyników i wnioski	155

IV. Z E S T A W I E N I E W N I O S K Ó W 167

V. L I T E R A T U R A C Y T O W A N A 170

VI. U Z U P E Ł N I E N I E

(załączone osobno)

I. C E L P R A C Y

Studia nad katalitycznymi własnościami powierzchni metali prowadzone są obecnie na dwóch typach obiektów. Z jednej strony obiektami badań są cienkie warstwy (filmy) i monokryształy metali przygotowane w bardzo czystych warunkach; z drugiej, badane są metale silnie zdyspergowane, osadzone na porowatych nośnikach. Obiektem o pośrednich cechach byłby dwuwymiarowy model katalizatora na nośniku, w którym można łatwo kontrolować czystość powierzchni i rozmiar krystalitów. Jako model ten Anderson [1 - 5] zaproponował ultracienkie filmy metali, w których ogólna ilość metalu na powierzchni odpowiada warstwie monoatomowej (jakkolwiek jest on obecny w postaci odizolowanych od siebie krystalitów). Możliwe jest wówczas dokładne sprecyzowanie warunków przygotowania takich obiektów - czasu i szybkości napyłania, temperatury, stężenia powierzchniowego itp. Wykazano, że takie filmy niklu i platyny mają aktywność porównywalną z aktywnością ciągłych filmów grubych w reakcjach hydrogenolizy i izomeryzacji węglowodorów [2].

W Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN od wielu lat prowadzone są badania reakcji wodoru na powierzchniach metali przejściowych - Ni, Pd, stopów Ni-Cu. W pracy niniejszej postawiono za cel określenie własności katalitycznych cienkich filmów tych metali na przykładzie reakcji rekombinacji atomowego wodoru. Jest to jedna z najprostszych katalitycznych reakcji heterogenicznych; doczekała się ona obszernych opracowań przeglądowych w postaci dużego artykułu Wise'a i Wooda [6] oraz monografii Ławrienki [7].

Technika doświadczalna umożliwiająca badanie kinetyki rekombinacji atomów - metoda Smitha-Linnetta, jest rozwijana w Zakładzie Katalizy na Metalach od 1966 r. Zaproponowana przez autorów tej metody analiza danych doświadczalnych, prowadząca do określenia aktywności powierzchni, opiera się na bardzo uproszczonym modelu matematycznym. Uproszczenie to może prowadzić do wyników obarczonych błędem, szczególnie w przypadku powierzchni o aktywnościach bardzo dużych i bardzo małych. Postanowiono opracować dokładniejszą metodę analizy danych doświadczalnych oraz oszacować ilościowo błędy popełniane w analizie uproszczonej.

II. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. HETEROGENICZNA REKOMBINACJA ATOMÓW

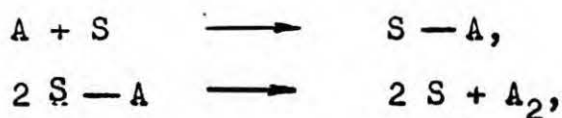
1.1. Heterogeniczne reakcje dwucząsteczkowe [8]

Heterogeniczna reakcja dwucząsteczkowa może zajść według następujących mechanizmów:

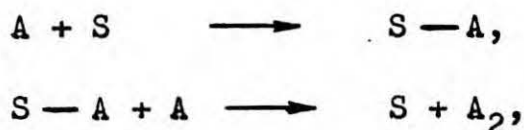
1. Adsorpcja cząsteczek obu substratów na powierzchni \rightarrow reakcja \rightarrow desorpcja produktów.
2. Adsorpcja cząsteczek jednego z substratów \rightarrow reakcja admolekuł z cząsteczkami drugiego substratu uderzającymi o powierzchnię \rightarrow desorpcja produktów.

Mechanizm pierwszy był postulowany przez Langmuira, a później przejęty przez Hinshelwooda i Bonhoeffera. Obecnie wiąże się z nim zazwyczaj nazwisko Hinshelwooda. Drugi mechanizm, początkowo postulowany przez Rideala, był stosowany w pracach Eley'a i innych autorów.

W przypadku heterogenicznej rekombinacji atomów mechanizm Hinshelwooda będzie miał postać



a mechanizm Rideala



gdzie A - atom, S - miejsce adsorpcji.

Należy również wspomnieć o trzecim mechanizmie rekombinacji atomów. Reakcja ta może zachodzić poprzez zderzenie dwóch atomów z fazy gazowej w bezpośrednim sąsiedztwie powierzchni, która stabilizuje powstającą cząsteczkę odbierając część energii wyzwolanej podczas reakcji. Udział tego mechanizmu w po-

Należy to rozumieć jako stronek tego co padnie i obiję
 się od powrotem jako atomy do codziennie; liczy zdena
 Licznik: ogólna liczba zdarzeń / 5 - liczba zdarzeń, których atomi / 5
 Mianownik: ogólna liczba zdarzeń / 5; $\gamma = \frac{\text{licznik}}{\text{mianownik}}$
 patrz wzd' 1.2 str. 5

równaniu z poprzednimi dwoma jest bardzo mały, tak że przy analizie danych kinetycznych zazwyczaj się go pomija.

1.2. Kinetyka reakcji rekombinacji atomów

Liczne badania poświęcone heterogenicznej rekombinacji atomów wykazały, że jest ona reakcją złożoną, będącą wypadkową szeregu prostszych procesów. Podana niżej analiza kinetyczna tej reakcji dokonana została przez Linnetta [9,100].

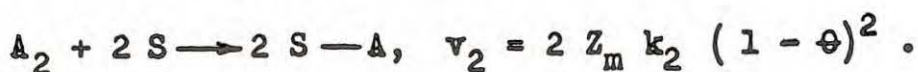
Wprowadźmy na początku pojęcie współczynnika rekombinacji. Jest to stosunek liczby atomów zderzających się z daną powierzchnią i ulegających reakcji rekombinacji do ogólnej liczby zderzeń atomów z tą powierzchnią. Rozważmy układ składający się z ciała stałego graniczącego z mieszaniną gazową atomów i cząsteczek. Niech na powierzchni ciała stałego zachodzi sześć elementarnych procesów:

1. Chemisorpcja atomów

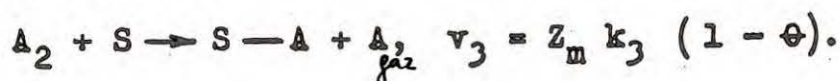
Z_a - liczba zderzeń atomów z powierzchnią ciała stałego



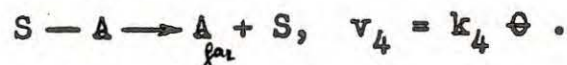
2. Chemisorpcja dysocjacyjna cząsteczek



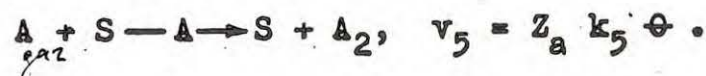
3. Dysocjacja cząsteczki połączona z chemisorpcją jednego atomu



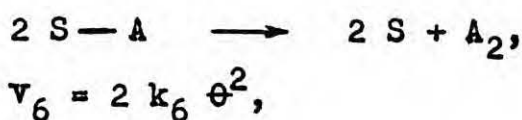
4. Desorpcja atomów



5. Rekombinacja wg mechanizmu Rideala



6. Rekombinacja wg mechanizmu Hinshelwooda



gdzie: Z_a, Z_m - liczby uderzeń, odpowiednio atomów i cząsteczek o jednostkę powierzchni w jednostce czasu; k - stałe szybkości odpowiednich procesów; v - ich szybkości; θ - stopień pokrycia powierzchni warstwą atomów.

Niech na jednostce powierzchni znajduje się N miejsc adsorpcyjnych. Wówczas zachodzi równość

$$\frac{dN_{ad}}{dt} = N \left(\frac{d\theta}{dt} \right) = Z_a k_1 (1 - \theta) + 2 Z_m k_2 (1 - \theta)^2 +$$

N_{ad} - zaadsorbowana ilość atomów

$$+ Z_m k_3 (1 - \theta) - k_4 \theta \tag{1.1}$$

$$- Z_a k_5 \theta - 2 k_6 \theta^2.$$

Współczynnik rekombinacji może być wyrażony zarówno poprzez szybkość usuwania atomów z fazy gazowej:

$$\gamma_1 = [Z_a k_1 (1 - \theta) - k_4 \theta + Z_a k_5 \theta -$$

$$- Z_m k_3 (1 - \theta)] / Z_a, \tag{1.2}$$

jak i przez szybkość tworzenia cząsteczek

$$\gamma_2 = 2 [Z_a k_5 \theta - Z_m k_2 (1 - \theta)^2 + k_6 \theta^2 -$$

$$- Z_m k_3 (1 - \theta)] / Z_a. \tag{1.3}$$

$\gamma_1 = \gamma_2$

Założmy, że układ znajduje się w stanie stacjonarnym. Wówczas $d\theta/dt = 0$ i z wzoru (1.1) wynika równoważność obu definicji współczynnika rekombinacji. (*)

Niech rekombinacja atomów zachodzi tylko wg mechanizmu Rideala. Dodatkowo założymy brak dysocjacyjnej chemisorpcji cząsteczek; wtedy $k_2 = k_3 = k_6 = 0$. Z równania (1.1) otrzymujemy

$$\theta = Z_a k_1 / (Z_a k_1 + k_4 + Z_a k_5),$$

a z równania (1.3)

$$\begin{aligned} \gamma &= 2 k_5 Z_a \theta / Z_a = \\ &= 2 Z_a k_1 k_5 / (Z_a k_1 + k_4 + Z_a k_5). \end{aligned}$$

Rozważmy kilka przypadków szczególnych.

- a. Duża wartość $Z_a k_1$. Wówczas $\theta \approx 1$, $\gamma \approx 2 k_5$. Szybkość rekombinacji jest kontrolowana przez reakcję 5.
- b. Duża wartość $Z_a k_5$. Wówczas $\theta \approx k_1/k_5$, $\gamma \approx 2 k_1$. Szybkość rekombinacji jest kontrolowana przez proces adsorpcji. W obu przypadkach mamy do czynienia z procesem pierwszego rzędu.
- c. Duża wartość k_4 . $\theta \sim Z_a$ oraz $\gamma \approx (2 k_1/k_4) k_5 Z_a$. Jest to reakcja drugiego rzędu, przy czym γ jest małe, ponieważ k_4 występuje w mianowniku.

Niech rekombinacja zachodzi wyłącznie wg mechanizmu Hinshelwooda. Ponownie pomijamy dysocjacyjną chemisorpcję cząsteczek. Wówczas $k_2 = k_3 = k_5 = 0$. Z wzoru (1.3) mamy

$$\gamma = 2 k_6 \theta^2 / Z_a, \quad (1.4)$$

a z wzoru (1.1)

$$Z_a k_1 (1 - \theta) - k_4 \theta - 2 k_6 \theta^2 = 0.$$

Rozwiązanie tego równania względem θ ma postać

$$\theta = \left[(k_4 + Z_a k_1) / 4 k_6 \left\{ \left[1 + 8 k_1 k_6 Z_a / (k_4 + Z_a k_1)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\} \right] \quad (1.5)$$

Na razie przyjmijmy za Ehrlichem [10], że szybkość desorpcji atomów jest pomijalnie mała. Ponownie rozważmy niektóre przypadki szczególne.

a. $k_1 Z_a \gg 4 k_6$ oraz $k_4 \cong 0$. Można wtedy wykazać, że

$$\theta \cong \lim_{x \rightarrow \infty} (\sqrt{x^2 + 2x} - x) = 1,$$

gdzie $x = Z_a k_1 / 4 k_6$,

oraz

$$\gamma \cong 2 k_6 / Z_a$$

Rekombinacja jest w tych warunkach reakcją zerowego rzędu.

b. $Z_a k_1 \ll 4 k_6$ oraz $k_4 = 0$. Łatwo widzieć, że $\theta \rightarrow (Z_a k_1 / 2 k_6)^{1/2}$ dla małych $Z_a k_1 / 4 k_6$. Stąd $\gamma \cong k_1$. Rekombinacja atomów jest wtedy reakcją pierwszego rzędu, a współczynnik rekombinacji jest miarą współczynnika przywierania. Należy oczekiwać, że przyjmuje on wówczas wysokie wartości.

Jeśli więc desorpcja atomów jest pomijalnie mała, mechanizm Hinshelwooda prowadzi do rzędów reakcji zawartych między 0 i 1. Uwzględnijmy następnie reakcję desorpcji.

c. $k_4 \gg Z_a k_1$ oraz $k_4^2 \gg Z_a k_1 k_6$.

Równania (1.5) i (1.4) przybierają postać

$$\theta \cong Z_a k_1 / k_4, \quad \gamma \cong 2 k_1^2 k_6 Z_a / k_4^2,$$

ponieważ $\sqrt{1+x} \cong 1 + \frac{x}{2}$ dla małych x ($x = Z_a k_1 k_6 / k_4^2$).

Mamy więc do czynienia z procesem rzędu drugiego.

d. $k_4 \gg Z_a k_1$ oraz $k_4 \ll 8 Z_a k_1 k_6$.

Wówczas

$$\theta \cong (8 Z_a k_1 k_6)^{1/2} / 4 k_6, \quad \gamma \cong k_1.$$

Ponownie rekombinacja jest reakcją pierwszego rzędu.

Tak więc, w przypadku szybkiej desorpcji rekombinacja jest reakcją drugiego rzędu bez względu na to, czy zachodzi wg mechanizmu Hinshelwooda, czy Rideala. Jest to jednocześnie połączone z małą wartością γ .

Dotychczas pomijaliśmy całkowicie dysocjacyjną chemisorpcję cząsteczek; procesu tego należy się spodziewać w wielu układach gaz-metal, np. w przypadku chemisorpcji wodoru na niklu. Konsekwencją tej reakcji jest praktycznie całkowite zapełnienie powierzchni warstwą atomów. W takich warunkach rekombinacja zachodzi najprawdopodobniej wg mechanizmu Rideala.

Z powyższych rozważań wynika, że reakcja rekombinacji może mieć rząd zawarty pomiędzy 0 i 2. Eksperymentalnie stwierdzono ogromną przewagę rzędu 1. Nasuwa się więc wniosek, że rekombinacja zachodzi głównie wg mechanizmu Rideala, bowiem rząd pierwszy przy przewadze mechanizmu Hinshelwooda pociąga za sobą bardzo duże wartości γ oraz spełnianie warunków, które nie mogą być powszechnie słuszne (b i d, str. 7).

1.3. Mechanizm heterogenicznej rekombinacji atomów

Ponieważ heterogeniczna rekombinacja atomów jest reakcją złożoną należy się więc spodziewać dość skomplikowanej zależności jej szybkości od temperatury. Fakt ten znalazł potwierdzenie eksperymentalne, szczególnie w przypadkach, gdy kinetyka tej reakcji była badana w dużym przedziale temperatur. Wielu autorów usiłowało wyjaśnić obserwowaną zależność współczynnika rekombinacji od temperatury proponując odpowiedni mechanizm tej reakcji. W następnych punktach zestawiono najważniejsze z tych mechanizmów oraz wyprowadzono zależność $\gamma = \gamma(T)$ będącą ich konsekwencją.

1.3.1. Wzór Laidlera

Laidler [15,16] przyjął stosunkowo prosty mechanizm reakcji rekombinacji, oparty na następujących założeniach:

1. Powierzchnia katalizatora jest całkowicie pokryta warstwą atomów.
2. Rekombinacja może zachodzić tylko wg mechanizmu Rideala.

Zgodnie z teorią bezwzględnej szybkości reakcji [11,13] szybkość rekombinacji wg powyższego mechanizmu wyraża się wzorem

$$v = c_g c_a \frac{kT}{h} \frac{f_{\pm}}{F_g F_a} \exp(-E_0/RT),$$

gdzie F_g - funkcja rozdziału dla atomów w fazie gazowej;

F_a - funkcja rozdziału dla atomów zaadsorbowanych;

f_{\pm} - funkcja rozdziału dla kompleksu aktywnego A...A...S;

E_0 - energia aktywacji w temperaturze zera bezwzględnego;

k - stała Boltzmannna;

h - stała Plancka;

R - stała gazowa;

c_a - powierzchniowe stężenie atomów;

c_g - stężenie atomów w fazie gazowej.

Zgodnie z definicją $\gamma = v/Z$. Liczba zderzeń z jednostką powierzchni, Z , może być wyznaczona z wzoru Hertza-Knudsen

$$Z = c_g \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2},$$

w którym m oznacza masę atomu. Zakładając, że $f_{\pm}/f_a = 1$ oraz przedstawiając F_g jako iloczyn $(2\pi m kT)^{1/2} b_g/h^3$, gdzie b_g uwzględnia wewnętrzne stopnie swobody (w przypadku atomów

$$\ln(\gamma T) \sim \frac{1}{T}$$

$b_g = 1$), otrzymuje się wzór

$$\gamma = \frac{c_a h^2}{2\pi m kT b_g} \exp(-E_0/RT). \quad \frac{\delta_H}{\delta_D} = 2; \quad \begin{matrix} \delta_H = 0.03 \\ \delta_D = 0.015 \end{matrix}$$

Z wzoru tego wynika liniowa zależność wielkości $\ln(\gamma T)$ od odwrotności temperatury. Była ona wielokrotnie obserwowana [16,108,110,113].

1.3.2. Mechanizm DeBoera i Van Steenisa

W 1952 r. DeBoer i Van Steenis opublikowali szereg prac dotyczących oddziaływania atomów wodoru z powierzchnią ciał stałych, głównie szkła [17]. Autorzy ci zaproponowali bardziej złożony model heterogenicznej rekombinacji atomów. Założyli oni, że:

1. Powierzchnia katalizatora może adsorbować atomy w dwóch warstwach, przy czym warstwa zewnętrzna jest znacznie słabiej adsorbowana od wewnętrznej.
2. Na powierzchni dopuszczalne są następujące procesy:
 - a. reakcja wg mechanizmu Rideala;
 - b. reakcja wg mechanizmu Hinshelwooda;
 - c. desorpcja atomów.Mogą one zachodzić w obu warstwach.
3. Adsorpcja atomów następuje wg następującego schematu:
 - a. wszystkie atomy uderzające o czystą powierzchnię są adsorbowane i tworzą pierwszą warstwę;
 - b. część atomów uderzających o pierwszą warstwę może reagować (mechanizm Rideala), reszta jest adsorbowana tworząc drugą warstwę;
 - c. część atomów uderzających o drugą warstwę może również reagować z atomami tej warstwy, pozostałe są albo odbi-

te, albo adsorbowane tak krótko, że nie zdąży się utworzyć trzecia warstwa.

Niech indeksy 1 i 2 odnoszą się, odpowiednio do pierwszej i drugiej warstwy atomów.

Wprowadźmy oznaczenia:

Q_1, Q_2 - ciepło adsorpcji atomów;

v_{01}, v_{02} - szybkość reakcji wg mechanizmu Rideala (liczba powstających cząsteczek w jednostce czasu);

E_{01}, E_{02} - energia aktywacji dla reakcji wg mechanizmu Rideala;

v_{11}, v_{12} - szybkość reakcji wg mechanizmu Hinshelwooda (liczba powstających cząsteczek w jednostce czasu);

E_{11}, E_{12} - energia aktywacji dla reakcji wg mechanizmu Hinshelwooda;

v_{d1}, v_{d2} - szybkość desorpcji atomów (liczba atomów desorbujących w jednostce czasu);

v_r - liczba atomów odbitych od drugiej warstwy w jednostce czasu.

W warunkach równowagi dynamicznej liczba atomów uderzających o powierzchnię jest równa ich liczbie opuszczających ją bądź jako atomy, bądź też jako cząsteczki.

Zachodzi więc równość

$$Z = v_{d1} + v_{d2} + 2(v_{01} + v_{02} + v_{11} + v_{12}) + v_r \quad (1.6)$$

Współczynnik rekombinacji można wtedy zdefiniować następująco:

$$\gamma = 2(v_{01} + v_{02} + v_{11} + v_{12})/Z \quad (1.7)$$

Niech na jednostce powierzchni istnieje o_s miejsc adsorpcji i niech o_1 i o_2 są stężeniami atomów w pierwszej i drugiej warstwie. Wówczas $\theta_1 = o_1/o_s$, $\theta_2 = o_2/o_s$.

W stanie równowagi dynamicznej nie zmieniają się ilości atomów zaadsorbowanych w poszczególnych warstwach. Łatwo więc wykazać słuszność równości:

$$\begin{aligned} Z (1 - \theta_1) &= v_{d1} + v_{o1} + 2 v_{11} , \\ Z (\theta_1 - \theta_2) &= v_{d2} + v_{o1} + v_{o2} + 2 v_{12} \\ Z \theta_2 &= v_r + v_{o2} . \end{aligned} \quad (1.8)$$

Dodając stronami powyższe równości ponownie uzyskuje się zależność (1.6).

Szybkości poszczególnych procesów powierzchniowych mogą być opisane równaniami teorii bezwzględnej szybkości reakcji. Równania te po raz pierwszy wyprowadzili Laidler, Glasstone i Eyring [12,13]; zagadnienie to było również tematem późniejszych prac Laidlera [14,15]. Niech pierwsza warstwa atomów będzie tak silnie związana z powierzchnią, że może być traktowana jako nieruchoma. Szybkości procesów powierzchniowych zachodzących w tej warstwie można wówczas przedstawić następująco

$$\begin{aligned} v_{d1} &= c_1 \frac{kT}{h} \frac{f_{a^\ddagger}}{f_a} \exp(-Q_1/RT) , \\ v_{o1} &= c_g c_1 \frac{kT}{h} \frac{f_{r^\ddagger}}{F_g f_a} \exp(-E_{o1}/RT) , \\ v_{11} &= \frac{1}{2} \theta_1 c_1 s \frac{kT}{h} \frac{f_{p^\ddagger}}{f_p} \exp(-E_{11}/RT) , \end{aligned}$$

gdzie f_{a^\ddagger} , f_a - funkcje rozdziału dla zaktywowanego atomu oraz atomu zaadsorbowanego;

f_{r^\ddagger} - funkcja rozdziału dla kompleksu aktywnego
A ... A ... S ;

$f_{p\ddagger}, f_p$ - funkcje rozdziału dla zaktywowanej pary sąsiednich atomów oraz pary zaadsorbowanej;
 s - ilość miejsc adsorpcji otaczających zaadsorbowany atom.

Druga warstwa jest adsorbowana znacznie słabiej; można więc przyjąć, że jest ruchoma. Wówczas

$$v_{d2} = c_2 \frac{kT}{h} \frac{f_{am\ddagger}}{f_{am}} \exp(-Q_2/RT),$$

$$v_{o2} = c_g c_2 \frac{kT}{h} \frac{f_{rm\ddagger}}{F_g f_{am}} \exp(-E_{o2}/RT),$$

$$v_{12} = c_2 \frac{kT}{h} \frac{f_{rm\ddagger}}{f_{am}^2} \exp(-E_{12}/RT),$$

gdzie $f_{am\ddagger}, f_{am}$ - funkcje rozdziału dla zaktywowanego atomu i atomu zaadsorbowanego w warstwie ruchomej;
 $f_{rm\ddagger}$ - funkcja rozdziału dla zaktywowanej pary atomów.

Dla uproszczenia zakłada się, że

$$f_{a\ddagger} = f_{r\ddagger} = f_a,$$

$$f_{am\ddagger} = f_{rm\ddagger} = f_{am},$$

$$f_{p\ddagger} = f_p.$$

Pozostają do określenia funkcje rozdziału F_g i f_{am} . Można w przybliżeniu przyjąć, że

$$F_g = (2\pi m kT)^{3/2} / h^3,$$

$$f_{am} = (2\pi m kT) / h^2,$$

gdzie m - masa atomu.

Są to funkcje rozdziału dla gazu doskonałego. Dalszym uproszczeniem jest oszacowanie energii aktywacji E_0 i E_1 w oparciu o reguły Hirschfeldera [18]. Wynika z nich, że

$$E_{01} = \alpha Q_1, \quad E_{02} = \alpha Q_2,$$

$$E_{11} = 2\beta Q_1, \quad E_{12} = 2\beta Q_2,$$

gdzie $\alpha = 0,055$, $\beta = 0,28$.

Tak więc do obliczenia wartości γ , θ_1 , θ_2 z wzorów (1.7) i (1.8) konieczna jest znajomość wielkości c_g, c_s, Q_1, Q_2, s . Jak widać, funkcje $\gamma(T)$, $\theta_1(T)$, $\theta_2(T)$ mają dość skomplikowaną postać.

Ten sam mechanizm przy założeniu istnienia tylko jednej warstwy na powierzchni rozważany był w późniejszej pracy DeBoera [19].

1.3.3. Mechanizm Tsu i Boudarta

Tsu i Boudart [20] przystosowali mechanizm reakcji powierzchniowych podany przez Pattersona [21] do reakcji rekombinacji atomów wodoru na szkle. Mechanizm ten uwzględnia niejednorodność powierzchni ciała stałego. Przyjmuje się mianowicie, że reakcja może zachodzić tylko na pewnych miejscach aktywnych. Opiera się on na następujących założeniach:

1. Powierzchnia jest zawsze pokryta przynajmniej jedną pełną warstwą atomów. Energia aktywacji adsorpcji w pierwszej warstwie jest pomijalnie mała.
2. Na pierwszej warstwie może zachodzić w niewielkim stopniu dalsza adsorpcja. Zachodzi ona z niewielką energią aktywacji.

3. Reakcja rekombinacji zachodzi między atomami pierwszej i drugiej warstwy. Rekombinacja w tej samej warstwie jest mało prawdopodobna: w pierwszej warstwie z powodu dużej energii aktywacji, a w drugiej z powodu małego stężenia atomów. Reakcja między atomami pierwszej i drugiej warstwy zachodzi tylko na pewnych aktywnych miejscach powierzchni.
4. Atomy w drugiej warstwie przybywają do miejsc aktywnych drogą dyfuzji powierzchniowej lub bezpośrednio z fazy gazowej.

Dla ułatwienia analizy matematycznej przyjęto, że miejsca aktywne położone są na liniach prostych równoległych, oddalonych od siebie o odcinek $2b$. Obszar, na którym możliwa jest reakcja rekombinacji rozszerzony jest poprzez dyfuzję na odległość x_D od prostej (rys.1.1). Odległość tą określa się z wzoru Einsteina.

$$x_D = (D_s \tau_0)^{1/2},$$

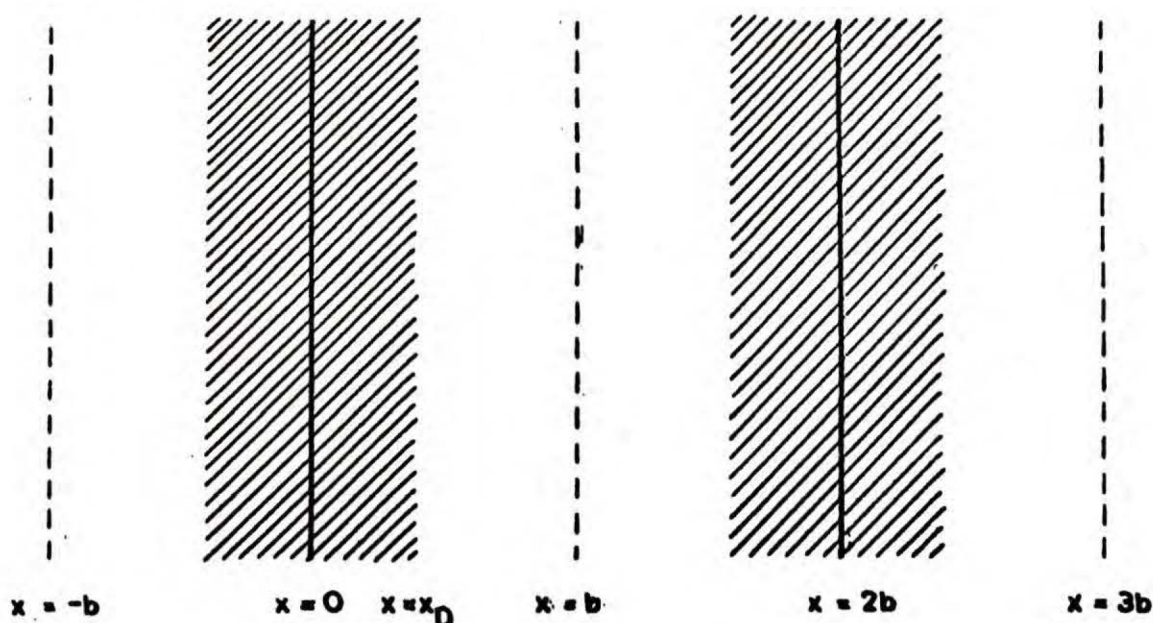
gdzie D_s - współczynnik dyfuzji powierzchniowej;

τ_0 - średni okres adsorpcji atomu w drugiej warstwie.

Kruger [22] wyprowadził zależność określającą współczynnik dyfuzji powierzchniowej, zakładając, że zachodzi ona skokami o długości a pomiędzy miejscami adsorpcji. Zależność ta ma postać

$$D_s = \frac{1}{4} a^2 \nu_{||} \exp(-E_H/RT),$$

gdzie E_H - wysokość bariery potencjalnej między sąsiednimi miejscami adsorpcji w drugiej warstwie,



Rys.1.1. Model powierzchni z aktywnymi liniami

ν_{\parallel} - częstość drgań równoległych do powierzchni.

Czas przebywania atomu na powierzchni można ująć zależnie od podanej przez Frenkela [23]

$$\tau_0 = \frac{1}{\nu_{\perp}} \exp(E_D/RT),$$

gdzie E_D - energia aktywacji desorpcji z drugiej warstwy,

ν_{\perp} - częstotliwość drgań prostopadłych do powierzchni.

Przyjmując dla uproszczenia, że

$$\begin{aligned} \nu_{\parallel} &= \nu_{\perp} \\ E_H &= \frac{1}{2} E_D \end{aligned}$$

otrzymuje się wzór

$$x_D = \frac{a}{2} \exp(E_D/4RT).$$

W stanie stacjonarnym bilans liczby atomów zaadsorbowanych w drugiej warstwie prowadzi do jednowymiarowego równania różniczkowego

$$D_s \frac{d^2 \theta(x)}{dx^2} + A = \frac{1}{\tau_0} \theta(x), \quad 0 < x < b, \quad (1.9)$$

gdzie θ - stopień pokrycia drugą warstwą atomów

$A = A_0 \exp(-E_A/RT)$ - szybkość adsorpcji;

E_A - energia aktywacji adsorpcji w drugiej warstwie.

Rozwiązanie tego równania musi spełniać następujące warunki brzegowe:

1. Maksymalne stężenie atomów na linii leżącej pośrodku pomiędzy liniami aktywnymi,

$$\frac{d\theta}{dx} = 0 \quad \text{dla} \quad x = b. \quad (1.10)$$

2. Szybkość dyfuzji jest równa szybkości reakcji na linii aktywnej,

$$D_s \frac{d\theta}{dx} = k \theta \quad \text{dla} \quad x = 0, \quad (1.11)$$

gdzie $k = k_0 \exp(-E_R/RT)$ - stała szybkości reakcji rekombinacji;

E_R - energia aktywacji rekombinacji.

Rozwiązanie równania (1.9) z uwzględnieniem warunków brzegowych (1.10) i (1.11) w punkcie $x = 0$ sprowadza się do wzoru

$$\theta(0) = \frac{(A x_D/k) \tanh(b/x_D)}{1 + (D_s/k x_D) \tanh(b/x_D)}.$$

Szybkość rekombinacji R liczona na jednostkę powierzchni ma więc postać

$$R = \frac{k \theta(0)}{b} = \frac{(A x_D/b) \tanh(b/x_D)}{1 + (D_s/k x_D) \tanh(b/x_D)},$$

a współczynnik rekombinacji

$$\gamma = \frac{R}{A_0} = \frac{(x_D/b) \tanh(b/x_D)}{1 + (D_S/k x_D) \tanh(b/x_D)} \exp(-E_A/RT).$$

1.3.4. Mechanizm Gelba i Kima

Analizując zależność współczynnika rekombinacji atomowego wodoru na szkle od temperatury Gelb i Kim [24] zaproponowali mechanizm tłumaczący obserwowane fakty w tym układzie, a mianowicie drugi rząd reakcji w wysokich i niskich temperaturach [115]. Wykazano [115], że zjawisko to jest również konsekwencją omówionego wcześniej mechanizmu DeBoera i Van Steenisa. Gelb i Kim przyjęli jednak znacznie prostszy model, który jednocześnie lepiej opisuje temperaturową zależność współczynnika rekombinacji. Założyli oni, że

1. Na powierzchni katalizatora może istnieć najwyżej jedna warstwa adsorbowanych atomów. Stopień pokrycia powierzchni tą warstwą można przybliżyć równaniem izotermy Langmuira.
2. Reakcja rekombinacji zachodzi wyłącznie wg mechanizmu Ri-deala.

Szybkość reakcji rekombinacji wyraża się wówczas następująco

$$R = 2 M \theta Z,$$

gdzie M - liczba miejsc adsorpcyjnych na jednostce powierzchni;

θ - stopień pokrycia powierzchni warstwą atomów;

Z - ilość zderzeń prowadzących do reakcji w jednostce czasu liczona na jedno miejsce adsorpcji.

Równanie izotermy Langmuira można przedstawić wzorem [26]

$$\theta = \lambda F / (1 + \lambda F),$$

$$\lambda = n \Lambda^3,$$

$$\Lambda = h / (2\pi m kT)^{1/2},$$

$$F = f \exp(\beta Q),$$

gdzie

n - stężenie atomów w fazie gazowej;

Q - ciepło adsorpcji;

$$\beta = 1/kT;$$

h - stała Plancka;

F - funkcja rozdziału dla zaadsorbowanego atomu odniesiona do najniższego poziomu energetycznego atomu w odległości nieskończenie wielkiej od powierzchni;

f - funkcja rozdziału odniesiona do najniższego poziomu energetycznego zaadsorbowanego atomu.

Funkcja f została przybliżona funkcją rozdziału dla trójwymiarowego oscylatora harmonicznego o ograniczonej liczbie poziomów energetycznych

$$f = \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{3}\beta Q\right) \right]^3 / \left[1 - \exp(-\beta h \nu) \right]^3,$$

gdzie

ν - średnia częstość oscylatora.

Wielkość Z dana jest wzorem

$$Z = gn \int_0^{\infty} v_z f(v_z) \delta(v_z) dv_z, \quad (1.12)$$

gdzie

v_z - składowa prędkości atomów prostopadła do powierzchni;

$f(v_z)$ - rozkład prędkości atomów w kierunku prostopadłym do powierzchni;

$\delta(v_z)$ - przektój czynny reakcji;

g - czynnik statystyczny ujmujący zdegenerowanie poziomów elektronowych wolnego atomu, atomu zaadsorbowanego oraz cząsteczki.

Jeśli przybliżyć wielkość $\delta(v_z)$ przekrojem czynnym dla twardych kul

$$\delta(v_z) = \begin{cases} 0 & \text{dla } 1/2 m v_z^2 < E, \\ \delta & \text{dla } 1/2 m v_z^2 > E, \end{cases}$$

gdzie E jest energią aktywacji, wówczas scałkowanie wzoru (1.12) daje w rezultacie

$$Z = Z_0 g \delta \exp(-\beta E),$$

gdzie $Z_0 = n (kT/2\pi m)^{1/2}$ jest częstością zderzeń atomów z jednostką powierzchni.

Autorzy przyjęli, że energia aktywacji reakcji rekombinacji jest związana z ciepłem adsorpcji relacją Hirschfeldera [18] postaci $E = 0.05 Q$. Współczynnik rekombinacji, definiowany jako stosunek R do Z_0 , określony jest wówczas wzorem

$$\gamma = 2 M \theta g \delta \exp(-\beta E), \quad (1.13)$$

W obszarze niskich temperatur, gdzie $\theta \approx 1$ wzór ten przybiera postać

$$\gamma = 2 M g \delta \exp(-\beta E).$$

Jest to monotonicznie rosnąca funkcja temperatury, przy czym brak zależności od stężenia atomów wskazuje na pierwszy rząd reakcji w tym obszarze. W obszarze wysokich temperatur, gdzie $\theta \ll 1$ i $\beta E \ll 1$ zależność (1.13) sprowadza się do

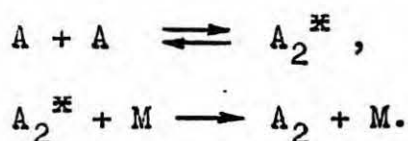
$$\gamma = 2 M g \delta n \Lambda^3 f \exp(\beta Q).$$

Jest to monotonicznie malejąca funkcja temperatury. Proporcjonalność do stężenia atomów wskazuje na drugi rząd reakcji.

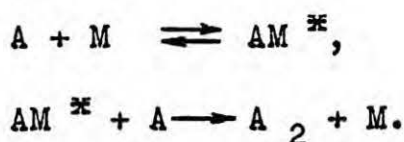
Tak więc funkcja $\gamma = \gamma(T)$ przechodzi przez maksimum, leżące w pewnej pośredniej temperaturze, rozdzielające dwa obszary różniące się rzędem reakcji. Istnienie dwóch obszarów temperatur, w których rekombinacja atomów wodoru na szkle zmienia rząd wskazuje na dwa rodzaje niezależnych miejsc adsorpcji, różniące się przede wszystkim ciepłem adsorpcji. Taką koncepcję sugerowali również inni autorzy [27] .

2. HOMOGENICZNA REKOMBINACJA ATOMÓW

Reakcji homogenicznej rekombinacji atomów poświęcono wiele opracowań teoretycznych [28 - 40, 53]. Postulowano dotychczas dwa jej mechanizmy. Pierwszy z nich sugerowany był przez Herzfelda [41] oraz Francka i Borna [42]. Według tego mechanizmu rekombinacja jest procesem dwuetapowym. W etapie pierwszym dwa atomy zderzając się tworzą nietrwałą cząsteczkę na najwyższym poziomie wibracyjnym. W czasie kolejnego zderzenia z inną cząsteczką lub atomem - tzw. trzecim ciałem, cząsteczka wzbudzona traci część energii. Przechodzi wówczas na niższy poziom wibracyjny tracąc możliwość samorzutnej dysocjacji ^{*/}. Proces ten można opisać równaniami



O szybkości reakcji decyduje szybkość drugiego etapu. Mechanizm alternatywny postulowali Kimball [43] i Rabinowitch [29]. W tym przypadku rola trzeciego ciała M sprowadza się do utworzenia słabego kompleksu z jednym atomem. Kompleks ten rozkłada się albo reaguje z następnym atomem; powinien mieć on wystarczająco długi okres życia, aby drugie zderzenie zaszło przed dysocjacją ^{**/}



Ponownie szybkość sumarycznego procesu jest limitowana szybkością drugiej reakcji.

^{*/} Mechanizm ten w języku angielskim nosi nazwę energy transfer mechanism

^{**/} ang. chaperon mechanism

Przyjmuje się, że w przypadku homogenicznej rekombinacji atomów wodoru w obecności cząsteczki wodoru jako trzeciego ciała reakcja zachodzi głównie według mechanizmu pierwszego, gdyż mało prawdopodobne jest utworzenie odpowiednio długo istniejącego kompleksu $H - H_2$ [37,39].

Kinetyka homogenicznej rekombinacji atomowego wodoru jest badana eksperymentalnie od ponad czterdziestu lat. Stosowane metody można podzielić na dwie grupy. W metodzie przepływowej gazowy wodór pod ciśnieniem rzędu 1 Tr jest pompowany w sposób ciągły ze źródła poprzez urządzenie wytwarzające atomowy wodór, a następnie wzdłuż cylindrycznej rury reakcyjnej. Podstawą do analizy kinetyki reakcji jest rozkład stężenia atomowego wodoru wzdłuż rury reakcyjnej w stanie stacjonarnym. Druga grupa - to metody statyczne. W tym przypadku zdysocjowany gaz zamyka się w stałej objętości, a następnie, mierząc ciśnienie obserwuje się spadek stężenia atomów jako funkcję czasu. W takich warunkach rekombinację atomowego wodoru można najogólniej przedstawić jako sumę czterech procesów:

1. Reakcja heterogeniczna pierwszego rzędu na ścianach naczynia; szybkość jej, u_1 , dana jest równaniem

$$- \frac{dn}{dt} = u_1 = k_1 n,$$

gdzie k_1 - stała szybkości, n - stężenie atomowego wodoru.

2. Reakcja heterogeniczna drugiego rzędu na ścianach naczynia

$$u_2 = k_2 n^2 .$$

3. Reakcja homogeniczna z cząsteczką wodoru jako trzecim ciałem

$$u_3 = k_3 n^2 (N - n),$$

gdzie N - stężenie mieszaniny atomowego i cząsteczkowego wodoru.

4. Reakcja homogeniczna z atomem wodoru jako trzecim ciałem

$$u_4 = k_4 n^3.$$

Szybkość zaniku atomów można ująć ogólnym równaniem

$$- \frac{dn}{dt} = \sum_1 u_1 =$$

$$= k_1 n + k_2 n^2 + k_3 n (N - n) + k_4 n^3.$$

W tabeli 2.1 zestawiono wyniki ważniejszych prac eksperymentalnych dotyczących homogenicznej rekombinacji atomów wodoru. Istnieje rozbieżność poglądów na to, które procesy należy uwzględnić w analizie danych doświadczalnych. Proponowane przez różnych autorów modele kinetyczne przedstawiono w rubryce 9 tabeli 2.1. Również istnieje duża rozbieżność wartości stałych kinetycznych charakteryzujących szybkość tej reakcji. Wartości stałej k_3 zawarte są w przedziale od 2.7 do 238 $\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{sek}^{-1}$. Opierając się na ostatnich pracach [54-58], w których stosowano czysty wodór, można ten przedział znacznie zawęzić, $2.7 < k_3 < 6.8$. Większość badaczy uważa, że trudności w otrzymaniu zgodnych oraz odtwarzalnych rezultatów powodowane są głównie znacznym udziałem rekombinacji heterogenicznej na szklanych ścianach stosowanych reaktorów. Początkowo usiłowano zatruwać powierzchnię przez dodawanie 2 - 3 % pary wodnej do wodoru lub przez pokrywanie powierzchni kwasem fosforowym. Stwierdzono również, że mycie powierzchni w silnych kwasach obniża w sposób trwały jej aktywność [97].

Tabela 2.1. Zestawienie stałych szybkości homogenicznej rekombinacji
atomowego wodoru w temperaturze pokojowej

Autor	Data	Metoda eksperyment.	Czystość wodoru	Powierzchnia	Źródło atomów wodoru	Temperatura [°K]	Ciśnienie [Tr]	Przyjęty model kinetyczny	$10^{-15} k_3$ [$\frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2 \text{s}}$]	$10^{-15} k_4$ [$\frac{\text{cm}^6}{\text{mol}^2 \text{s}}$]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Smallwood [44]	1929	przepływowa	wilgotny 3% elektrolityczny	pyreks myta wodą królewską	wyładowania w rurze Wooda	poko- jowa	0.5 - 0.9	u_3	28.1 - 104.7	-
							0.5 - 0.9	u_4	-	20.6 - 36.0
Steiner, Wicke [45]	1931	-"	wilgotny 12.3-3.5%	pyreks	-"	293	0.35 - 0.7	$u_3 + u_4$	9	0.9
Amdur, Robinson [46]	1933	"-	wilgotny, elektrolityczny	pyreks pokryty kwasem fosforowym	"-	296	0.2 - 0.8	u_3	12.2 - 238	-
								u_4	-	12.4 - 53.6
Smallwood [47]	1934	statyczna	wilgotny	stężony kwas siarkowy	-"	298	0.17 - 0.5	u_4	< 0.34	17
Amdur [48]	1935	przepływowa	wilgotny, elektrolityczny	kwas fosforowy	-"	303	0.4 - 1.2	u_4	-	20.4
Steiner [49]	1935			powtórne opracowanie poprzednich rezultatów [45]				$(u_1) + u_3 + u_4$	11	< 1.1
Amdur [50]	1938	"-	"-	szkło pokryte kwasem fosforowym	"-	303	0.28 - 1.05	$u_1 + u_2 + u_3 + u_4$	10.0	17.0
								$u_2 + u_3 + u_4$	10.04	14.19
								$u_1 + u_3 + u_4$	10.38	25.78
								$u_3 + u_4$	12.12	30.63
								$u_2 + u_3$	9.25	-

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Awramienko, Kolesnikowa [51]	1961	przepływową	suszony, elektrolityczny	szkło	wyładowania w ozonizato- rze	poko- jowa	60	u_3	18.9	-
Wisę Ablow [52]	1961			powtórne opracowanie rezultatów Amdura [50]				u_3	16	-
Kretschmer Petersen [53]	1963	---	brak da- nych	pyreks po- kryty kwa- sem fosfo- rowym	wyładowania mikrofalowe	300	0.6 - 2	u_3	17.8	-
Larkin, Thrush [54]	1964	---	bardzo czysty	pyreks po- kryty "Drifilm"	wyładowania o częstotści radiowej	293	1 - 6	$u_1 + u_3$	6.8	-
Bennett, Blackmore [55]	1968	---	---	kwarc myty kwasem fluorowo- dorowym	wyładowania mikrofalowe	poko- jowa	2 - 9.6	$u_1 + u_3$	2.7	<5
Larkin [56]	1968.	---	---	pyreks po- kryty "Drifilm"	wyładowania o częstotści radiowej	291	6.35	$u_1 + u_3$	6.8	-
			wilgotny 0.05%			293	2 - 7	$u_1 + u_3$	12.0	-
Han, Trainor, Kaufman [57]	1970	---	bardzo czysty	kwarc po- kryty kwa- sem fosfo- rowym	dysocjacja termiczna drutem wolf- ranowym	298	2 - 12	$u_1 + u_3$	6.0	-
Bennett, Blackmore [58]	1970	---	---	kwarc po- kryty tef- lonem	wyładowania mikrofalowe	300	1.4 - 5.9	$u_1 + u_3$	4.2	-

W nowszych pracach stosowano teflon [58] lub "Drifilm" [54,56] (mieszanka dwuchlorodwumetylosilanu i trójchlorometylosilanu). Takie powierzchnie mają niską i jednocześnie stabilną aktywność.

Panowały sprzeczne poglądy na temat reakcji



Ostatnio przeważa opinia, że udział jej w sumarycznym procesie rekombinacji jest niewielki [55,56] .

W najnowszych pracach analizując dane doświadczalne proces ten zazwyczaj się pomija (tabela 2.1).

Do obliczeń opisanych w rozdziale 7 niniejszej pracy wybrano stałą szybkości podaną przez Larkina [56] ,równą $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ sek}^{-1}$. Wartość tę otrzymał autor dla wilgotnego wodoru, który stosuje się również w metodzie Smitha-Linnetta. Jest ona nieco wyższa od stałych szybkości otrzymywanych dla bardzo czystego wodoru, ponieważ w temperaturze pokojowej cząsteczka H_2O jest bardziej efektywnym trzecim ciałem niż cząsteczka wodoru. Podawane w literaturze stałe szybkości reakcji



są prawie o rząd wyższe od stałych k_3 . Larkin [56] otrzymał, że $k_{\text{H}_2\text{O}} < 5 \times 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ sek}^{-1}$ w temperaturze 293 °K; Eberius i in. [59] podają wartość $9 \pm 2 \times 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ sek}^{-1}$ w 303 °K.

3. PRZEGLĄD METOD EKSPERYMENTALNYCH

3.1. Wytwarzanie oraz oznaczanie stężenia atomów

Zagadnienie to było omawiane w wielu artykułach przeglądowych [6,60,61], dlatego w punkcie tym ograniczymy się tylko do zestawienia metod doświadczalnych wraz z krótkimi do nich komentarzami.

3.1.1. Wytwarzanie atomów

Polega ono na dostarczeniu do cząsteczki odpowiednio dużej energii by umożliwić jej dysocjację na atomy. Energia ta może być doprowadzana kilkoma sposobami: w postaci energii cieplnej (metoda termiczna), promienistej (metoda fotochemiczna), przez zderzenia z elektronami o dużej energii (wyładowania elektryczne).

1. Metoda termiczna. Langmuir [62] wykazał, że wodór jest dysocjowany na włóknie wolframowym rozgrzanym do bardzo wysokiej temperatury. Metodą tą otrzymuje się niewielkie stężenie atomów. Brennan i Fletcher [63-65] oraz Hickmott [66] przeprowadzili obszerne badania zależności szybkości atomizacji wodoru od temperatury oraz ciśnienia. Ehrlich [10] podał teoretyczne opracowanie tego procesu.

2. Metody fotochemiczne. Energia dysocjacji cząsteczek wodoru - 104 kcal/mol, odpowiada energii promieniowania o długości około 2750 Å. Jednakże wodór nie absorbuje światła w tym obszarze, wprowadza się więc do niego substancję absorbującą promieniowanie i przenoszącą energię do cząsteczek wodoru w momencie zderzenia. Zazwyczaj stosuje się pary rtęci. Po naświetleniu ich częstotliwością rezonansową 2537 Å atomy rtęci zostają wzbudzone ze stanu podstawowego $6^1 S_0$ do stanu $6^3 P_1$, absorbując energię 112 kcal/mol.

3. Wyładowania elektryczne. Tworzenie atomów w wyładowaniach elektrycznych zostało szczegółowo omówione w przeglądowym artykule Shawa [67]. Dysocjacja cząsteczek w tym przypadku zachodzi wskutek zderzeń z elektronami przyspieszonymi w zewnętrznym polu elektrycznym. Elektrony te powstają w wyniku zderzeń jonizujących w wyładowaniach. Rodzaje wyładowań można podzielić na trzy grupy w zależności od częstości stosowanego pola: wyładowania o niskiej częstości, o częstości radiowej oraz wyładowania mikrofalowe.

a. Wyładowania o niskiej częstości.

Związane są z nazwiskami Wooda [68,93] i Bonhoeffera [69]. Zachodzą one pomiędzy aluminiowymi elektrodami umieszczonymi na końcach rury o długości ok.1 m. Do elektrod tych przykładają się napięcie zmienne ok.2 kV o częstości 50 Hz. W przypadku wodoru ten typ wyładowań stosuje się do ciśnień 0.1 - 1 Tr; po dodaniu obojętnego gazu jak neon górna granica sięga 20 Tr [70].

b. Wyładowania o częstości radiowej.

Istotną ich zaletą jest brak kontaktu dysocjowanego gazu z elektrodami; pracuje się wówczas w czystszych warunkach. Na rurze kwarcowej, w której następuje dysocjacja przepływającego gazu, umieszcza się cewkę w postaci kilku zwojów rurki miedzianej. Częstość prądu zawarta jest zazwyczaj w przedziale 1-20 MHz. W celu skoncentrowania wyładowań umieszcza się uziemiony ekran między rurą kwarcową a cewką [71]. Wyładowania te można stosować tylko do niskich ciśnień, poniżej 0.1 Tr. W przypadku wodoru, są więc one szczególnie użyteczne w badaniach kinetyki heterogenicznych reakcji atomów.

c. Wyładowania mikrofalowe.

Źródłem energii jest magnetron o częstości 2500-3000 MHz. Wyładowania są wówczas bardzo silnie zlokalizowane, bez tendencji

do rozmywania się: mogą doprowadzić do całkowitej dysocjacji gazu. Stosować je można do wodoru powyżej 0.12 Tr [71]. Umożliwiają dysocjację przy ciśnieniach sięgających nawet 1 atm [72,73].

Zauważono, że dodatek niewielkich ilości pary wodnej znacznie zwiększa stopień dysocjacji wodoru w wyładowaniach elektrycznych [68,74]. Początkowo efekt ten przypisywano inhibowaniu heterogenicznej reakcji rekombinacji atomów wodoru na ścianach naczynia wskutek adsorpcji pary wodnej [75,93]. Późniejsze prace sugerują, że wzrost stężenia atomowego wodoru jest spowodowany reakcjami w fazie gazowej, na przykład reakcją rodników OH, tworzonych w wyładowaniach wskutek dysocjacji wody, z wodorem cząsteczkowym [76,77]:



Badano kinetykę tej reakcji [78].

Wykazano, że wodór atomowy oddziałuje ze szkłem, co prowadzi m.in. do powstawania wody oraz wydzielenia się wolnego krzemu [27]. W Zakładzie V Instytutu Chemii Fizycznej PAN stwierdzono, że dodatek pary wodnej do wodoru inhibuje te reakcje [80].

3.1.2. Określanie stężenia atomów

Można w tym celu opierać się na każdej własności atomów, która odróżnia je od gazu cząsteczkowego. Stosowane metody można więc podzielić na grupy w zależności od wykorzystywanych własności atomów: ich dużej reaktywności (metody chemiczne), własności paramagnetycznych (elektronowy rezonans paramagnetyczny), dużego ciepła rekombinacji (metody kalorymetryczne) oraz zmiany liczby cząstek w wyniku rekombinacji (metoda Wredego).

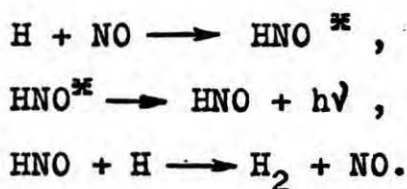
1. Metody chemiczne. Reakcja chemiczna stosowana do oznaczania stężenia atomów musi spełniać następujące warunki:

- a. mieć prosty i znany mechanizm;
- b. być znacznie szybsza od innych reakcji usuwających atomy;
- c. umożliwiać w łatwy sposób pomiar jej szybkości.

Zazwyczaj stosuje się reakcje, którym towarzyszy luminescencja.

Wykazano [81,82], że stężenie atomowego wodoru można oznaczać za pomocą tlenku azotu. Intensywność promieniowania w czerwonym obszarze widma ($7625 \overset{0}{\text{Å}}$) spełnia zależność $I = I_0 [H] [NO]$.

Zachodzą wówczas reakcje



Luminescencja jest wynikiem dezaktywacji wzbudzonej elektronowo cząsteczki HNO. Dwutlenek azotu może być również stosowany do oznaczania stężenia atomowego wodoru [83,84,89]. Bardziej złożony mechanizm oraz słaba intensywność emisji czerwonego światła ograniczają praktyczne zastosowanie NO_2 .

2. Metoda Wredego. Metoda ta, zaproponowana przez Wredego [85], umożliwia pomiar absolutnego stężenia atomów w przypadku niskich ciśnień. Układ pomiarowy stanowi niewielka objętość, zawierająca katalizator rekombinacji oraz miernik ciśnienia, połączona małym otworem z naczyniem, w którym znajduje się mieszanina atomów i cząsteczek.

Średnica tego otworu powinna być przynajmniej dziesięć razy mniejsza od średniej drogi swobodnej cząsteczek gazu w warunkach pomiaru. Wówczas rekombinacja atomów na katalitycznej po-

wierzchni spowoduje powstanie różnicy ciśnień po obu stronach otworu. Różnica ta oraz całkowite ciśnienie gazu pozwalają określić absolutne stężenie atomów.

Greaves i Linnett [86] opisali szczegółowo konstrukcję takiego przyrządu.

3. Elektronowy rezonans paramagnetyczny

Charakterystyczną cechą atomów jest posiadanie niesparowanych elektronów, co pociąga za sobą ich własności paramagnetyczne (z wyjątkiem atomów gazów szlachetnych). Umożliwia to zastosowanie metody ERP do oznaczania stężenia atomów. Jest ona bardzo czuła; wykrywa mniej niż 10^{12} atomów na cm^3 nie zakłócają przy tym rozkładu ich stężenia. Oznaczanie absolutnego stężenia atomów wymaga starannej kalibracji instrumentu. Krongelb i Strandberg [87] zaproponowali stosowanie tlenu cząsteczkowego do tego celu. Pomiar stężenia atomowego wodoru tą metodą omówione zostały przez Westenberga i deHaasa [88,89], Ultee [90] oraz Evensona i Burcha [91,92].

4. Metody kalorymetryczne. Można je stosować, gdy w gazie brak jest cząsteczek wzbudzonych, gdyż dezaktywacja ich wnosi dodatkowy efekt cieplny fałszujący wyniki pomiaru.

Metodom tym dali początek Wood [93] i Bonhoeffer [69]. Zaobserwowali oni, że powierzchnia metalu poddana działaniu atomowego wodoru silnie się rozgrzewa. Obecnie stosuje się dwie odmiany mierników: ^{kalorymetr katalityczny} sondę katalityczną i kalorymetr izotermiczny.

a. Sonda katalityczna. Jest to termopara, której spoinę wystawianą na działanie atomów pokrywa się katalizatorem rekombinacji. Powierzchnia tej spoiny, rzędu 1 mm^2 , usuwa stosunkowo niewiele atomów z układu, wówczas pomiar nie zakłóca rozkładu ich stężenia. Miarą względnego stężenia atomów w fazie gazowej jest

przyrost temperatury spoiny, spowodowany rekombinacją, w stosunku do temperatury otoczenia. Smith [75] założył proporcjonalność obu tych wielkości. Założenie to potwierdzono później doświadczalnie [86].

b. Kalorymetr izotermiczny. Istotną jego częścią jest drut katalizujący rekombinację utrzymywany oporowo w stałej temperaturze, nieco wyższej od temperatury otaczającego gazu.

Po wprowadzeniu gazu zatomizowanego zmniejsza się ilość energii elektrycznej potrzebnej do zachowania niezminionej temperatury drutu, ponieważ część energii jest dostarczana w wyniku reakcji heterogenicznej. Przyjmuje się, że ta różnica energii jest wprost proporcjonalna do stężenia atomów.

Wielokrotnie opisywano konstrukcję takiego kalorymetru [114,117].

3.2. Metody eksperymentalne badania heterogenicznej rekombinacji atomów

Badania kinetyki heterogenicznej rekombinacji atomów zapoczątkowane zostały przez Bonhoeffera [69]. Oceniał on efektywność katalityczną różnych powierzchni przyjmując jako miarę aktywności przyrost wskazań termometru, którego zbiornik pokryty badanym materiałem wystawiany był na działanie strumienia atomowego wodoru. Bardziej precyzyjną miarą aktywności powierzchni w stosunku do reakcji rekombinacji atomów jest współczynnik rekombinacji γ . Określa on prawdopodobieństwo tego, że atom uderzający o powierzchnię ulegnie reakcji z atomem zaadsorbowanym i opuści ją jako fragment cząsteczki. Praca Smitha [75] z 1943 roku dała początek szeregowi metod doświadczalnych umożliwiających wyznaczenie wiarygodnych wartości tego współczynnika. W następnych punktach omówiono krótko najczęściej stosowane metody.

3.2.1. Metody dyfuzyjne

Wspólną ich cechą jest prowadzenie procesu rekombinacji w układzie znajdującym się w stanie stacjonarnym, którego geometria umożliwia analityczny opis stężenia atomów. Metody te wymagają znajomości współczynnika dyfuzji wzajemnej gazu atomowego i cząsteczkowego. Jest to jednocześnie główna ich wada, gdyż współczynnik ten wyznaczony jest z dość dużym błędem. Podstawowym elementem układu doświadczalnego jest cylindryczna rura zamknięta z jednego końca (boczne ramię). W drugim końcu znajduje się źródło atomów - przepływający przez rurę kwarcową wodór dysocjowany za pomocą wyładowań elektrycznych. Ciśnienie fazy gazowej w bocznym ramieniu musi być tak dobrane by udział rekombinacji homogenicznej był pomijalnie mały. Utrzymywane jest ono przeważnie poniżej 0.1 Tr. Największe znaczenie mają dwie metody dyfuzyjne różniące się sposobem pomiaru stężenia atomów oraz sposobem obliczania współczynnika rekombinacji.

1. Metoda Smitha-Linnetta.

Zaproponowana pierwotnie przez Smitha [75], została ona później rozwinięta przez Linnetta i współpracowników [86,94,98]. Stosowano ją do badania kinetyki rekombinacji atomów wodoru [75,97,100,103,106-113], tlenu [94-96,99,101,102,105] i azotu [104]. Badana powierzchnia w postaci cylindra umieszczona jest wewnątrz bocznego ramienia. Metoda polega na mierzeniu stężenia atomów wzdłuż osi cylindra za pomocą ruchomej sondy katalitycznej. W pobliżu źródła atomów, czyli połączenia z rurą do wyładowań, znajduje się druga sonda katalityczna, której zadaniem jest kontrola stałości stężenia atomów przy wejściu do bocznego ramienia. Smith [75] pokrywał spoiny termopar platyną. W pracach późniejszych, dotyczących rekombinacji atomów wo-

doru i tlenu stosowano srebro. Niedawno wykazano [117,118], że wybór srebra do tego celu jest bardziej uzasadniony, ponieważ metal ten w obu przypadkach ma największą wartość iloczynu $\beta \delta$ (β jest tzw. współczynnikiem akomodacji definiującym ułamek ciepła rekombinacji pochłanianego przez powierzchnię katalizatora) i wówczas do spoiny przekazywany jest maksymalny strumień ciepła.

Współczynnik rekombinacji wyznacza się zazwyczaj w oparciu o model jednorodnego cylindra mającego nieskończoną długość.

Metoda ta stosowana była w niniejszej pracy; w części doświadczalnej rozprawy znajduje się dokładny jej opis.

2. Metoda Wise'a i Wooda. Metodą tą badano heterogeniczną rekombinację atomów wodoru [114,115,118] i tlenu [117]. Miernikiem stężenia jest ruchomy kalorymetr izotermiczny (str.33) zamykający boczne ramię. Metalowe włókno tego kalorymetru utrzymywane elektrycznie w stałej temperaturze jest jednocześnie badanym katalizatorem. Ściany cylindra powinny odznaczać się aktywnością znacznie mniejszą od badanych metali; wykonane są zazwyczaj z pyreksu. Pomiar polega na określaniu energii przekazywanej do katalizatora wskutek rekombinacji, proporcjonalnej do stężenia atomów, w zależności od długości cylindra. Analizę danych doświadczalnych prowadzi się w oparciu o równanie opisujące rozkład stężenia atomów w cylindrze o skończonej długości [równanie trójwymiarowe liniowe (5.24)].

W wyniku tej analizy otrzymuje się współczynniki rekombinacji dla badanego metalu oraz dla materiału ściany cylindra.

3.2.2. Metoda efuzyjna

Efuzją nazywa się wypływ gazu przez otwór do próżni w warunkach gdy średnia droga swobodna cząsteczek jest znacznie więk-

sza niż wymiary otworu. Można wówczas określić liczbę wypływających cząsteczek oraz rozkład kątowy ich torów. W układzie doświadczalnym wykorzystującym to zjawisko częściowo zdysocjowany gaz pod ciśnieniem ok. 10^{-2} tora wypływa przez otwór o średnicy ~ 0.5 mm do komory połączonej z bardzo szybkimi pompami. Badany materiał umieszcza się na okrągłym dysku prostopadłym do wypływającego strumienia. Energia przekazywana do powierzchni wskutek rekombinacji mierzona jest za pomocą termometru oporowego lub termopary. Początkowo za pomocą tej metody porównywano względne aktywności powierzchni różnych metali [119,120]. May i Linnett [121] zaproponowali sposób wyznaczenia współczynnika rekombinacji; sposób ten, uniezależniający wprawdzie od współczynnika dyfuzji, wymaga znajomości współczynnika akomodacji. Założenie, że jest on równy jedności na ogół nie jest słuszne [116-118].

3.2.3. Metoda statyczna

Kisliuk i Tretjakow opublikowali ostatnio wyniki badań elementarnych reakcji heterogenicznych atomowego wodoru [122-125]. Zaproponowaną przez nich metodę stosować można tylko do powierzchni, na których nie następuje dysocjacyjna adsorpcja wodoru, jak na przykład metale podgrupy miedzi. Statyczny reaktor używany przez autorów był modyfikacją reaktora opisanego wcześniej przez Gordona i in. [126]. Składał się on z dwóch naczyń połączonych otworem o znanej średnicy (ok. 6 mm). W naczyniu dolnym, na którego ściany napyłano film metalu, umieszczony był drut wolframowy służący do atomizacji wodoru. Naczynie górne chłodzone ciekłym azotem spełniało rolę pułapki atomów. Ciśnienie wodoru w reaktorze mierzono próżniomierzem

Piraniego; zakres stosowanych ciśnień wynosił $10^{-4} - 5 \times 10^{-2}$ tora. Pomiar polegał na ciągłym rejestrowaniu zmian ciśnienia powodowanych rozgrzaniem włókna wolframowego do 2000°C oraz nagłym wyłączeniem żarzenia. Po rozgrzaniu włókna w dolnym naczyniu zachodzą procesy



gdzie S oznacza miejsce aktywne powierzchni badanego metalu. Następuje wówczas spadek ciśnienia spowodowany adsorpcją atomów na filmie oraz ich ucieczką przez otwór łączący oba naczynia. Po wyłączeniu żarzenia następuje wzrost ciśnienia spowodowany rekombinacją w warstwie zaadsorbowanej. Analiza zarejestrowanych zmian ciśnienia umożliwia obliczenie stałych szybkości wszystkich elementarnych procesów, a w rezultacie również i współczynników rekombinacji.

4. WSPÓŁCZYNNIK DYFUZJI WZAJEMNEJ ATOMOWEGO I CZĄSTECZKOWEGO WODORU

Jak już wspomniano (str.34), metody dyfuzyjne badania kinetyki heterogenicznej rekombinacji atomów wymagają znajomości współczynnika dyfuzji wzajemnej gazu atomowego i cząsteczkowego. Wielkość ta jest interesująca jednak nie tylko z tego względu. Zjawisko dyfuzji atomowego i cząsteczkowego wodoru odgrywa na przykład istotną rolę w górnych warstwach atmosfery dużych planet [127]. Jest oczywiste, że współczynnika tego nie można wyznaczać w bezpośrednich pomiarach wskutek towarzyszącej im reakcji rekombinacji. Stosuje się więc sposoby pośrednie lub czysto teoretyczne; niestety, są one obciążone dość dużym błędem. Większość tych sposobów polega na określaniu parametrów funkcji potencjalnych dla oddziaływania $H - H_2$, bowiem znajomość tego oddziaływania umożliwia obliczenie współczynnika dyfuzji metodami kinetycznej teorii gazów.

4.1. Podstawowe wzory

Na podstawie teorii Chapmana-Enskoga m -te przybliżenie współczynnika dyfuzji wzajemnej dwóch gazów jest określone wzorem [128,129]

$$[D]_m = \frac{3}{16} \frac{k T}{\mu n \Omega^{(1,1)}} f^{(m)}, \quad (4.1)$$

gdzie $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ - masa zredukowana;

n - liczba cząsteczek w jednostce objętości;

T - temperatura bezwzględna;

k - stała Boltzmannna;

$\Omega^{(1,1)}(T)$ - całka zderzeniowa.

Wielkość ta jest szczególnym przypadkiem całki zderzeniowej $\Omega^{(1,s)}$ zdefiniowanej następująco dla dodatnich i całkowitych l, s

$$\Omega^{(1,s)}(T) = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} \int_0^{\infty} \exp(-g^2) g^{2s+3} Q^{(1)}(g) dg, \quad (4.2)$$

gdzie g jest zredukowaną początkową prędkością względną zderzających się cząsteczek, związaną z początkową prędkością względną v wyrażeniem

$$g = (\mu/2 kT)^{1/2} v.$$

Przekrój czynny zderzenia $Q^{(1)}$ jest zdefiniowany jako

$$Q^{(1)}(v) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos^2 \chi) b db,$$

gdzie b jest odległością największego zbliżenia cząsteczek przy braku oddziaływania między nimi, a χ jest kątem między wektorami prędkości względnej cząsteczek przed i po zderzeniu.

Kąt ten dany jest wzorem

$$\chi(b, v) = \pi - 2b \int_{r_m}^{\infty} \frac{dr}{r^2 [1 - b^2/r^2 - \varphi(r)/E]^{1/2}}$$

gdzie $E = \frac{1}{2} \mu v^2$ - początkowa energia kinetyczna

r_m - odległość największego zbliżenia cząsteczek przy zderzeniu, obliczana z równania

$$1 - \varphi(r)/E - b^2/r^2 = 0;$$

$\varphi(r)$ - funkcja potencjalna opisująca oddziaływanie między cząsteczkami.

Funkcja $f^{(m)}$ uwzględnia wyższe przybliżenia współczynnika dyfuzji, ponieważ $f^{(1)} = 1$. Funkcja $f^{(2)}$ jest złożoną funkcją ułamków molowych składników mieszaniny, ich mas cząsteczkowych

i temperatury [128-131], jakkolwiek wartość jej niewiele różni się od jedności [131]. W przypadku potencjału Lennarda-Jonesa (6-12) dla większości mieszanin gazowych różnica między pierwszym i drugim przybliżeniem współczynnika dyfuzji nie przekracza 3% [129]. Wynika stąd nieznaczna zależność współczynnika dyfuzji od stężenia składników mieszaniny. Dane doświadczalne, chociaż bardzo skąpe, potwierdzają to. Obserwowane są tu nawet pewne prawidłowości. Mianowicie, współczynnik dyfuzji wzrasta ze wzrostem stężenia składnika cięższego, przy czym zmiany jego są tym większe im bardziej różni się od jedności stosunek mas cząsteczkowych składników mieszaniny.

Główną trudność w wyznaczaniu współczynnika dyfuzji w oparciu o wzór (4.1) stanowi obliczenie całki zderzeniowej. Analitycznie można ją rozwiązać tylko w przypadku, gdy cząsteczki gazu są twardymi sprężystymi kulami, tzn. gdy funkcja potencjalna ma postać:

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty & \text{dla } r < \delta, \\ \varphi(r) &= 0 & \text{dla } r > \delta, \end{aligned}$$

gdzie δ - średnica kul.

Wówczas

$$[Q^{(1)}]_{\text{tw.k.}} = \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1 + (-1)^1}{1 + 1} \right] \pi \delta^2,$$

$$[\Omega^{(1,s)}]_{\text{tw.k.}} = \sqrt{\frac{kT}{2\pi\mu}} \frac{(s+1)!}{2} [Q^{(1)}]_{\text{tw.k.}}$$

W innych przypadkach konieczne są znumeryczne obliczenia. Procedura obliczania współczynnika dyfuzji jest uproszczona jeśli funkcja potencjalna da się przedstawić w postaci

$$\varphi(r) = \varepsilon f(r/\delta),$$

gdzie δ jest parametrem funkcji potencjalnej mającym wymiar długości, a ε jest głębokością dołu potencjału. Wówczas pierwsze przybliżenie współczynnika dyfuzji można przedstawić wzorem

$$[D]_1 = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{2\pi k^3 T^3/\mu}}{p\pi\delta^2 \Omega^{(1,1)*}} , \quad (4.3)$$

gdzie p - ciśnienie;

$$\Omega^{(1,s)*} = \frac{\Omega^{(1,s)}}{[\Omega^{(1,s)}]_{\text{tw.k}}} .$$

Obliczanie wielkości $\Omega^{(1,s)*}$ nie jest wprawdzie prostsze aniżeli całki (4.2), ale można je stabelaryzować dla danego typu funkcji potencjalnej, ponieważ są one funkcjami jedynie temperatury zredukowanej $T^* = kT/\varepsilon$. Tabele takie sporządzone zostały dla najbardziej rozpowszechnionych potencjałów, mianowicie dla potencjału Sutherlanda [129], Morse'a [132], Lennarda-Jonesa (6-12) [129,131,134], zmodyfikowanego potencjału Buckingham'a (6-exp) [129,131,133]. Dokładną procedurę obliczania zredukowanych całek zderzeniowych znaleźć można w pracy [132]. Ning Hsing Chen [135] podał wyrażenie przybliżające wartości całki zderzeniowej $\Omega^{(1,1)*}$ dla potencjału Lennarda-Jonesa (6-12) w przedziale $0.3 < T^* < 100$ ze średnią dokładnością 0.078%. Ma ono postać

$$\begin{aligned} \Omega^{(1,1)*} = & 1.075 T^{*-0.1615} + \\ & + 2 (10 T^*)^{-0.74} \log_{10}(10 T^*) \end{aligned} \quad (4.4)$$

4.2. Przegląd najczęściej stosowanych funkcji potencjalnych oraz ich parametrów dla oddziaływania H - H₂

4.2.1. Twarde sprężyste kule

Jak już wcześniej wspomniano, potencjał ten ma postać

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty & \text{dla } r < \delta, \\ \varphi(r) &= 0 & \text{dla } r > \delta. \end{aligned}$$

Jest oczywiste, że w tym przypadku $\Omega^{(1,1)*}(T^*) = 1$; do określenia współczynnika dyfuzji potrzebny jest więc tylko jeden parametr - δ . W pracy [136] podano dla oddziaływania H - H₂ wartość $\delta = 2.24 \text{ \AA}$. Wyznaczono ją opierając się na wartościach współczynników dyfuzji uzyskanych doświadczalnie w przedziale temperatur 202-364 °K.

4.2.2. Potencjał Sutherlanda

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty & \text{dla } r < \delta, \\ \varphi(r) &= -\epsilon \left(\frac{\delta}{r} \right)^\sigma & \text{dla } r > \delta. \end{aligned}$$

Wykazano, że przy założeniu słabych sił przyciągania między cząsteczkami współczynnik dyfuzji można wyrazić za pomocą następującego wzoru przybliżonego (wzór Sutherlanda) [128]

$$[D]_1 = \frac{[D_{\text{tw.k.}}]_1}{1 + S_D/T},$$

gdzie

$$S_D = i(\sigma) \frac{\epsilon}{k}$$

jest tzw. stałą Sutherlanda. Amdur [137] opierając się na wynikach pomiarów lepkości mieszaniny atomowego i cząsteczkowego wodoru wykonanych przez Hartecka [138] uzyskał wartości

$$\delta = 2.47 \text{ \AA}, \quad S_D = 31.9 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Wówczas

$$D = \frac{374.9 T^{3/2} (1.0364 - 0.0303\alpha)}{p (1 + 31.9/T)} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}} \right], \quad (4.5)$$

gdzie p - ciśnienie dyn/cm² ;

α - stopień dysocjacji wodoru.

W równaniu (4.5) czynnik $(1.0364 - 0.0303\alpha)$ ujmuje w sposób przybliżony nieznaczną zależność współczynnika dyfuzji od stężenia. Browning i Fox [139] po powtórnej analizie rezultatów Harteoka otrzymali nieco inne parametry

$$\delta = 2.53 \text{ \AA}, \quad S_D = 26.9 \text{ }^\circ\text{K},$$

wobec czego

$$D = \frac{358.7 T^{3/2} (1.0364 - 0.0303\alpha)}{p (1 + 26.9/T)} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sek}} \right].$$

W tym przypadku α oznacza ułamek molowy atomowego wodoru w mieszaninie atomowego i cząsteczkowego wodoru.

4.2.3. Zmodyfikowany potencjał Buokinghamama (6 - exp)

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{\delta} \right) \right] - \left(\frac{\delta}{r} \right)^6 \right\}$$

$$\text{dla } r > r_{\max}$$

$$\varphi(r) = \infty$$

$$\text{dla } r < r_{\max},$$

gdzie r_{\max} jest wartością, dla której $\varphi(r)$ posiada maksimum. Stosunek r_{\max}/δ jest najmniejszym pierwiastkiem równania

$$\left(\frac{r_{\max}}{\delta} \right)^7 \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r_{\max}}{\delta} \right) \right] = 1.$$

Weissman i Mason [140] opierając się na obliczeniach Margenau [141] oraz Vanderslice'a i Masona [142] otrzymali następujące parametry potencjału Buckinghamama

$$\epsilon/k = 16.7 \text{ } ^\circ\text{K} \text{ } \times/, \quad \alpha = 12.45, \quad \delta = 3.487 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}.$$

4.2.4. Potencjał Lennarda-Jonesa (6 - 12)

$$\varphi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r} \right)^6 \right]$$

Jest to najczęściej stosowana funkcja potencjalna ze względu na jej prostotę oraz dość dużą dokładność opisu rzeczywistego oddziaływania między cząsteczkami. Parametry tej funkcji potencjalnej dla oddziaływania H - H₂ wyznaczono głównie na podstawie pracy Margenau [141]. Autor ten wykonał oddziaływania H-H₂ jako funkcji odległości atomu od cząsteczki. Rozważał on dwie konfiguracje:

A. Atom zbliża się do cząsteczki prostopadle do jej osi

B. Atom zbliża się do cząsteczki wzdłuż jej osi.

Hirschfelder, Curtiss i Bird [129] opierając się na tej pracy podali następujące wartości, odpowiednio dla konfiguracji A i B

$$\begin{aligned} \epsilon_A/k &= 36.2 \text{ } ^\circ\text{K}, & \delta_A &= 2.85 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}, \\ \epsilon_B/k &= 25.35 \text{ } ^\circ\text{K}, & \delta_B &= 3.03 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Clifton [143], który również opierał się na pracy Margenau, podał wartości nieco inne

$$\begin{aligned} \epsilon_A/k &= 37.9 \text{ } ^\circ\text{K}, & \delta_A &= 2.63 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}, \\ \epsilon_B/k &= 23.5 \text{ } ^\circ\text{K}, & \delta_B &= 3.00 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}. \end{aligned} \quad (4.7)$$

 * / Przyjęto się wyrażać energię ϵ stosując stałą Boltzmannna k , ponieważ bezpośrednio po podzieleniu danej temperatury przez ϵ/k otrzymuje się temperaturę zredukowaną T^* .

Do obliczania całek zderzeniowych potrzebne są odpowiednio uśrednione parametry $(\varepsilon/k)_{\text{sr.}}$, $\delta_{\text{sr.}}$. Najczęściej stosuje się w tym celu średnie ważone parametrów obu konfiguracji, tzn.

$$\delta_{\text{sr.}} = \frac{g_A \delta_A + g_B \delta_B}{g_A + g_B},$$

$$(\varepsilon/k)_{\text{sr.}} = \frac{g_A (\varepsilon_A/k) + g_B (\varepsilon_B/k)}{g_A + g_B}$$

Wagi statystyczne, g_A i g_B , można wyznaczyć opierając się na założeniu jednakowego prawdopodobieństwa wszelkich orientacji cząsteczki względem atomu w przestrzeni [149,145]. Założenie to umożliwia obliczenie prawdopodobieństwa zbliżania się atomu do cząsteczki pod kątem większym od 45° w stosunku do jej osi oraz prawdopodobieństwa zbliżania się pod kątem mniejszym od 45° . Jak łatwo wykazać, prawdopodobieństwa te są odpowiednio równe: $p_1 = \sqrt{2}/2$, $p_2 = 1 - \sqrt{2}/2$. Przyjmuje się następnie, że $p_1 = g_A$, $p_2 = g_B$. Weissman i Mason [140] postępują w ten sposób z wartościami (4.6) otrzymali

$$(\varepsilon/k)_{\text{sr.}} = 33.1 \text{ }^\circ\text{K} \quad \delta_{\text{sr.}} = 2.90 \text{ \AA}.$$

Clifton [143] przyjął wagi statystyczne równe $g_A = 2$, $g_B = 1$. Obliczył następnie średnią arytmetyczną dla wartości δ oraz średnią geometryczną dla wartości ε/k . Opierając się na wartościach (4.7) otrzymał

$$(\varepsilon/k)_{\text{sr.}} = 32.27 \text{ }^\circ\text{K}, \quad \delta_{\text{sr.}} = 2.75 \text{ \AA}.$$

Drugą grupę stałych ε i δ dla oddziaływania H - H₂ stanowią parametry wyznaczone metodami doświadczalnymi.

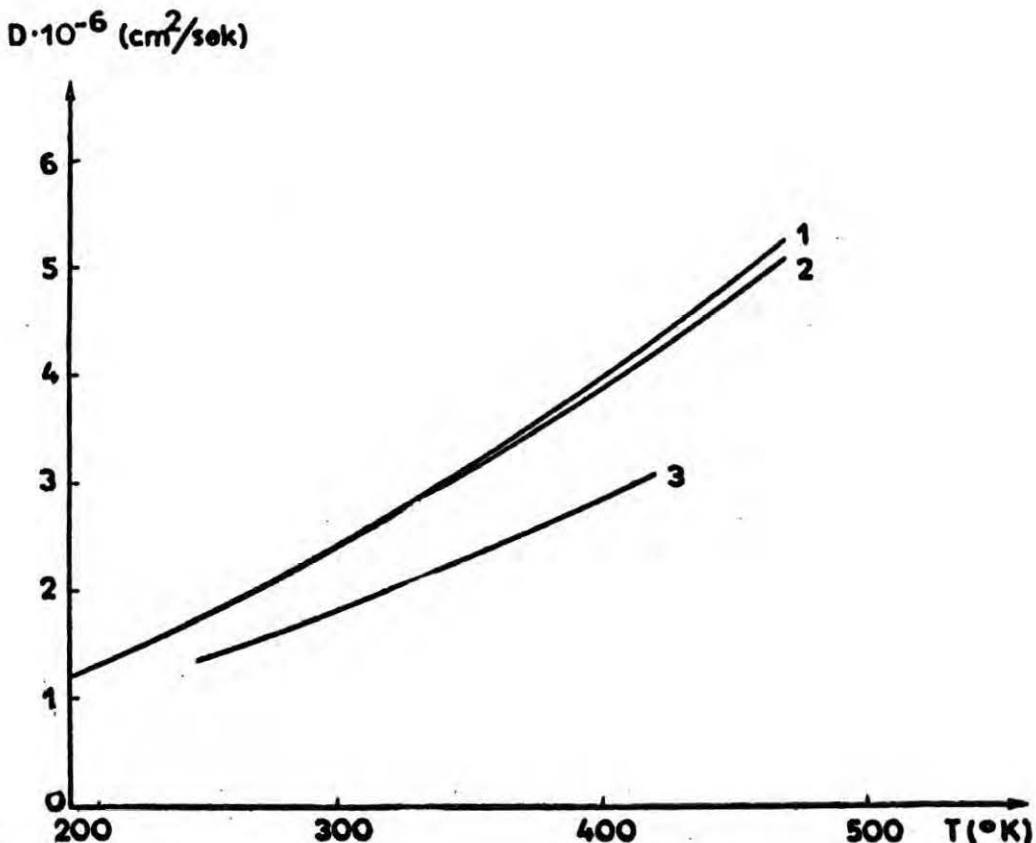
Khouw i in. [136] wyznaczyli na drodze doświadczalnej wartości współczynnika dyfuzji atomowego i cząsteczkowego wodoru. Analizując ich zależność od temperatury otrzymali

$$\varepsilon/k = 85 \text{ }^{\circ}\text{K} , \quad \delta = 2.32 \text{ \AA} .$$

Autorzy ci przyznali jednak, że w granicach błędu doświadczalnego mogą być dopasowane wartości parametrów z przedziałów $35 < \varepsilon/k < 180 \text{ }^{\circ}\text{K}$, $2.12 < \delta < 2.58 \text{ \AA}$. Cheng i Blackshear [146] badali lepkość mieszaniny atomowego i cząsteczkowego wodoru. Na podstawie zależności współczynnika lepkości od temperatury uzyskali

$$\varepsilon/k = 32.38 \text{ }^{\circ}\text{K} , \quad \delta = 2.56 \text{ \AA} .$$

Parametry funkcji potencjalnej Lennarda-Jonesa (6 - 12) dla oddziaływania H - H₂ zostały w szczególnie przekonujący sposób wyznaczone w ostatnich pracach na drodze doświadczalnej [136, 146]. Wydaje się, że umożliwiają one obecnie najdokładniejsze obliczanie współczynnika dyfuzji wzajemnej atomowego i cząsteczkowego wodoru. Na rys.4.1. przedstawiono zależność współczynnika dyfuzji od temperatury obliczonego w oparciu o potencjał Lennarda-Jonesa (6 - 12), przy czym wykorzystano parametry Khouwa i in. [136] (krzywa 1) oraz Chenga i Blacksheara [146] (krzywa 2). Rozbieżność pomiędzy obiema krzywymi nie przekracza kilku procent. Dla porównania wykreślono również współczynnik dyfuzji obliczony z wzoru Amdura (4.5) (krzywa 3), bardzo często wykorzystywanego do obliczania współczynnika rekombinacji. Jak widać z wykresu, krzywa ta odbiega znacznie od poprzednich; różnica sięga nawet 30 %.



Rys.1. Zależność współczynnika dyfuzji wzajemnej atomowego i cząsteczkowego wodoru od temperatury ($p = 1$ dyna/cm²),
1. dla potencjału Lennarda-Jonesa (6-12) z parametrami podanymi przez Khouwa i in. [136];
2. dla potencjału Lennarda-Jonesa (6-12) z parametrami podanymi przez Chenga i Blacksheara [146];
3. dla potencjału Sutherlanda [wzór Amdura (4.5)] .

Ostatnio ukazała się praca Tanga i Wei [148], w której autorzy zaproponowali nową funkcję potencjalną dla oddziaływania H - H₂ i w oparciu o nią obliczyli kilka wartości współczynnika dyfuzji. Autorzy ci dokonali również zestawienia wszystkich wartości współczynnika dyfuzji otrzymanych dotychczas na drodze doświadczalnej i porównali z nimi wartości przez siebie obliczone. Zestawienie to przedstawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Zestawienie wartości współczynnika dyfuzji wzajemnej atomowego i cząsteczkowego wodoru otrzymanych na drodze doświadczalnej oraz wartości obliczonych przez Tangę i Wei [148], [cm^2/sek], $p = 1 \text{ atm}$

Temp. °K	190	195	201	202	273	281	293	327	332	349	364	373	375
Amdur [137]		0.85			1.43							2.46	
Weissman,		1.31			1.88							3.06	
Mason [140]		1.26			1.80							2.92	
⌘/													
Browning, Fox	1.00				1.85							3.10	
[139] ⌘/	0.96				1.78							2.97	
Sancier, Wise							1.80			2.32		3.01	2.55
[147]													
Khouw, Morgan,				1.14		2.15							
Schiff [136]									2.93		3.43		
Cheng, Black-			1.32		2.07			2.77				3.45	
hear [146] ⌘/			1.22		2.06			2.81				3.45	
Tang, Wei			1.32		2.25			3.17				3.96	
[148]													

⌘/ Wartości wyznaczone w oparciu o pomiary lepkości mieszaniny atomowego i cząsteczkowego wodoru; zestawiono dwa zbiory wartości w zależności od sposobu opracowania danych.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5. ROZKŁAD STĘŻENIA ATOMÓW W RURZE CYLINDRYCZNEJ

Wyznaczanie aktywności katalitycznej badanego materiału metodą dyfuzyjną (str.34) wymaga znajomości rozkładu stężenia atomowego wodoru wewnątrz rury cylindrycznej - bocznego ramienia. W rozdziale tym wyprowadzimy ogólne równanie różniczkowe opisujące proces dyfuzji atomów połączonej z ich rekombinacją i wykażemy, że równania publikowane dotychczas są jego szczególnymi przypadkami. Zostaną również uogólnione warunki brzegowe.

5.1. Równanie różniczkowe opisujące stężenie atomów

Wyprowadzenie opierać się będzie na następujących założeniach

- a/ Układ znajduje się w stanie stacjonarnym, tzn. stężenie atomów jest funkcją tylko współrzędnych przestrzennych, a nie czasu; ponadto w każdym punkcie wewnątrz cylindra panuje jednakowe ciśnienie.
- b/ Współczynnik rekombinacji materiału pokrywającego ścianę cylindra jest stały na całej jego powierzchni; może się on różnić od współczynnika rekombinacji, γ' , na płycie stanowiącej koniec cylindra.
- c/ Współczynnik dyfuzji jest niezależny od stężenia dyfundujących atomów.
- d/ Częstkowe objętości molowe gazów wypełniających cylinder są jednakowe i niezależne od składu mieszaniny.

Wprowadźmy oznaczenia:

- n - stężenie molowe atomów;
- N - ogólne stężenie molowe atomów i cząsteczek;

- c - średnia prędkość atomów;
 λ - średnia droga swobodna atomów;
 Z - liczba zderzeń atomów z jednostką powierzchni ściany cylindra;
 V_a, V_m - cząstkowe objętości molowe, odpowiednio gazu atomowego i cząsteczkowego;
 v_a, v_m - wypadkowa prędkość, odpowiednio atomów i cząsteczek;
 w - prędkość konwekcji;
 J_a - dyfuzyjny przepływ atomów;
 D - współczynnik dyfuzji wzajemnej atomów i cząsteczek;
 R - promień cylindra;
 L - długość cylindra;
 S - powierzchnia przekroju poprzecznego cylindra;
 C - obwód cylindra;
 δ - dyfuzyjna liczba Reynoldsa dla ściany cylindra;
 δ' - dyfuzyjna liczba Reynoldsa dla płyty stanowiącej koniec cylindra.

Punktem wyjścia do dalszych rozważań jest równanie bilansu ilości substancji w układzie wieloskładnikowym [149]

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial n_1}{\partial t} &= - \operatorname{div} (n_1 \underline{v}_1) + \sum_k \nu_{1k} u_k = \\
 &= - \operatorname{div} (\underline{J}_1) - \operatorname{div} (n_1 \underline{w}) + \sum_k \nu_{1k} u_k,
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

gdzie ν_{1k} - współczynnik stechiometryczny dla i-tego rodzaju cząsteczek w k-tej reakcji; u_k - szybkość k-tej reakcji.

$\underline{w} = \sum_i n_i \nu_i \underline{v}_i$ jest średnią prędkością objętościową. W układach, w których cząstkowe molowe objętości składników są nie -

zależne od składu fazy gazowej prędkość ta jest prędkością konwekcji względem ścian naczynia.

Rozważany przez nas układ jest układem dwuskładnikowym - mieszaniną gazu atomowego i cząsteczkowego. Niech reakcja rekombinacji ma postać



Jest to reakcja, w czasie której następuje zmniejszenie liczby cząstek. W stanie stacjonarnym przepływ atomów $n v_a$ jest równoważony reakcją; ubytek liczby moli gazu atomowego wynosi wówczas $n v_a (z - 1)/z$. Aby stałość ciśnienia była zachowana ubytek ten musi być uzupełniany konwekcją gazu wypełniającego rurę, czyli

$$n v_a (z - 1)/z = N w . \quad (5.2)$$

Całkowity przepływ atomów można rozdzielić na przepływ konwekcyjny i dyfuzyjny

$$n v_a = J_a + n w . \quad (5.3)$$

Równania (5.2) i (5.3) po wyeliminowaniu w sprowadzają się do zależności

$$n v_a = \frac{N z}{N z - n (z - 1)} J_a .$$

Człon źródłowy równania (5.1) jest równy $-z u$, ponieważ $\nu = -z$. Równanie bilansu w stanie stacjonarnym przybiera więc postać

$$- \operatorname{div} \left(\frac{N z}{N z - n (z - 1)} J_a \right) = z u .$$

Uwzględniając pierwsze prawo Ficka w rozważanym układzie, tj.

$$J_a = - D \operatorname{grad} n ,$$

otrzymamy

$$\operatorname{div} \left(\frac{1}{N z - n (z - 1)} \operatorname{grad} n \right) = \frac{u}{N D},$$

ponieważ współczynnik dyfuzji z założenia jest niezależny od stężenia. Lewa strona powyższego równania we współrzędnych cylindrycznych wyraża się następująco

$$\begin{aligned} & \operatorname{div} \left(\frac{1}{N z - n (z - 1)} \operatorname{grad} n \right) = \\ & = \frac{1}{N z - n (z - 1)} \left\{ \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 n}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \right. \\ & \left. + \frac{z - 1}{N z - n (z - 1)} \left[\left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial n}{\partial \varphi} \right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)^2 \right] \right\} \end{aligned}$$

Z założenia o jednorodności ścian cylindra wynika, że stężenie atomów nie może być funkcją kąta φ przy ustalonych x i r . W powyższej zależności znikają więc człony zawierające $\frac{\partial n}{\partial \varphi}$ i $\frac{\partial^2 n}{\partial \varphi^2}$.

Ostatecznie otrzymujemy równanie

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \\ & + \frac{z - 1}{N z - n (z - 1)} \left[\left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)^2 \right] = \frac{N z - (z - 1) u}{N D}. \end{aligned} \tag{5.4}$$

5.2. Warunki brzegowe

Rozwiązaniem równania (5.4) jest funkcja $n(r, x)$ opisująca stężenie atomów wewnątrz cylindra. Powinna ona spełniać odpowiednie warunki brzegowe. Przed ich podaniem rozważymy szczegółowo sytuację na granicy ściana cylindra - gaz.

Niech indeks "s" oznacza składową danego wektora prostopadłą do ściany cylindra. W warunkach stacjonarnych przy ścianie musi zachodzić równość

$$\gamma Z = |J_{as}| = n |v_{as}| \quad (5.5)$$

Podstawiając wielkość Z we wzorze (5.5) należy pamiętać o tym, że gaz atomowy nie pozostaje w spoczynku względem ściany, a porusza się w jej kierunku z prędkością v_{as} . Można wykazać, że liczba cząsteczek przechodzących przez jednostkową powierzchnię umieszczoną w poruszającym się względem niej gazie z prędkością v_{as} dana jest wzorem

$$J^{\pm} = \frac{n_0}{4} \exp\left(-\frac{4 v_{as}^2}{\pi_0^2}\right) \pm n |v_{as}| \left[\frac{1}{2} \pm \Phi\left(\sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{|v_{as}|}{0}\right) \right],$$

gdzie

$$\Phi(x) = 1/\sqrt{2\pi} \int_0^x \exp(-t^2/2) dt$$

J^+ - przepływ w kierunku ruchu gazu;

J^- - przepływ w kierunku przeciwnym.

Przepływ J^+ jest liczbą zderzeń strumienia atomów ze ścianą, jeśli n oznacza stężenie atomów w bezpośrednim jej sąsiedztwie. Mamy więc

$$Z = \frac{n_0}{4} \exp\left(-\frac{4 v_{as}^2}{\pi_0^2}\right) + n |v_{as}| \left[\frac{1}{2} + \Phi\left(\sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{|v_{as}|}{0}\right) \right].$$

W rezultacie równanie (5.5) przybiera postać

$$x = \frac{\gamma}{\sqrt{2\pi} (1 - \gamma/2)} \left[\exp(-x^2/2) + \sqrt{2\pi} x \Phi(x) \right], \quad (5.6)$$

gdzie

$$x = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{|v_{as}|}{0}.$$

Niech $x = \xi$ będzie pierwiastkiem równania (5.6)

Na granicy ściana - gaz musi być spełniony warunek (5.6). Można go przedstawić inaczej, mianowicie

$$\begin{aligned} \xi &= \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{|v_{as}|}{c} = \frac{\sqrt{8/\pi}}{n_0} |J_{as}| = \\ &= - \frac{\sqrt{8/\pi}}{n_0} \frac{N z}{N z - n(z-1)} D |\text{grad}_s n|, \end{aligned}$$

lub

$$|\text{grad}_s n| = - \frac{n_0 \xi [z - (z-1)n/N] \sqrt{8/\pi}}{D z}. \quad (5.7)$$

Warunek ten ma dość skomplikowaną postać, dlatego w praktyce wprowadza się pewne uproszczenia.

Przybliżenie pierwsze

Jako liczbę zderzeń z jednostkowym elementem powierzchni przyjmuje się wielkość $Z = n_0/4$, wyprowadzoną przy założeniu, że gaz pozostaje w spoczynku względem ścian zawierającego go naczynia. Równanie (5.6) redukuje się wtedy do

$$x = \sigma/\sqrt{2\pi} = \xi. \quad (5.8)$$

Po podstawieniu do (5.7) mamy

$$|\text{grad}_s n| = - n_0 \sigma [z - (z-1)n/N] / 4 D z. \quad (5.9)$$

Przybliżenie drugie [150]

Można dowieść, że

$$\begin{aligned} F(x) &= \exp(-x^2/2) + \sqrt{2\pi} x \Phi(x) = \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^{2k}}{(-2)^k k! |2k-1|}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Ograniczamy się tylko do pierwszego wyrazu w szeregu (5.10), czyli przyjmujemy, że $F(x) \equiv 1$. Wartości zestawione w tabeli 5.1 wykazują, że założenie to jest w dużym stopniu usprawiedliwione. Wówczas, z równania (5.6)

$$x = \gamma / [(1 - \gamma/2) \sqrt{2\pi}] = \xi . \quad (5.11)$$

Otrzymujemy więc

$$|\text{grad}_z n| = - n \gamma [z + (z-1)n/N] / [4 D z (1 - \gamma/2)] . \quad (5.12)$$

Tabela 5.1. Zestawienie wartości ξ i $F(\xi)$ dla wybranych współczynników rekombinacji

γ	ξ	$F(\xi)$
0	0	1
0.1	0.0420310	1.0008832
0.2	0.0890048	1.0039583
0.3	0.1422248	1.0100969
0.4	0.2035909	1.0206533
0.5	0.2760298	1.0378562

Z wykresu 5.1 wynika, że w przedziale $0 < \gamma < 0.5$ funkcja (5.11) praktycznie pokrywa się z dokładnym rozwiązaniem równania (5.6). Na ogół nie stwierdza się doświadczalnie wyższych wartości współczynnika rekombinacji, γ .

Sformułujemy obecnie warunki brzegowe do równania (5.4) dla dwóch przypadków

I. Cylinder o skończonej długości

a/ W każdym przekroju poprzecznym maksymalne stężenie atomowego wodoru istnieje na osi cylindra, czyli

$$\frac{\partial n}{\partial r} = 0 \quad \text{dla } r = 0 .$$

b/ Na początku cylindra stężenie wynosi n_0

$$n = n_0 \quad \text{dla } x = 0 .$$

c/ Warunek (5.15) dla ściany cylindra

$$\frac{\partial n}{\partial r} = - \frac{n [z - (z - 1) n/N]}{\delta z R} \quad \text{dla } r = R .$$

d/ Warunek (5.15) dla płyty stanowiącej koniec cylindra

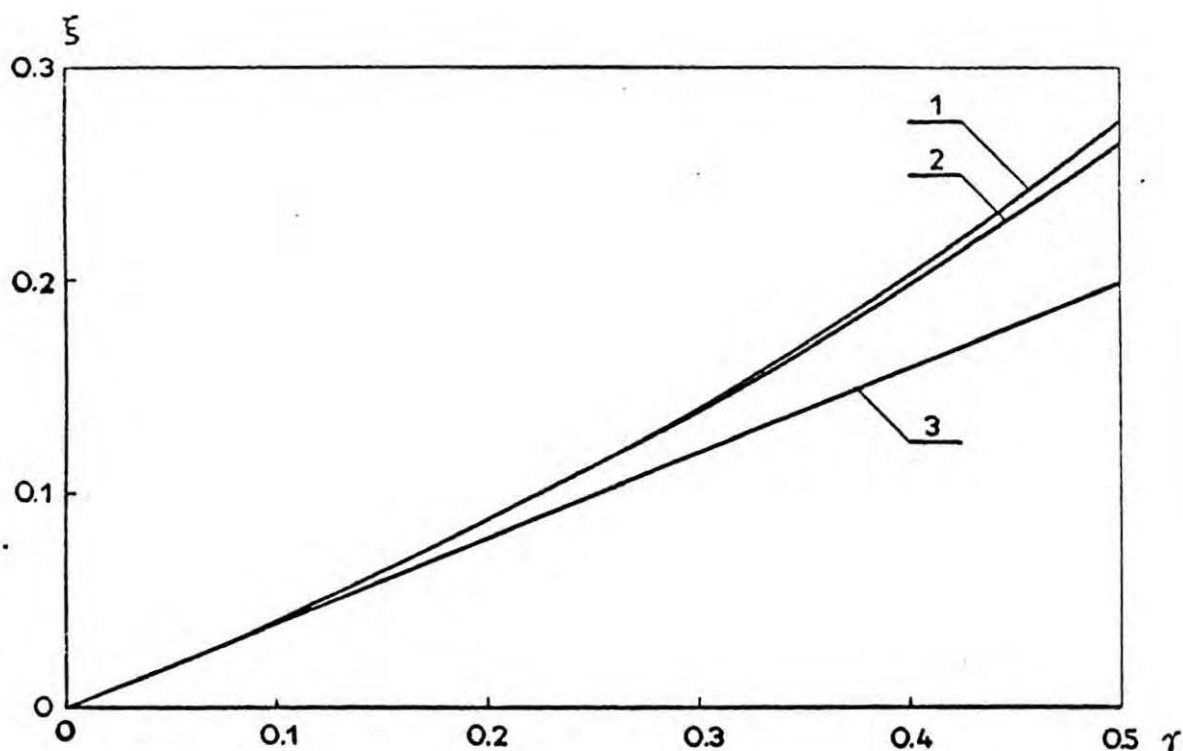
$$\frac{\partial n}{\partial x} = - \frac{n [z - (z - 1) n/N]}{\delta' z R} \quad \text{dla } x = L .$$

II. Cylinder o nieskończonej długości

Warunki a/ b/ i c/ pozostają wówczas niezmienione. Warunek d/ należy sformułować następująco:

d/ W odległości nieskończenie wielkiej od źródła atomów stężenie ich jest równe zeru, tzn.

$$n = 0 \quad \text{dla } x = \infty .$$



Rys.1. Zależność $\xi = \xi(\gamma)$, 1. równanie (5.6); 2. drugie przybliżenie [równanie (5.11)]; 3. pierwsze przybliżenie [równanie (5.8)].

Wzory (5.9) i (5.12) różnią się mnożnikiem $1/(1 - \gamma/2)$. Dla uproszczenia zapisu w dalszej części pracy stosować będziemy dyfuzyjną liczbę Reynoldsa zdefiniowaną jako

$$\delta = 4 D / (\gamma c R) \quad (5.13)$$

dla przybliżenia pierwszego, lub

$$\delta = 4 D (1 - \gamma/2) / (\gamma c R) \quad (5.14)$$

dla przybliżenia drugiego. Warunek (5.7) można więc zastąpić warunkiem uproszczonym

$$|\text{grad}_s n| = - n [z - (z - 1) n/N] / (\delta z R). \quad (5.15)$$

5.3. Równania uproszczone i ich rozwiązania

Rozwiązanie równania (5.4), a więc znalezienie funkcji $n(r, x)$, spełniającej podane warunki brzegowe, jest bardzo kłopotliwe, stosować trzeba bowiem metody numeryczne, a to z kolei utrudnia analizę danych doświadczalnych. Dlatego w praktyce przyjmuje się pewne uproszczenia. Jednym z nich jest sprowadzenie równania (5.4) do równania jednowymiarowego, tzn. przyjęcie, że $\partial n / \partial r = 0$. Smith [75] wykazał, że musi być wówczas spełniony warunek

$$\lambda/2 \ll R \ll 2 \lambda / 3 \gamma,$$

czyli aktywność katalityczna ściany cylindra powinna być nie-
zbyt duża. Zazwyczaj pomija się także rekombinację homogeniczną, ponieważ można zawsze tak dobrać ciśnienie fazy gazowej by szybkość rekombinacji wskutek zderzeń potrójnych była pomijalnie mała w porównaniu z szybkością rekombinacji heterogenicznej. Najczęściej stosuje się ciśnienia z przedziału 0.05 - 0.1 Tr. Trzecie uproszczenie polega na założeniu braku konwekcji. Z wzoru (5.2) wynika, że założenie $w = 0$ jest równoważne przyjęciu $z = 1$. Wówczas równanie (5.4) sprowadzone zostaje do postaci liniowej, posiadającej rozwiązanie analityczne. Uproszczenie to można stosować w przypadku niskich stężeń atomów.

Dokonyamy obecnie przeglądu uproszczonych równań i ich rozwiązań.

5.3.1. Równania jednowymiarowe

Jak wspomnieliśmy, równania te wyprowadza się zakładając $\partial n / \partial r = 0$.

Funkcja $u(n)$ opisuje szybkość powstawania cząsteczek A_2 w pewnym elemencie przestrzeni. W przestrzeni jednowymiarowej

elementem tym jest odcinek dx długości cylindra. Ponieważ straty atomów na tym odcinku zachodzą jednocześnie na skutek rekombinacji heterogenicznej i homogenicznej, mamy

$$u(n) = k_1 n + k n^2 (N - n),$$

gdzie, jak łatwo wykazać

$$k_1 = \frac{\gamma c}{4 z} \frac{C}{S} = \frac{\gamma c}{2 R z}.$$

Zaniedbując rekombinację homogeniczną otrzymamy

$$u(n) = \frac{\gamma c n}{2 R z}.$$

1. Równanie jednowymiarowe liniowe.

Podstawmy w równaniu (5.4) $z = 1$, $u(n) = \gamma c n / 2 R$. Otrzymamy

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = b n, \quad (5.16)$$

gdzie $b = \gamma c / (2 R D)$.

a/ Nieskończenie długi cylinder.

Warunki brzegowe redukują się do

$$n = n_0 \quad \text{dla} \quad x = 0,$$

$$n = 0 \quad \text{dla} \quad x = \infty.$$

Rozwiązanie ma postać [16,75]

$$n/n_0 = \exp(-\sqrt{b} x). \quad (5.17)$$

b/ Cylinder o skończonej długości.

Warunki brzegowe

$$n = n_0 \quad \text{dla} \quad x = 0,$$

$$\frac{dn}{dx} = - \frac{n}{R \delta'} \quad \text{dla } x = L ,$$

gdzie δ' jest określone wzorem (5.13) lub (5.14). Rozwiązanie [117,151]

$$n/n_0 = \frac{F \exp[\sqrt{b} (L - x)] - \exp[-\sqrt{b} (L - x)]}{F \exp(\sqrt{b} L) - \exp(-\sqrt{b} L)} , \quad (5.18)$$

gdzie $F = (h + \sqrt{b})/(h - \sqrt{b})$,

$$h = 1/(\delta' R)$$

$$b = \gamma_0/(2 R D) .$$

2. Równanie jednowymiarowe nieliniowe .

Wówczas $z = 2$, $u(n) = \gamma_0 n/(4 R)$,

czyli

$$\frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{1}{2N - n} \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 = \frac{n(2N - n)}{2N} b .$$

Dla przypadku nieskończenie długiego cylindra warunki brzegowe są identyczne jak poprzednio. Otrzymujemy [86]

$$x = \frac{1}{\sqrt{8b}} \int_{\alpha}^{\alpha_0} \frac{dt}{(1 - t/2) \sqrt{\ln[2/(2 - t)] - t/2}} ,$$

gdzie $\alpha = n/N$, $\alpha_0 = n_0/N$.

3. Połączenie rekombinacji homogenicznej i heterogenicznej

$$z = 1, u(n) = \gamma_0 n/2R + k n^2 (N - n) .$$

Otrzymamy równanie

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = b n + \frac{N k}{D} n^2 - \frac{k}{D} n^3 . \quad (5.19)$$

Dla nieskończenie długiego cylindra rozwiązanie ma postać

$$x = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{1}{y} \frac{2b + ay + 2\sqrt{b(b + ay - dy^2)}}{2b + a + 2\sqrt{b(b + a - d)}} \right), \quad (5.20)$$

gdzie $y = n/n_0$,

$$a = 2 N k n_0 / 3 D,$$

$$b = \gamma c / 2 R D,$$

$$d = k n_0^2 / 2 D.$$

4. Cylinder o nieaktywnej ścianie $u(n) \equiv 0$.

a/ $z = 1$. Otrzymamy

$$\frac{d^2 n}{dx^2} = 0. \quad (5.21)$$

Warunki brzegowe są takie same jak dla cylindra o skończonej długości. Rozwiązanie [152]

$$n/n_0 = \frac{\delta' + (L - x)/R}{\delta' + L/R}. \quad (5.22)$$

b/ $z = 2$. Wówczas

$$\frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{1}{2N - n} \left(\frac{dn}{dx} \right)^2 = 0.$$

Warunki brzegowe

$$n = n_0 \quad \text{dla} \quad x = 0,$$

$$\frac{dn}{dx} = - \frac{(2N - n)n}{2NR\delta'} \quad \text{dla} \quad x = L.$$

Rozwiązanie [98]

$$n = 2N - (2N - n_0) \exp(\beta x),$$

gdzie β jest pierwiastkiem równania

$$\beta = \frac{2N - (2N - n_0) \exp(\beta L)}{2NR\delta'}$$

5.3.2. Równania trójwymiarowe

1. Równanie trójwymiarowe liniowe $z = 1$, $u(n) \equiv 0$. Mamy

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} = 0. \quad (5.23)$$

a/ Cylinder o skończonej długości

Warunki brzegowe przybierają postać

$$\frac{\partial n}{\partial r} = 0 \quad \text{dla } r = 0,$$

$$n = n_0 \quad \text{dla } x = 0,$$

$$\frac{\partial n}{\partial r} = -\frac{n}{R\delta} \quad \text{dla } r = R,$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{n}{R\delta'} \quad \text{dla } x = L.$$

Rozwiązanie podane zostało przez Wise'a i Ablowa [152]

$$n/n_0 =$$

$$= 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_i r/R) \{ \sinh[\alpha_i(L-x)/R] + \alpha_i \delta' \cosh[\alpha_i(L-x)/R] \}}{\alpha_i (1 + \delta^2 \alpha_i^2) J_1(\alpha_i) [\sinh(\alpha_i L/R) + \alpha_i \delta' \cosh(\alpha_i L/R)]} \quad (5.24)$$

gdzie $J_1(x)$ jest funkcją Bessela pierwszego rodzaju i-tego rzędu; α_i oznacza i-ty pierwiastek równania $x \delta J_1(x) = J_0(x)$.

b/ Cylinder o nieskończonej długości

Czwarty warunek brzegowy należy zastąpić przez

$$n = 0 \quad \text{dla} \quad x = \infty.$$

Rozwiązanie [152]

$$n/n_0 = 2 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{J_0(\alpha_i r/R) \exp(-\alpha_i x/R)}{\alpha_i (1 + \alpha_i^2 \delta^2) J_1(\alpha_i)}, \quad (5.25)$$

2. Równanie trójwymiarowe nieliniowe [98]

$z = 2$, $u(n) \equiv 0$. Wówczas

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{1}{2N-n} \left[\left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)^2 \right] = 0. \quad (5.26)$$

Warunki brzegowe dla cylindra o skończonej długości

$$\frac{\partial n}{\partial r} = 0 \quad \text{dla} \quad r = 0,$$

$$n = n_0 \quad \text{dla} \quad x = 0,$$

$$\frac{\partial n}{\partial r} = - \frac{n(2N-n)}{2NR\delta} \quad \text{dla} \quad r = R,$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} = - \frac{n(2N-n)}{2NR\delta'} \quad \text{dla} \quad x = L.$$

Równanie to nie ma rozwiązania w postaci analitycznej. Diokens Schofield i Walsh [98] porównali rozwiązanie numeryczne równania (5.26) z rozwiązaniami równań poprzednich.

Jak łatwo zauważyć, analiza danych doświadczalnych jest najłatwiejsza w oparciu o równanie (5.17), można je bowiem przekształcić następująco

$$\ln n = \ln n_0 - \sqrt{b} x .$$

Pochodna $d \ln n / dx$ jest w tym przypadku niezależna od współrzędnej osiowej oraz od stężenia atomów. Z nachylenia prostej w układzie współrzędnych $\ln n, x$ określić można wartość

$b = \gamma c / 2 R D$, oraz, znając współczynnik dyfuzji wzajemnej atomów i cząsteczek, również i współczynnik rekombinacji, γ .

Postępowanie to związane jest z metodą Smitha-Linnetta (str. 34).

Powyższy sposób analizy może być stosowany tylko w przypadku, gdy słuszne są założenia prowadzące do równania (5.17), tzn. w przypadku umiarkowanej aktywności ścian cylindra oraz małego stężenia atomów. Ponadto stężenie atomów nie powinno być zakłócone przez jego pomiar.

6. ANALIZA METODY SMITHA-LINNETTA

Podawane w literaturze wartości współczynnika rekombinacji, wyznaczone metodą Smitha-Linnetta mieszczą się w przedziale $10^{-5} < \gamma < 10^{-1}$. W tym samym przedziale zawarte są również wartości otrzymane w niniejszej pracy.

Należy się spodziewać, że analiza danych doświadczalnych metodą Smitha-Linnetta nie daje poprawnych wyników w całym, tak szerokim przedziale wartości γ , bowiem nie zawsze są spełniane wszystkie założenia upraszczające prowadzące do równania liniowego jednowymiarowego. Wyliczmy je jeszcze raz:

- a/ Niskie stężenie atomów przy wejściu do cylindra.
- b/ Brak reakcji homogenicznej rekombinacji atomów.
- c/ Pomijalnie małe straty atomów na spoinie termopary ruchomej.
- d/ Niska aktywność katalityczna ścian cylindra (mała wartość γ).
- e/ Nieskończenie długi cylinder.

Jesteśmy w stanie zmniejszyć znacznie lub nawet wyeliminować część błędów powodowanych powyższymi uproszczeniami. Możemy utrzymywać stężenie atomów na odpowiednio niskim poziomie, a także, dobierając odpowiednie ciśnienie gazu, wyeliminować reakcję homogeniczną. Wykonując spoinę termopary o możliwie małych wymiarach redukujemy zakłócenia powodowane przez zastosowanie jej do pomiaru stężenia atomów (str.32). Pozostają dwa źródła błędów - przypadek dużej aktywności badanego filmu oraz fakt skończonej długości cylindra, a ściślej - fakt określonej geometrii układu, różnej od wyidealizowanego modelu jednorodnego cylindra o nieskończonej długości.

W przypadku powierzchni o wysokiej aktywności warunek Smitha

$$\lambda/2 \ll R \ll 2 \lambda/3 \gamma$$

przestaje być słuszny. Szybkość usuwania atomów jest wówczas porównywalna z szybkością dyfuzji. Powstaje wtedy radialny rozkład stężenia atomów, tzn. $\partial n / \partial r \neq 0$. Jednowymiarowe równanie należy zastąpić równaniem trójwymiarowym i w oparciu o nie dokonywać analizy danych doświadczalnych. W przypadku tym pozostaje słuszne założenie nieskończonej długości cylindra, ponieważ na krótkim odcinku aktywnego filmu giną prawie wszystkie atomy, tak że przy płycie zamykającej cylinder ich stężenie jest praktycznie równe zeru.

W przypadku powierzchni mało aktywnych $\partial n / \partial r \cong 0$; równania jednowymiarowe opisują stężenie atomów z wystarczającą dokładnością. Przestaje jednak być słuszne założenie nieskończonej długości cylindra, gdyż stężenie atomów zmniejsza się wzdłuż cylindra bardzo powoli. Powoduje to dwojakiego rodzaju błędy - fakt zamknięcia cylindra zmienia warunki brzegowe i w rezultacie stężenie atomów opisywane jest inną funkcją niż równanie jednowymiarowe liniowe dla nieskończonej długości cylindra [np. funkcją (5.18)]. Ponadto pomiar stężenia atomów wymaga przesuwania termopary; przesuwa się również czoło jej przewodnicy będące tłokiem zamykającym cylinder. Mamy do czynienia jak gdyby z cylindrem o zmiennej długości. W wyniku tego, stężenie atomów w dowolnym punkcie cylindra jest funkcją położenia termopary ruchomej.

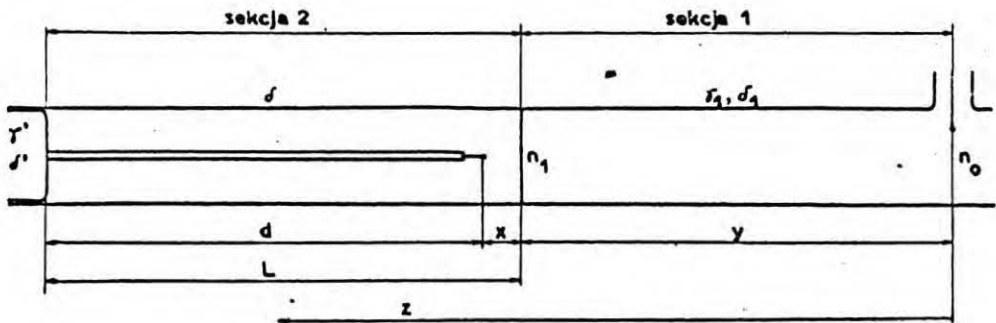
Należy się spodziewać, że udział rekombinacji homogenicznej będzie wzrastał ze spadkiem aktywności ścian cylindra, staje się wówczas ona reakcją konkurencyjną. Oszacowanie błędów powodowanych reakcją homogeniczną oraz wybór warunków pozwalających je wyeliminować podane zostaną w rozdziale 7.

6.1. Opis przyjętego modelu

Aby oszacować ilościowo błędy związane z analizą danych doświadczalnych w metodzie Smitha-Linnetta będziemy się opierać na modelu bardziej zbliżonym do rzeczywistej budowy boczego ramienia. Został on przedstawiony na rys.6.1. Jest to cylinder składający się z dwóch sekcji o różnych aktywnościach. Sekcja pierwsza odpowiada odcinkowi boczego ramienia zawartemu pomiędzy termoparą stacjonarną a badaną powierzchnią. Powierzchniowa aktywność tej sekcji opisana jest parametrami γ_1, δ_1 ; jej wymiary: R_1 - promień, y - długość. Sekcja druga odpowiada badanej powierzchni. Scharakteryzowana jest podobnym zbiorem parametrów - odpowiednio γ, δ, R, L . Zamknięciem cylindra jest oszło przewodnicy termopary ruchomej wykonanej całkowicie z pyrekasu. Aktywność tej powierzchni jest opisywana przez γ' lub δ' .

Zakłada się jednorodność temperatury całego cylindra; przybierała ona w niniejszej pracy wartości z przedziału 213 - 453 °K. Odległość d od spoiny termopary do oszła jej przewodnicy, a więc zamknięcia cylindra, jest stała; pominięto zakłócający wpływ szklanej kapilary osłaniającej druty termopary. Położenie termopary ruchomej określa zmienna x . Przez n_0 oznaczono stężenie atomów przy wejściu do cylindra. Jest ono stałe i niezależne od położenia termopary ruchomej. Stężenie to odpowiada wskazaniom termopary stacjonarnej.

Istotnie, wskazania te pozostawały stałe w czasie pomiarów wykonywanych w niniejszej pracy. n_1 oznacza stężenie atomowego wodoru na granicy obu sekcji cylindra - odpowiada ono wskazaniom termopary ruchomej, której spoina pokryta srebrem znajdowała się tuż przed badaną powierzchnią.



Rys.6.1. Model bocznego ramienia w metodzie Smitha-Linnetta

Niech stężenie atomowego wodoru będzie tak małe, że można pominąć reakcję homogeniczną jak i konwekcję gazu wypełniającego cylinder. Opisywane jest wówczas ono równaniem trójwymiarowym liniowym

$$\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} + \frac{\partial^2 n}{\partial r^2} = 0. \quad (6.1)$$

Przyjęty model narzuca następujące warunki brzegowe

$$n = n_0 \quad \text{dla } z = 0,$$

$$\frac{\partial n}{\partial r} = 0 \quad \text{dla } r = 0,$$

$$\frac{\partial n}{\partial r} = -\frac{n}{R_1 \delta_1} \quad \text{dla } r = R_1, \quad 0 < z < y,$$

$$\frac{\partial n}{\partial r} = -\frac{n}{R \delta} \quad \text{dla } r = R, \quad y < z < L + y,$$

$$\frac{\partial n}{\partial z} = -\frac{n}{R \delta'} \quad \text{dla } z = L + y.$$

Zakłada się ponadto ciągłość stężenia atomowego wodoru oraz ciągłość jego przepływu, co jest równoważne założeniu ciągłości funkcji $n(r, z)$ oraz pochodnych $\partial n / \partial r$ i $\partial n / \partial z$. Podobne zagadnienie było dyskutowane przez Ablowa, Motza i Wise'a [153]. Rozważali oni co prawda również cylinder posiadający dwie sekcje o różnych aktywnościach, ale o nieskończonej długości.

Przedstawione zagadnienie rozwiążemy po wprowadzeniu dwóch uproszczeń

- a. Stężenie atomowego wodoru n_1 dla $z = y$ ma stałą wartość w całym przekroju poprzecznym.
- b. Warunek ciągłości pochodnej $\partial n / \partial z$ w punkcie $z = y$ jest ograniczony tylko do osi cylindra.

Pierwsze założenie pozwala rozdzielić rozwiązanie równania (6.1) na dwie funkcje n_I i n_{II} opisujące stężenie atomowego wodoru odpowiednio w pierwszej i drugiej sekcji. Aktywność katalityczna pierwszej sekcji jest niewielka, bowiem odpowiadający jej odcinek bocznego ramienia jest wykonany z pyreksu. Współczynnik rekombinacji dla tego materiału jest rzędu 10^{-4} . Z dużą dokładnością stężenie atomowego wodoru opisuje wówczas funkcja będąca rozwiązaniem równania jednowymiarowego liniowego z warunkami brzegowymi

$$\begin{aligned} n &= n_0 && \text{dla } z = 0, \\ \frac{\partial n}{\partial z} &= -A n && \text{dla } z = y, \end{aligned}$$

gdzie parametr A jest miarą aktywności hipotetycznej płaszczyzny rozdzielającej obie sekcje cylindra. Funkcja ta ma postać

$$n_I = n_0 \frac{F \exp[\sqrt{b_1}(y-z)] - \exp[-\sqrt{b_1}(y-z)]}{F \exp(\sqrt{b_1}y) - \exp(-\sqrt{b_1}y)}, \quad (6.2)$$

gdzie $F = (A + \sqrt{b_1}) / (A - \sqrt{b_1})$,
 $b_1 = \gamma_1 c / (2R_1 D)$,
 $0 < z < y$.

W drugiej sekcji stężenie atomowego wodoru opisywane jest rozwiązaniem równania trójwymiarowego liniowego (5.24). Dla osi cylindra mamy wówczas

$$n_{II} = 2n_1 \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sinh [\alpha_i (L+y-z)/R] + \alpha_i \delta' \cosh [\alpha_i (L+y-z)/R]}{\alpha_i (1 + \delta^2 \alpha_i^2) J_1(\alpha_i) [\sinh(\alpha_i L/R) + \alpha_i \delta' \cosh(\alpha_i L/R)]}, \quad (6.3)$$

$$y < z < L + y.$$

Opierając się na założeniu b (str.69), parametr A można zdefiniować jako

$$A = \frac{1}{n_1} \left| \frac{\partial n_{II}}{\partial z} \right|, \quad z = y.$$

Z wzoru (6.3) mamy natychmiast

$$A = 2/R \sum_{i=1}^{\infty} \frac{g(\alpha_i)}{(1 + \delta^2 \alpha_i^2) J_1(\alpha_i)}, \quad (6.4)$$

gdzie

$$g(\alpha_i) = \frac{\cosh(\alpha_i L/R) + \alpha_i \delta' \sinh(\alpha_i L/R)}{\sinh(\alpha_i L/R) + \alpha_i \delta' \cosh(\alpha_i L/R)}.$$

Z wzoru (6.2) otrzymujemy

$$n_1 = n_0 \frac{F - 1}{F \exp(\sqrt{b_1} y) - \exp(-\sqrt{b_1} y)}. \quad (6.5)$$

Po podstawieniu tego wyrażenia oraz zależności

$$z = x + y$$

$$L = d + x$$

do wzoru (6.3) otrzymamy ostatecznie

$$n(x) = 2 n_0 \frac{F - 1}{F \exp(\sqrt{b_1} y) - \exp(-\sqrt{b_1} y)} \times \quad (6.6)$$

$$\times \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\sinh(\alpha_1 d/R) + \alpha_1 \delta' \cosh(\alpha_1 d/R)}{\alpha_1 (1 + \delta^2 \alpha_1^2) J_1(\alpha_1) \{ \sinh[\alpha_1 (d+x)/R] + \alpha_1 \delta' \cosh[\alpha_1 (d+x)/R] \}}$$

Równanie to przedstawia stężenie atomowego wodoru jako funkcję położenia termopary, odpowiada więc doświadczalnie rejestrowanym jej wskazaniom $\Delta t_x \sim n(x)$. (Δt oznacza przyrost temperatury spoiny termopary ruchomej pokrytej srebrem w stosunku do temperatury gazu w bocznym ramieniu). W obszarze dużych wartości δ , a więc małej aktywności badanej powierzchni, zanika radialny rozkład stężenia. Warunek

$$\frac{\partial n_I}{\partial z} = \frac{\partial n_{II}}{\partial z} \quad \text{dla } r = 0 \text{ i } z = y$$

wynikający z założenia b staje się słuszny dla każdego r. Należy się więc spodziewać, że dla dużych wartości δ (a więc małych wartości γ) wzór (6.6) staje się dokładnym rozwiązaniem postawionego zagadnienia.

6.2. Obliczenia

Nie ulega wątpliwości, że analiza danych doświadczalnych w oparciu o zaproponowany model, a więc o wzór (6.6) da poprawniejsze rezultaty niż analiza metodą Smitha-Linnetta, uwzględnia

się bowiem rzeczywistą budowę cylindra jak również radialny rozkład stężenia atomowego wodoru. Porównanie wyników analizy dokonanej obiema metodami pozwoli określić zakres stosowalności metody Smitha-Linnetta oraz oszacować ilościowo wielkości popełnianych błędów. Na wstępie zostaną omówione stosowane algorytmy.

6.2.1. Obliczanie wartości funkcji Bessela

Jak wynika z podanych wzorów, wymagana jest procedura obliczająca tylko dwie funkcje Bessela $J_0(x)$ i $J_1(x)$ dla dodatnich argumentów. Z uwagi na wielokrotne korzystanie z niej, czas obliczeń powinien być możliwie krótki. Warunki te spełnia algorytm zaproponowany przez Allena [154,155]. Opierając się na nim opracowano procedurę obliczającą obie funkcje Bessela z dokładnością 7 - 8 miejsc dziesiętnych.

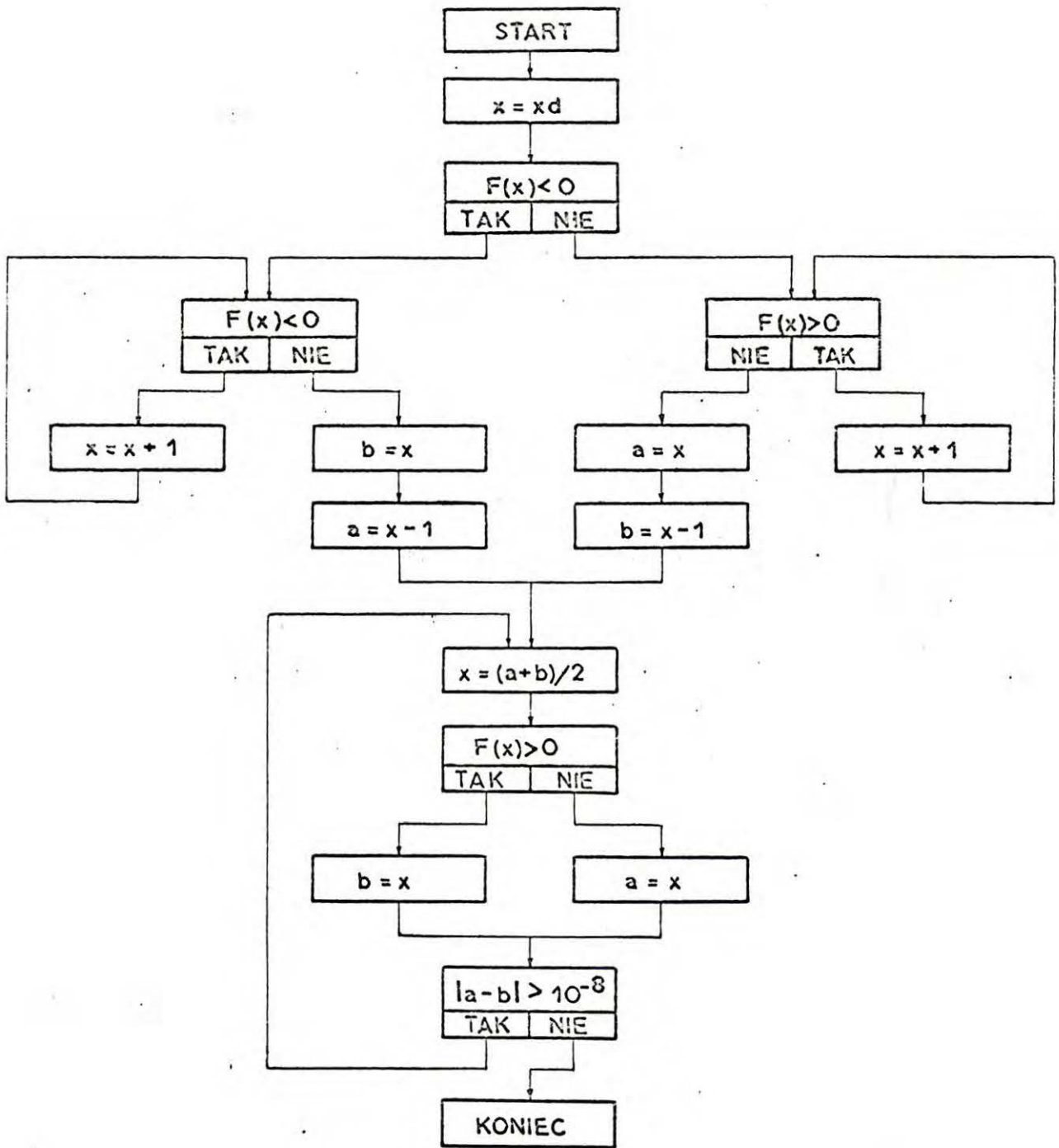
6.2.2. Wyznaczanie pierwiastków równania $J_0(x) = \delta x J_1(x)$

Stosowano metodę równego podziału, zwaną także algorytmem Bolzano [156]. Jego schemat blokowy podany jest na rys.6.2. Algorytm ten znajduje najmniejszy dodatni pierwiastek równania $F(x) = 0$, większy od wartości zmiennej x_d . Dokładność obliczeń: 6 - 7 miejsc dziesiętnych.

6.2.3. Obliczanie wartości parametru A

Szereg (6.4) definiujący parametr A jest szeregiem zbieżnym, lecz bardzo powoli, szczególnie dla małych wartości parametru δ .

Ilustruje to tabela 6.1, w której podano przedziały oscylacji szeregu (6.4) dla różnych liczb uwzględnianych wyrazów. Korzystanie z wzoru (6.4) w praktycznych obliczeniach jest więc bardzo



Rys.6.2. Schemat blokowy algorytmu Bolzano

kłopotliwe ze względu na dużą czasochłonność. Zamiast parametru A stosowano w obliczeniach wielkość A' zdefiniowaną jako

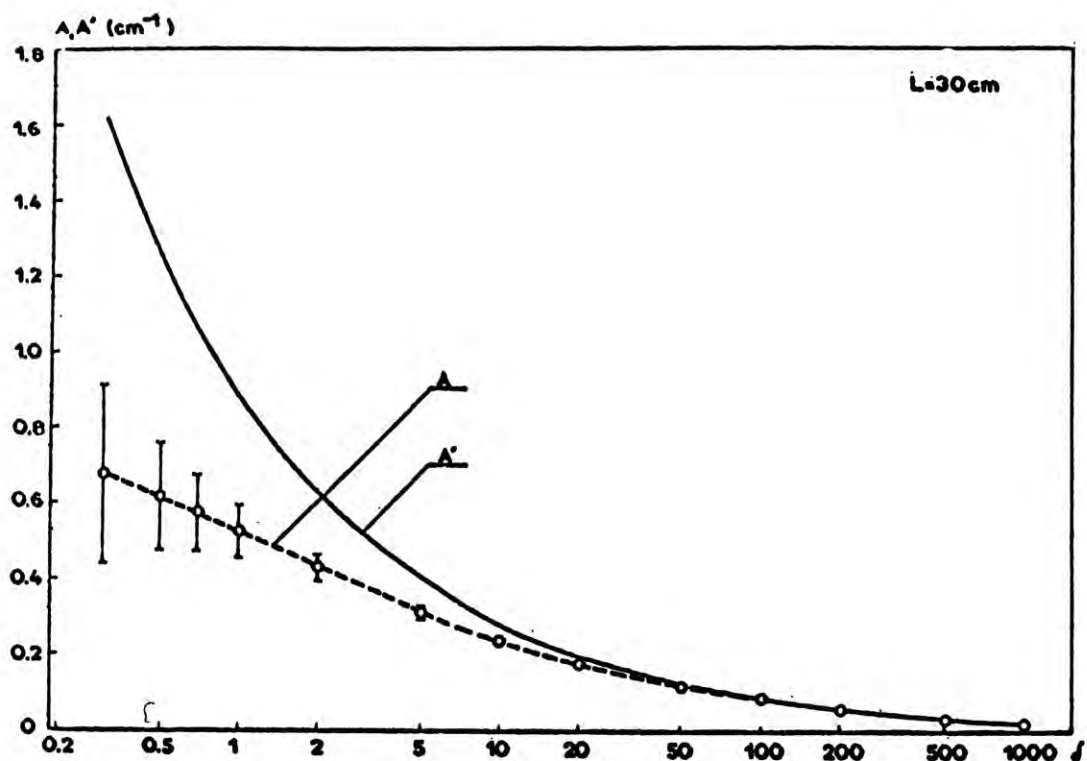
$$A' = \frac{\sqrt{2/\delta} (1/\delta' + \sqrt{2/\delta}) \exp(\sqrt{8/\delta} L/R) + (1/\delta' - \sqrt{2/\delta})}{R (1/\delta' + \sqrt{2/\delta}) \exp(\sqrt{8/\delta} L/R) - (1/\delta' - \sqrt{2/\delta})}$$

Wyprowadza się ją z rozwiązania równania jednowymiarowego dla drugiej sekcji cylindra. Można dowieść, że $\lim_{\delta \rightarrow \infty} A' = \lim_{\delta \rightarrow \infty} A = 1/(\delta'R+L)$, czyli wielkości A' i A zbliżają się do siebie ze wzrostem parametru δ . Na rys.6.3 wykreślono je jako funkcje δ . Szereg(6.4) obliczono uwzględniając czterdzieści wyrazów; na wykresie zaznaczono przedział jego oscylacji.

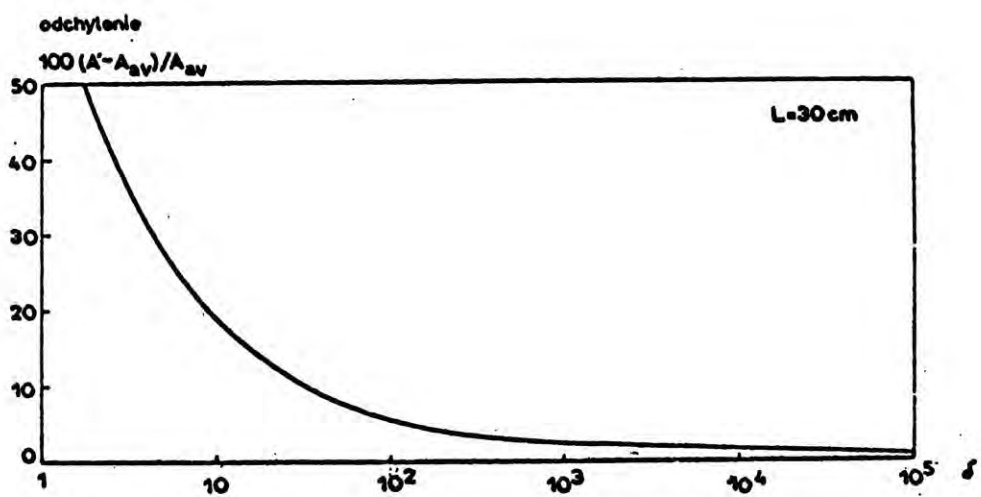
Tabela 6.1. Przedziały oscylacji szeregu(6.4).

W obliczeniach przyjęto $T = 293^{\circ}\text{K}$, $p = 0.08 \text{ Tr}$,
 $\delta = 0.3$, $\gamma' = 10^{-4}$, $L = 30 \text{ cm}$. m oznacza liczbę uwzględnianych wyrazów szeregu.

m	$A_m = A_{\max}$	$A_{m-1} = A_{\min}$
6	1.323	7.549×10^{-2}
10	1.165	2.061×10^{-1}
30	9.477×10^{-1}	4.035×10^{-1}
40	9.098×10^{-1}	4.398×10^{-1}



Rys.6.3. Zależność wielkości A i A' od parametru δ



Rys.6.4. Zależność odchylenia $100(A' - A_{av})/A_{av}$ od parametru δ

Niech A_{av} oznacza średnią arytmetyczną krańców tego przedziału. Na wykresie 6.4 przedstawiono błąd popełniany przy zastąpieniu parametru A przez A' , wykreślając wielkość: $100(A' - A_{av})/A_{av}$ jako funkcję δ . Wynika z niego, że dla $\delta > 30$ ($\gamma = 7.4 \times 10^{-3}$) błąd ten staje się mniejszy niż 10 %. Duże początkowe odchylenia nie mają żadnego wpływu na podane dalej wyniki obliczeń, ponieważ w tym obszarze zarówno A jak i A' są niezależne od położenia termopary (tabela.6.2). Wówczas człon znajdujący się przed znakiem sumy we wzorze (6.6) ustala się.

Przebiegi krzywych na wykresach 6.3 i 6.4 praktycznie nie zależą od temperatury w badanym przedziale.

6.2.4. Wyniki obliczeń

Oznaczmy przez $Y(x)$ funkcję $n(x)/n(0)$ gdzie n określone jest wzorem (6.6). Odpowiada ona doświadczalnie mierzonej wielkości $\Delta t_x / \Delta t_0$, tj. stosunkowi wskazań termopary ruchomej umieszczonej w punktach $x > 0$ oraz $x = 0$.

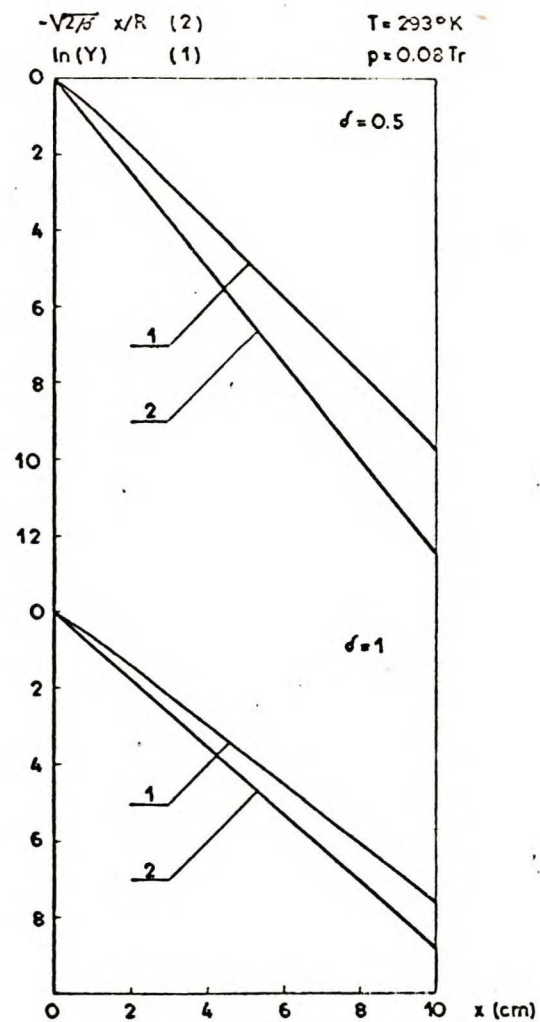
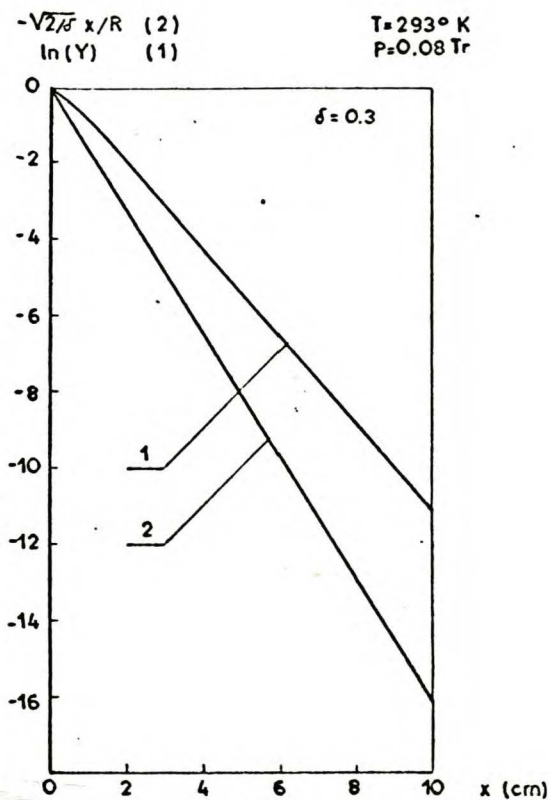
W przypadku metody Smitha-Linnetta, która wykorzystuje równanie jednowymiarowe liniowe, funkcja $Y(x)$ ma postać $\exp(-\sqrt{2/\delta} x/R) = n/n_0$. Na wykresie 6.5 porównano przebiegi obu funkcji. Zależność $Y(x)$ od x jest praktycznie prostoliniowa z wyjątkiem krótkiego początkowego odcinka. Prostoliniowość ta nasunęła następujące postępowanie. Zakładając pewną aktywność badanej powierzchni, wyrażoną przez parametr δ założone obliczano wartości funkcji $Y(x)$ dla dziesięciu położzeń termopary, mianowicie dla $x_1 = 1, 2, \dots, 10$, w takim przedziale bowiem termopara była przesuwana podczas pomiarów. Następnie, metodą najmniejszych kwadratów stosowaną do zbioru $\{\ln(Y_1), x_1\}$ określano równanie aproksymującej prostej. Ze współczynnika nachylenia tej

Tabola 6.2. Zależność wielkości A_{av} i A' od położenia termopary ruchomej.

W obliczeniach przyjęto $T = 293 \text{ }^\circ\text{K}$, $p = 0.08 \text{ Tr}$, $\gamma' = 10^{-4}$;

A_{av} obliczono uwzględniając czterdzieści wyrazów szeregu (6.4).

δ	$A_{av} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$		$A' \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	
	L = 30 cm	L = 40 cm	L = 30 cm	L = 40 cm
3×10^{-1}	6.748×10^{-1}	6.748×10^{-1}	1.614	1.614
5×10^{-1}	6.161×10^{-1}	6.161×10^{-1}	1.250	1.250
1	5.245×10^{-1}	5.245×10^{-1}	8.839×10^{-1}	8.839×10^{-1}
2	4.282×10^{-1}	4.282×10^{-1}	6.250×10^{-1}	6.250×10^{-1}
5	3.101×10^{-1}	3.101×10^{-1}	3.953×10^{-1}	3.953×10^{-1}
1×10^1	2.352×10^{-1}	2.352×10^{-1}	2.795×10^{-1}	2.795×10^{-1}
2×10^1	1.749×10^{-1}	1.749×10^{-1}	1.976×10^{-1}	1.976×10^{-1}
5×10^1	1.156×10^{-1}	1.157×10^{-1}	1.249×10^{-1}	1.250×10^{-1}
1×10^2	8.282×10^{-2}	8.354×10^{-2}	8.752×10^{-2}	8.824×10^{-2}
2×10^2	5.728×10^{-2}	5.930×10^{-2}	5.965×10^{-2}	6.167×10^{-2}
5×10^2	3.191×10^{-2}	3.541×10^{-2}	3.287×10^{-2}	3.636×10^{-2}
1×10^3	1.882×10^{-2}	2.217×10^{-2}	1.930×10^{-2}	2.265×10^{-2}
2×10^3	1.047×10^{-2}	1.293×10^{-2}	1.072×10^{-2}	1.318×10^{-2}
5×10^3	4.628×10^{-3}	5.901×10^{-3}	4.724×10^{-3}	5.997×10^{-3}
1×10^4	2.504×10^{-3}	3.201×10^{-3}	2.552×10^{-3}	3.249×10^{-3}
2×10^4	1.405×10^{-3}	1.770×10^{-3}	1.429×10^{-3}	1.794×10^{-3}
5×10^4	7.340×10^{-4}	8.836×10^{-4}	7.433×10^{-4}	8.928×10^{-4}
1×10^5	5.073×10^{-4}	5.824×10^{-4}	5.125×10^{-4}	5.876×10^{-4}
2×10^5	3.943×10^{-4}	4.316×10^{-4}	3.967×10^{-4}	4.340×10^{-4}
5×10^5	3.263×10^{-4}	3.408×10^{-4}	3.271×10^{-4}	3.416×10^{-4}
1×10^6	3.022×10^{-4}	3.090×10^{-4}	3.039×10^{-4}	3.107×10^{-4}



Rys.6.5. Porównanie profili stężenia atomowego wodoru

1. Profil obliczony w oparciu o założony model
2. Profil obliczony w oparciu o jednowymiarowe równanie liniowe

prostej obliczano wartość $\delta_{\text{obliczone}}$ i porównywano z wartością założoną.

W obliczeniach stosowano następujące wielkości parametrów charakteryzujących przyjęty model, zgodnie z rzeczywistą budową bocznego ramienia

$$y = 30 \text{ cm,}$$

$$d = 30 \text{ cm,}$$

$$\gamma' = 10^{-4},$$

$$\gamma_1 = 10^{-4},$$

$$R = 1.6 \text{ cm,}$$

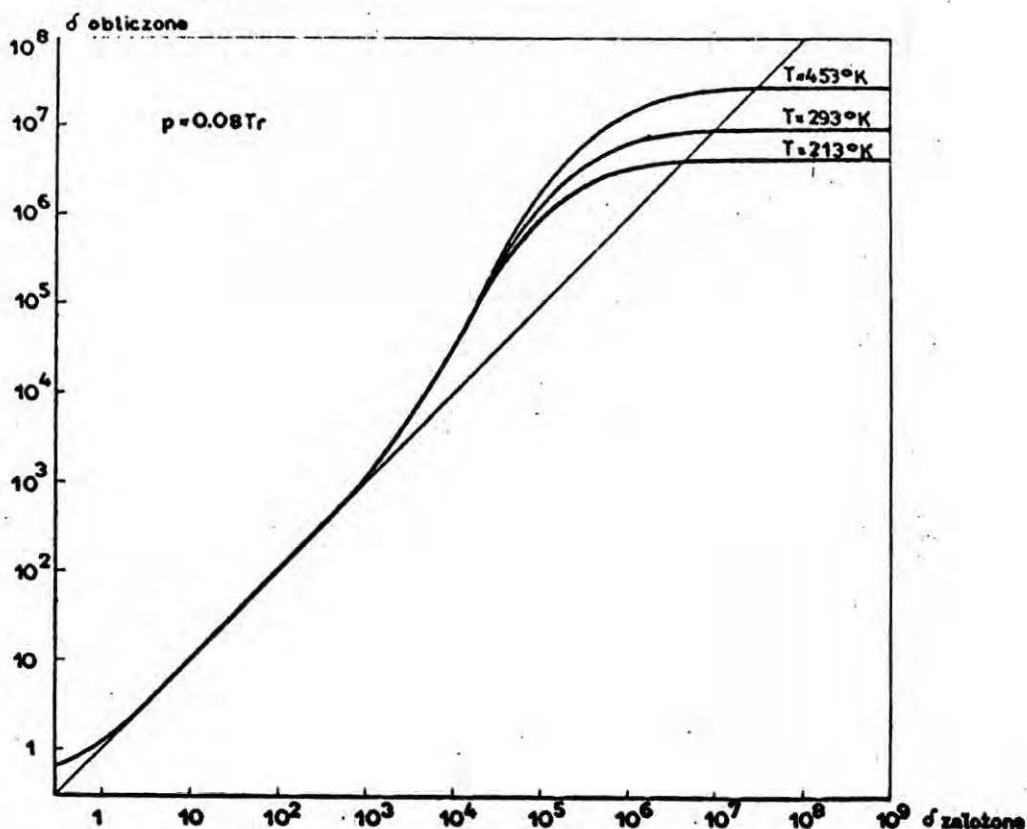
$$R_1 = 1.75 \text{ cm.}$$

Wyniki podane są w tabeli 6.3; przedstawiono je również na wykresie 6.6. Jak można było przewidzieć, obserwuje się odchylenia dla bardzo aktywnych powierzchni ($\delta < 10$) i dla powierzchni mało aktywnych ($\delta > 10^3$). Widać, że dla małych wartości δ słuszny jest model cylindra o nieskończonej długości. Dowodzi tego niezależność wartości $\delta_{\text{obliczone}}$ od parametru δ' (tabela 6.3). Wykonano podobną analizę w oparciu o rozwiązanie równania trójwymiarowego liniowego dla nieskończonego cylindra (5.25).

Wyniki zamieszczone w ostatniej rubryce tabeli 6.3 pokrywają się z poprzednimi dla aktywnych powierzchni, co dowodzi, że istotnie, w tym przypadku jedynym czynnikiem powodującym błędy w metodzie Smitha-Linnetta jest radialny rozkład stężenia atomowego wodoru. Poprawne rezultaty można wówczas otrzymać analizując dane doświadczalne w oparciu o równanie (5.25). Został opracowany odpowiedni program.

Tabela 6.3. Zestawienie wartości δ obliczone dla rozważanego modelu bocznego ramienia oraz dla jednorodnego cylindra o nieskończonej długości

δ założone	δ obliczone			Jednorodny cylinder o nieskończonej długości
	T = 453 °K $\delta' = 3755$ $\delta_1 = 3433$	T = 293 °K $\delta' = 2208$ $\delta_1 = 2019$	T = 213 °K $\delta' = 1473$ $\delta_1 = 1347$	
3×10^{-1}	6.0012×10^{-1}	6.0012×10^{-1}	6.0012×10^{-1}	6.0012×10^{-1}
4×10^{-1}	6.9332×10^{-1}	6.9332×10^{-1}	6.9332×10^{-1}	6.9332×10^{-1}
5×10^{-1}	7.8841×10^{-1}	7.8841×10^{-1}	7.8841×10^{-1}	7.8841×10^{-1}
7×10^{-1}	9.8188×10^{-1}	9.8188×10^{-1}	9.8188×10^{-1}	9.8188×10^{-1}
1	1.2763	1.2763	1.2763	1.2763
2	2.2695	2.2695	2.2695	2.2695
5	5.2669	5.2669	5.2669	5.2669
1×10^1	1.0268×10^1	1.0268×10^1	1.0268×10^1	1.0268×10^1
2×10^1	2.0272×10^1	2.0272×10^1	2.0272×10^1	2.0272×10^1
5×10^1	5.0264×10^1	5.0265×10^1	5.0265×10^1	5.0282×10^1
1×10^2	9.9949×10^1	9.9962×10^1	9.9977×10^1	1.0029×10^2
2×10^2	1.9761×10^2	1.9778×10^2	1.9798×10^2	2.0031×10^2
5×10^2	4.9340×10^2	4.9560×10^2	4.9809×10^2	5.0034×10^2
1×10^3	1.0654×10^3	1.0752×10^3	1.0861×10^3	1.0004×10^3
2×10^3	2.6285×10^3	2.6620×10^3	2.6988×10^3	2.0004×10^3
5×10^3	1.0839×10^4	1.0926×10^4	1.1002×10^4	5.0005×10^3
1×10^4	3.5725×10^4	3.5365×10^4	3.4837×10^4	1.0001×10^4
2×10^4	1.2285×10^5	1.1689×10^5	1.0998×10^5	2.0001×10^4
5×10^4	6.0756×10^5	5.1978×10^5	4.3660×10^5	5.0001×10^4
1×10^5	1.8269×10^6	1.3656×10^6	1.0097×10^6	1.0000×10^5
2×10^5	4.6364×10^6	2.9080×10^6	1.8632×10^6	
5×10^5	1.1269×10^7	5.5725×10^6	3.0358×10^6	
1×10^6	1.7051×10^7	7.3382×10^6	3.6861×10^6	
2×10^6	2.1781×10^7	8.5556×10^6	4.0931×10^6	
5×10^6	2.5632×10^7	9.4381×10^6	4.3708×10^6	
1×10^7	2.7146×10^7	9.7629×10^6	4.4697×10^6	
2×10^7	2.7954×10^7	9.9316×10^6	4.5204×10^6	
5×10^7	2.8456×10^7	1.0035×10^7	4.5512×10^6	
1×10^8	2.8627×10^7	1.0070×10^7	4.5616×10^6	
2×10^8	2.8713×10^7	1.0087×10^7	4.5668×10^6	
5×10^8	2.8764×10^7	1.0098×10^7	4.5699×10^6	
1×10^9	2.8782×10^7	1.0101×10^7	4.5709×10^6	



Rys.6.6. Graficzne porównanie wielkości $\delta_{założone}$ i $\delta_{obliczone}$ zestawionych w tabeli 6.3.

Wspomniano już, że w przypadku powierzchni o niskiej aktywności sumują się błędy spowodowane przejściem do modelu o skończonej długości z błędami spowodowanymi przesuwaniem termopary. Głównym źródłem odchyleń jest pierwsza przyczyna. W tabeli 6.4 zestawiono zmiany stężenia spowodowane przesunięciem termopary z położenia $x = 0$ do $x = 10$ cm. Widać, że zauważalne zmiany występują tylko w przypadku powierzchni o umiarkowanej aktywności i nie przekraczają 1 %.

Na wykresie 6.7 przedstawiono wyniki przeprowadzonej analizy w innym układzie współrzędnych. Wykreślono wielkość odchylenia równą

$$100 (\gamma_{założone} - \gamma_{obliczone}) / \gamma_{założone}$$

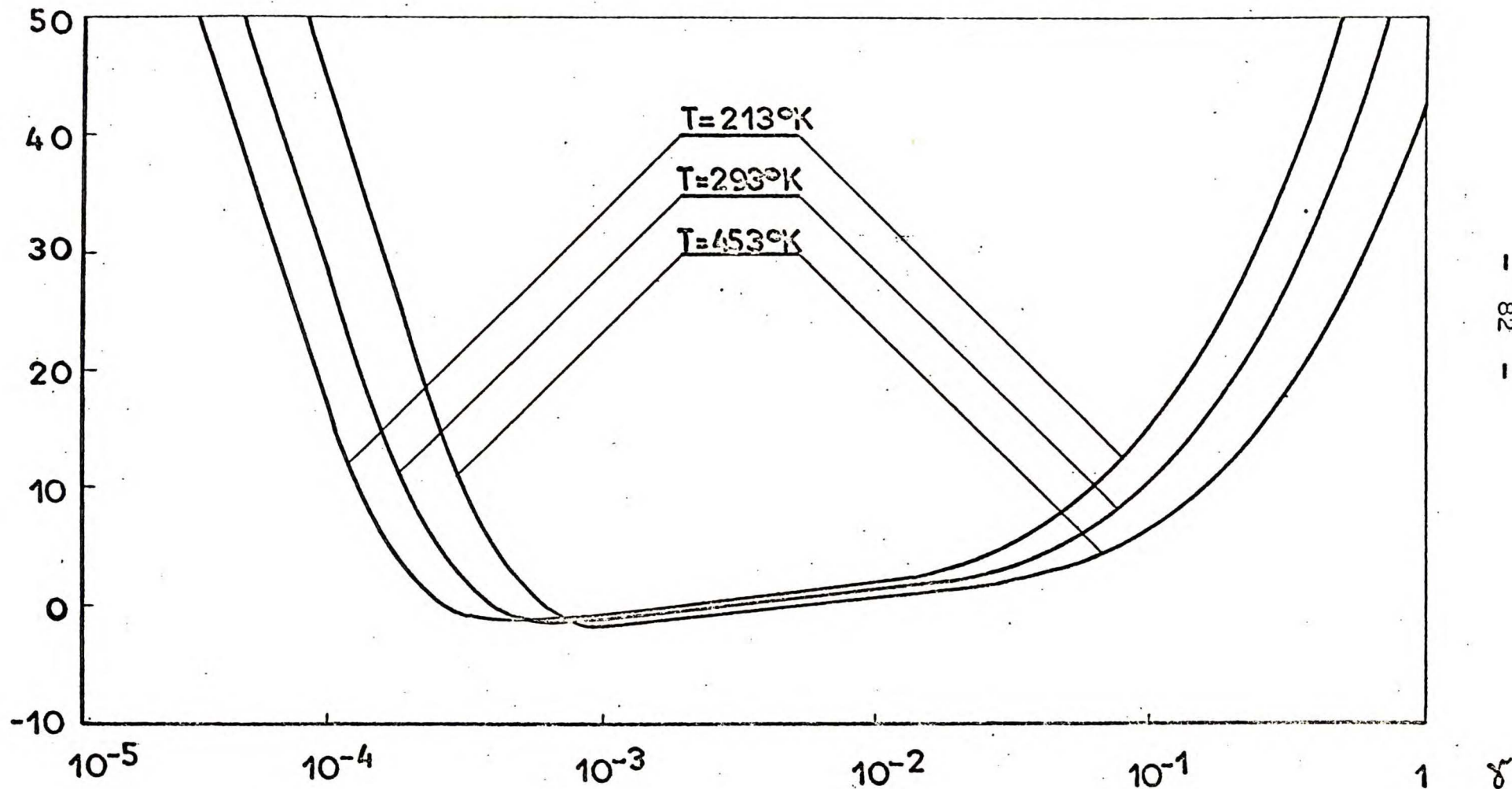
jako funkcję współczynnika rekombinacji i temperatury. Wielkość

Tabela 6.4. Zmiany stężenia względnego, n_1/n_0 , wskutek przesunięcia termopary z położenia $x = 0$ do $x = 10$ cm w zależności od aktywności badanej powierzchni ($T = 293^{\circ}\text{K}$, $p = 0.08 \text{ Tr}$, $\gamma = 0.2208/\delta$).

δ	n_1/n_0 $x = 0$	n_1/n_0 $x = 10\text{cm}$
1	0.03452	0.03452
10	0.1005	0.1005
10^2	0.2562	0.2547
10^3	0.5693	0.5370
10^4	0.8134	0.7991
10^5	0.8582	0.8565
10^6	0.8631	0.8629
10^7	0.8635	0.8635
10^8	0.8636	0.8636
10^9	0.8636	0.8636

odchylenie (%)

$p = 0.08 T_r$

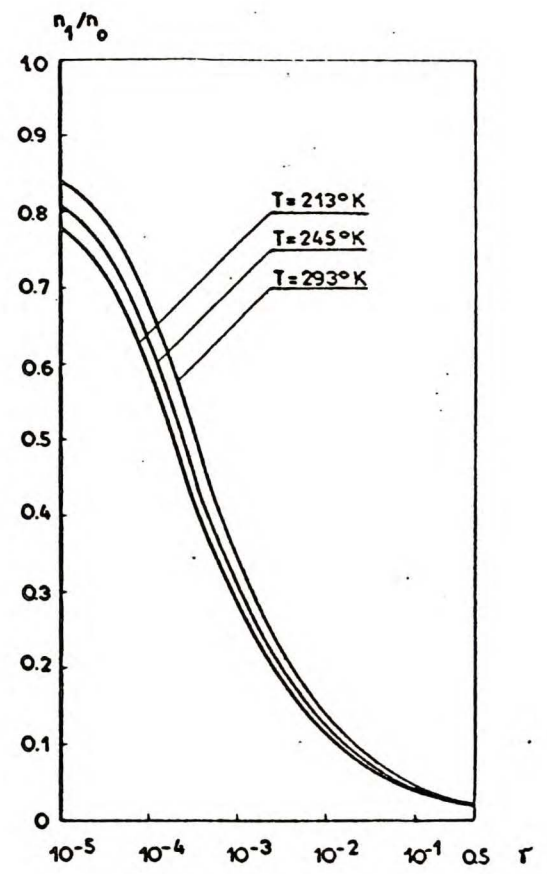
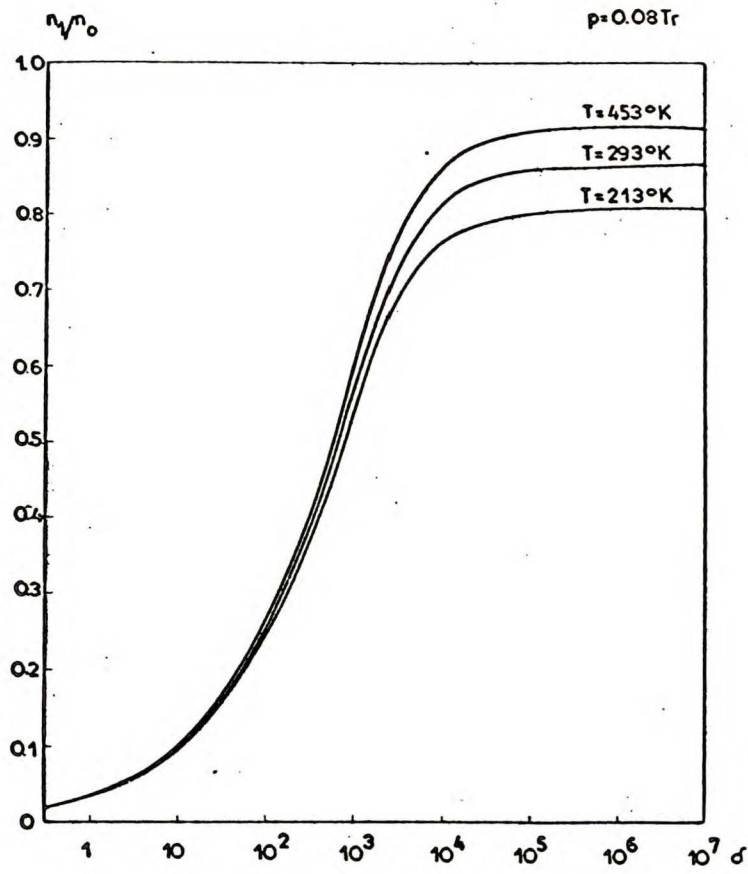


- 82 -

Rys.6.7. Odchylenie związane z analizą danych metodą Smitha-Linnetta w zależności od aktywności badanej powierzchni i temperatury.

ta określa błąd związany ze stosowaniem metody Smitha-Linnetta do analizy danych doświadczalnych. Z wykresu tego wynika, że analizę danych doświadczalnych w oparciu o jednowymiarowe równanie liniowe można stosować, gdy aktywność badanej powierzchni zawarta jest w przedziale $5 \times 10^{-4} < \gamma < 5 \times 10^{-2}$ bowiem błąd jest wówczas mniejszy niż 5 % ($213^{\circ}\text{K} < T < 453^{\circ}\text{K}$).

Podczas pomiarów współczynnika rekombinacji, γ , zaobserwowano w niniejszej pracy, że w przypadku zmniejszania się aktywności badanej powierzchni w stałej temperaturze następował wzrost wskazań termopary ruchomej w położeniu $x = 0$, rejestrującej stężenie, które oznaczyliśmy przez n_1 (str. 67). Zjawisko to można wyjaśnić w oparciu o opisany model. W tym celu na wykresie 6.8 przedstawiono zależność stężenia względnego, n_1/n_0 , od aktywności katalitycznej badanej powierzchni, obliczoną na podstawie wzoru (6.5). Widać, że zmniejszenie współczynnika rekombinacji od 10^{-2} do 10^{-4} w 245°K (w tej temperaturze zjawisko to najczęściej obserwowano) powinno spowodować czterokrotny wzrost stężenia n_1 . Stwierdzono podobny wzrost wskazań termopary. Ponadto, w pobliżu $\gamma = 10^{-4}$ zależność $n_1 = n_1(\gamma)$ przebiega bardziej stromo, co tłumaczy większą niestabilność wskazań termopary w tym obszarze, obserwowaną w czasie pomiarów; stężenie n_1 jest wówczas bardziej czułe na wszelkie fluktuacje ciśnienia i temperatury w układzie.



Rys.6.8. Zależność stężenia względnego n_1/n_0 od aktywności badanej powierzchni:
 (a) zależność od parametru δ ; (b) zależność od współczynnika rekombinacji γ .

7. WPŁYW REAKCJI HOMOGENICZNEJ NA WYNIKI ANALIZY METODĄ,
SMITHA - LINNETTA

Poprzednio podano zestawienie pięciu uproszczeń prowadzących do równania jednowymiarowego liniowego (str.65). Odrzucimy teraz drugie spośród tych założeń, mianowicie przyjmujemy, że reakcja homogeniczna odgrywa istotną rolę w procesie rekombinacji atomów. Niech stężenie atomów przy wejściu do cylindra będzie na tyle małe, że można zaniedbać konwekcję gazu wypełniającego cylinder; jest to równoważne założeniu $z = 1$ (str.58). Będziemy zakładali, że stopień dysocjacji gazu na atomy, $\alpha_0 = n_0/N$, nie przekracza 10 %. Równanie różniczkowe opisujące stężenie atomów w cylindrze przybierze wtedy postać [równanie (5.19)]

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{\gamma c}{2 R D} y + \frac{N k n_0}{D} y^2 - \frac{k n_0^2}{D} y^3 ,$$

z warunkami brzegowymi

$$y = 1 \quad \text{dla } x = 0 ,$$

$$y = 0 \quad \text{dla } x = \infty ,$$

gdzie $y = n_0/n$. Napiszmy jeszcze raz jego rozwiązanie [równanie (5.20)]

$$x = f(y) = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{1}{y} \frac{2b + ay + 2 \sqrt{b(b + ay - dy^2)}}{2b + a + 2 \sqrt{b(b + a - d)}} \right) ,$$

$$\text{gdzie } a = 2 N k n_0 / 3 D ,$$

$$b = \gamma c / 2 R D ,$$

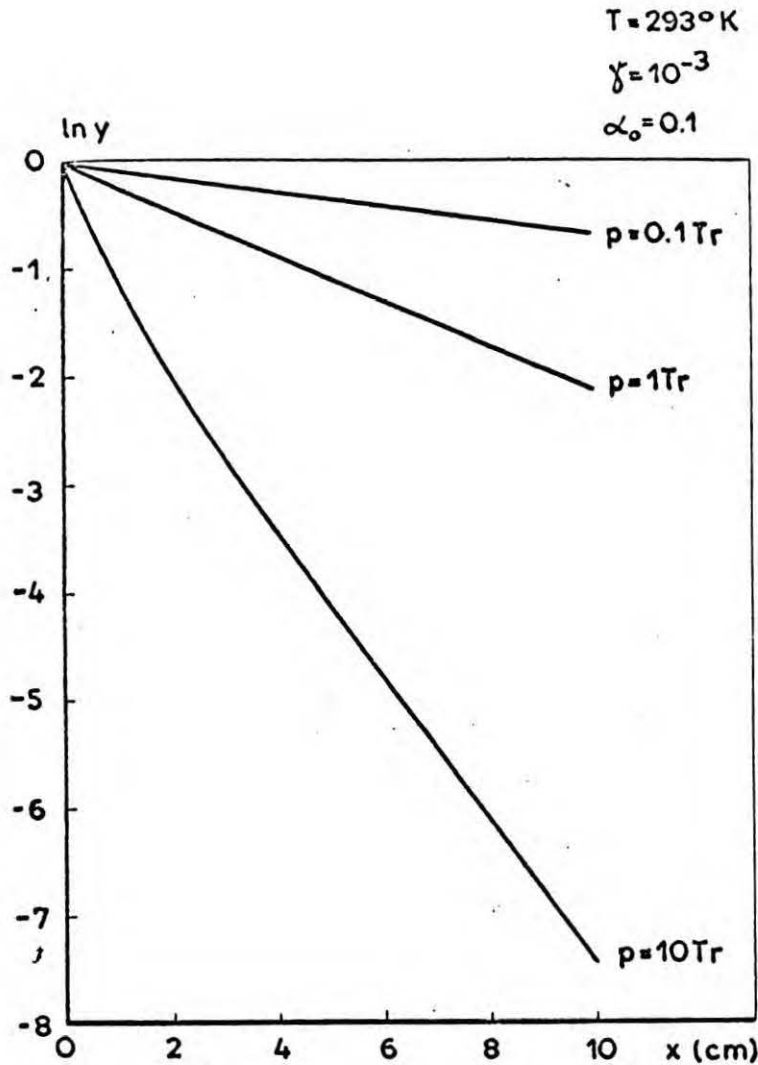
$$d = k n_0^2 / 2 D .$$

Opierając się na tym równaniu oszacowano błędy analizy metodą Smitha-Linnetta powodowane obecnością rekombinacji homogenicznej. Jak wspomniano wcześniej, (str.27), w obliczeniach stosowano stałą szybkości reakcji równą $1.2 \times 10^{16} \text{ cm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ sek}^{-1}$ [56]. Procedura obliczeń była podobna do opisanej w rozdziale 6. Po założeniu pewnej aktywności ścian cylindra $\gamma_{\text{założone}}$ rozwiązywano równania $x = f(y)$ dla $x = 1, 2, \dots, 10 \text{ cm}$. Obliczone wartości y_1 , $i = 1, 2, \dots, 10$, przedstawiają profil stężenia atomów wodoru wzdłuż cylindrycznego bocznego ramienia w przypadku równoczesnej reakcji homo- i heterogenicznej. Ponieważ przebieg funkcji $\ln y = \varphi(x)$ jest zbliżony do prostoliniowego (rys.7.1) przeprowadzano więc prostą przez zbiór $\ln y_1, x_1$ stosując metodę najmniejszych kwadratów. Ze współczynnika nachylenia tej prostej obliczano współczynnik rekombinacji $\gamma_{\text{obliczone}}$ i porównywano go z wartością uprzednio założoną. Miarą odchylenia jest wielkość

$$100 (\gamma_{\text{obliczone}} - \gamma_{\text{założone}}) / \gamma_{\text{założone}}$$

(zawsze $\gamma_{\text{obliczone}} > \gamma_{\text{założone}}$). Wielkość tę wykreślono w układzie podwójnie logarytmicznym na rysunkach 7.2a i 7.2b jako funkcję ciśnienia ogólnego dla ustalonej aktywności ścian cylindra oraz różnych stopni dysocjacji wodoru przy wejściu do cylindra: $\alpha_0 = 0.1, 0.05, 0.01$.

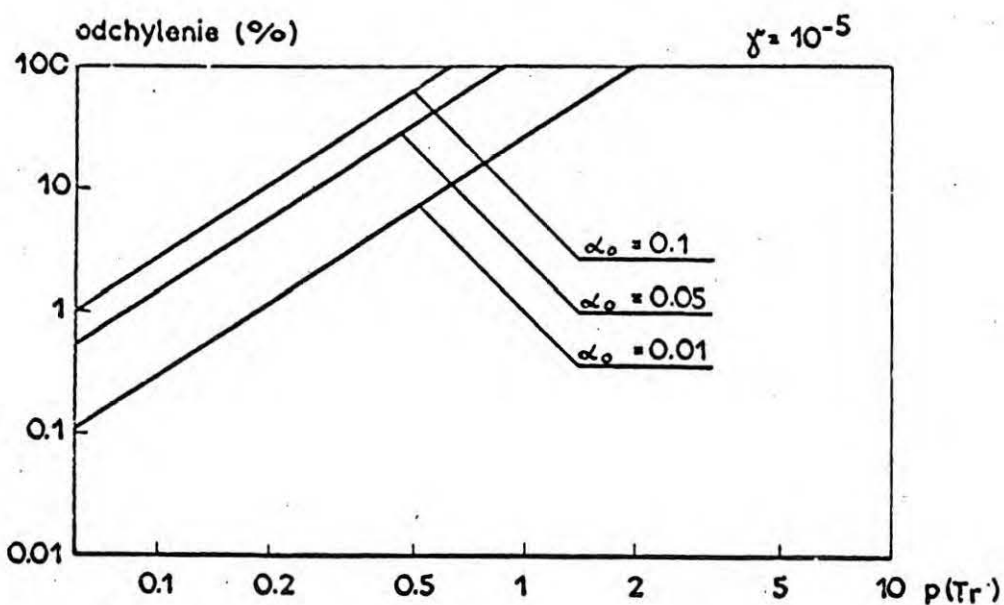
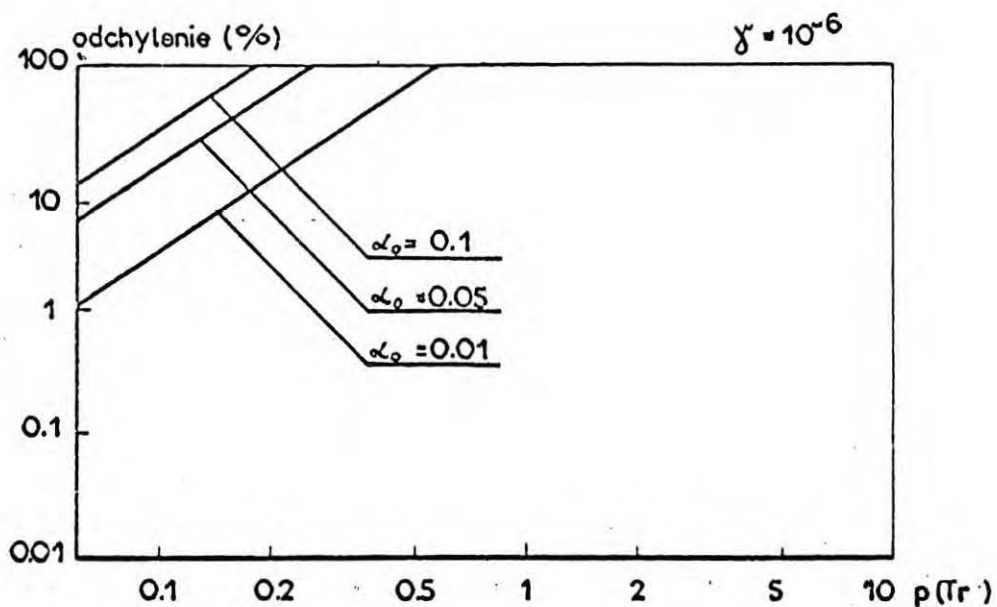
Wykresy te umożliwiają taki dobór ciśnienia fazy gazowej w bocznym ramieniu, aby wpływ reakcji homogenicznej na rezultaty analizy danych doświadczalnych był pomijalnie mały. Widać, że błędy związane z reakcją homogeniczną nie przekraczają kilku procent dla najmniej aktywnych powierzchni, jeśli ciśnienie mieszaniny atomowego i cząsteczkowego wodoru jest mniejsze niż 0.1 Tr.



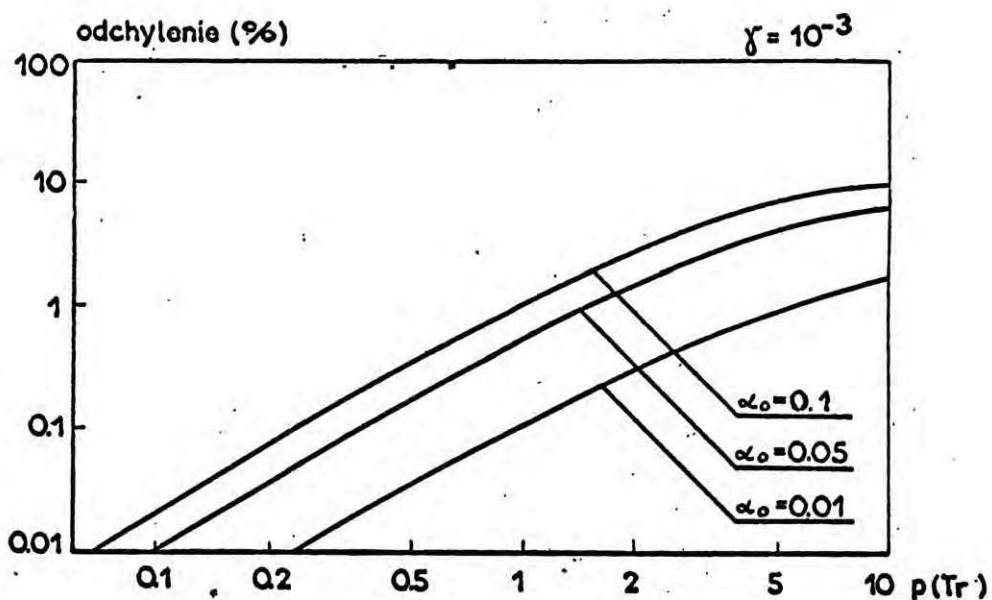
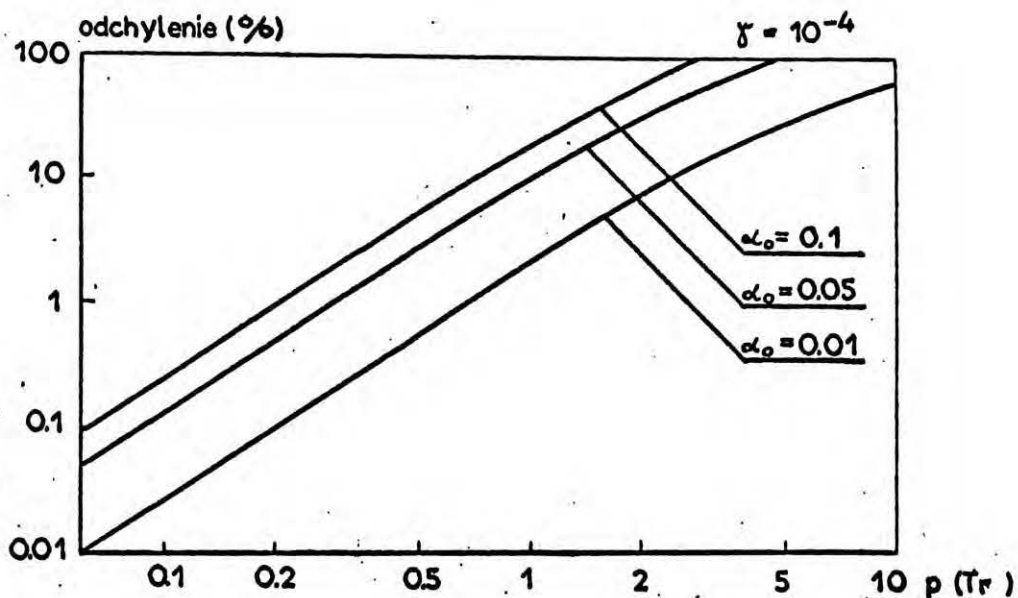
Rys.7.1. Profil stężenia atomowego wodoru wzdłuż bocznego ramienia w zależności od ciśnienia. Obliczenia przeprowadzono w oparciu o równanie 5.20 .

Na wykresie 7.3 przedstawiono wielkość odchylenia jako funkcję aktywności przy ciśnieniu 0.08 Tr - najczęściej stosowanym w niniejszej pracy. Wynika z niego, że gdy $\gamma = 10^{-5}$ odchylenie wynosi 1.8% dla $\alpha_0 = 0.1$.

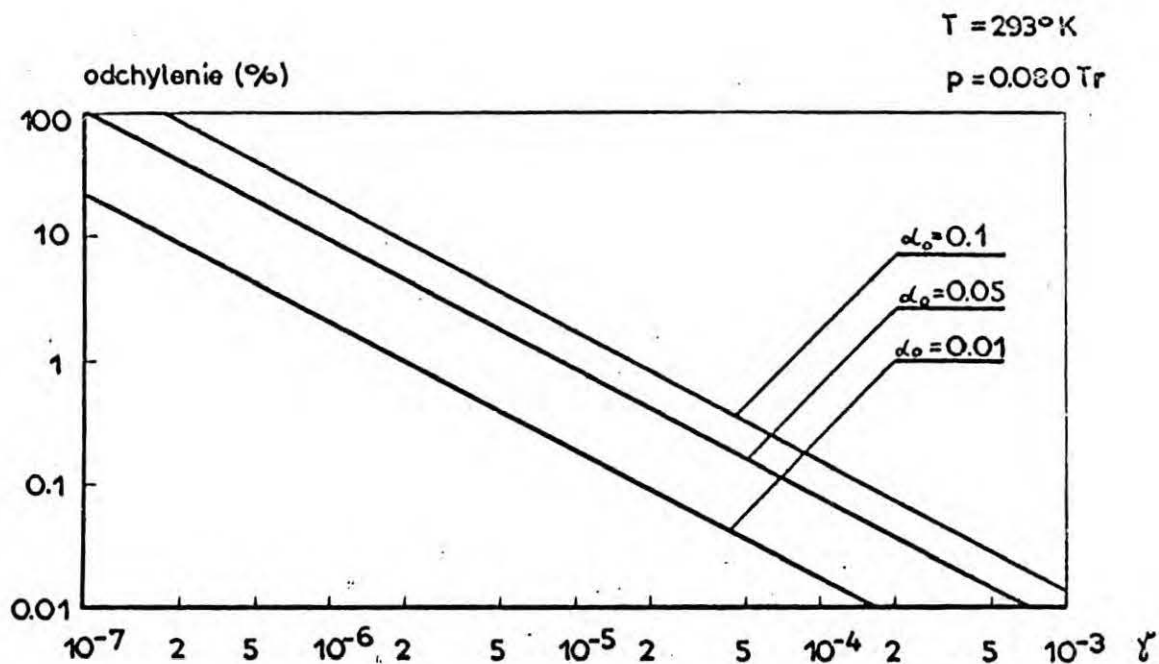
Tak więc na podstawie przeprowadzonych obliczeń reakcję homogeniczną można pominąć w analizie danych doświadczalnych, jeśli stężenie atomowego wodoru α_0 nie przekracza 10% , a ciśnienie fazy gazowej jest mniejsze niż 0.1 Tr .



Rys.7.2a. Odchylenie spowodowane rekombinacją homogeniczną jako funkcja ciśnienia gazu oraz stężenia atomów dla wybranych współczynników rekombinacji ($T=293^{\circ}\text{K}$).



Rys.7.2b. Odchylenie spowodowane rekombinacją homogeniczną jako funkcja ciśnienia gazu oraz stężenia atomów dla wybranych współczynników rekombinacji ($T=293^{\circ}\text{K}$).



Rys.7.3. Odchylenie spowodowane rekombinacją homogeniczną jako funkcja współczynnika rekombinacji oraz stężenia atomów.

Powyższą analizę wykonano dla temperatury 293°K. Podobnych odchyień należy się spodziewać w temperaturach innych, ponieważ stała szybkości rekombinacji homogenicznej jest słabo uzależniona od temperatury. Larkin [56] oszacował energię aktywacji tej reakcji w przedziale 190 - 350°K. Stwierdził, że w obecności śladowych ilości pary wodnej (0.05 %) ma ona wartość 1.1 ± 0.3 kcal/mol.

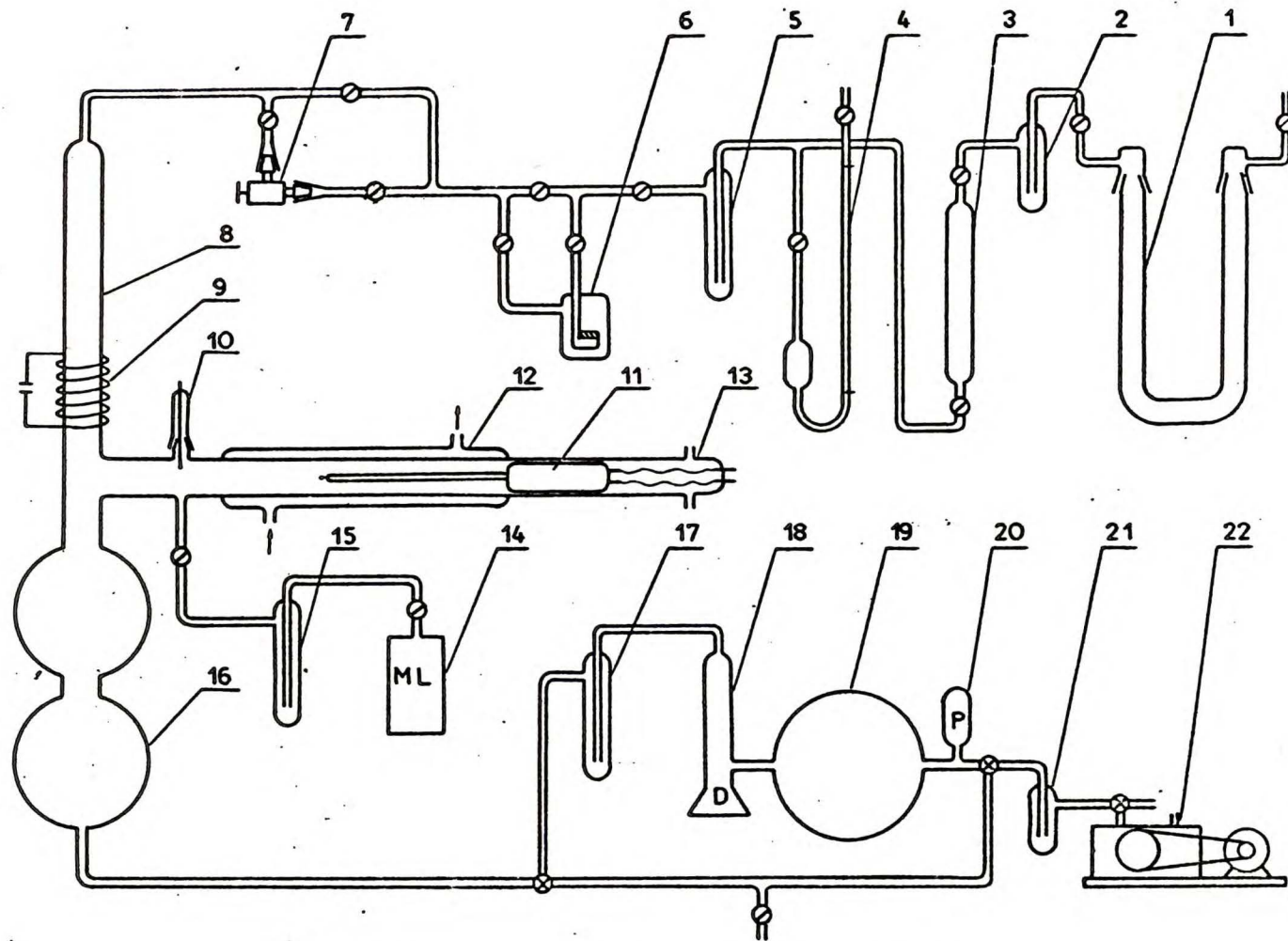
Podane wykresy pozwalają oszacować ilościowo wielkość błędu powodowanego reakcją homogeniczną w obszarze słuszności analizy danych doświadczalnych metodą Smitha-Linnetta $5 \times 10^{-4} < \gamma < 5 \times 10^{-2}$, ponieważ w dalszym ciągu zakłada się nieskończoną długość cylindra oraz jego jednorodność. W pozostałym obszarze wyniki mogą się nieco różnić. Dokładniejsze obliczenia dla powierzchni bardzo aktywnych i mało aktywnych należałoby przeprowadzić opierając się na modelu podanym w rozdziale 6.

8. OPIS STOSOWANEJ METODY DOŚWIADCZALNEJ ORAZ WYNIKI POMIARÓW

8.1. Opis aparatury

Schemat aparatury do badania kinetyki heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru podany jest na rys.8.1. Aparatura ta składała się z trzech części:

- Linia wodorowa. Wytwarzano w niej w sposób ciągły wodór elektrolityczny. Jako elektrolit stosowano 20 % roztwór KOH (elektrolizer 1). Gaz uwalniano od kropelek elektrolitu w zbiorniku 2 oraz oczyszczano od śladów tlenu w pisku 3 z azbestem palladowym w $450^{\circ}C$. Manostat rtęciowy 4 służył do utrzymywania stałego ciśnienia wodoru (ok.780 Tr). Ślady rtęci usuwano w wymrażarce 5. Oczyszczony wodór wysycano parą wodną w temperaturze pokojowej do stężenia ok.2 % (saturator 6) i następnie rozprężano do ciśnienia poniżej 0.1 Tr stosując zawór iglicowy 7 (Edwards High Vacuum Ltd, Crawley, Sussex, typ OS1D).
- Boczne ramię. Jest ono połączone z kwarcową rurą do wyładowań 8, w której dysocjowano wodór za pomocą cewki 9. Stosowano generator częstotliwości radiowej 13.5 MHz o mocy 500 W typu SPE 27, wykonany w Instytucie Chemii Fizycznej PAN. Ciśnienie w bocznym ramieniu mierzono za pomocą próżniomierza Mc Leoda 14. Aparaturę zabezpieczono przed parami rtęci wymrażarką 15. Płaszcz grzejny 12 zapewniał stałość temperatury pomiarów. W przedziale temperatur $25 - 180^{\circ}C$ stosowano ultratermostat typu U 10 produkcji VEB Prufgeräte - Werk, Medingen; czynnikiem grzejnym był olej silikonowy. W temperaturach $-60 + 25^{\circ}C$ stosowano ultratermostat U 8 produkowany przez tą samą firmę; czynnikiem chłodzącym był wówczas alkohol metylowy. Względne stężenie atomowego wodoru określano za pomocą dwóch sond kata-



Rys. 8.1. Schemat aparatury do badania kinetyki heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru. Objasnienia w tekście.

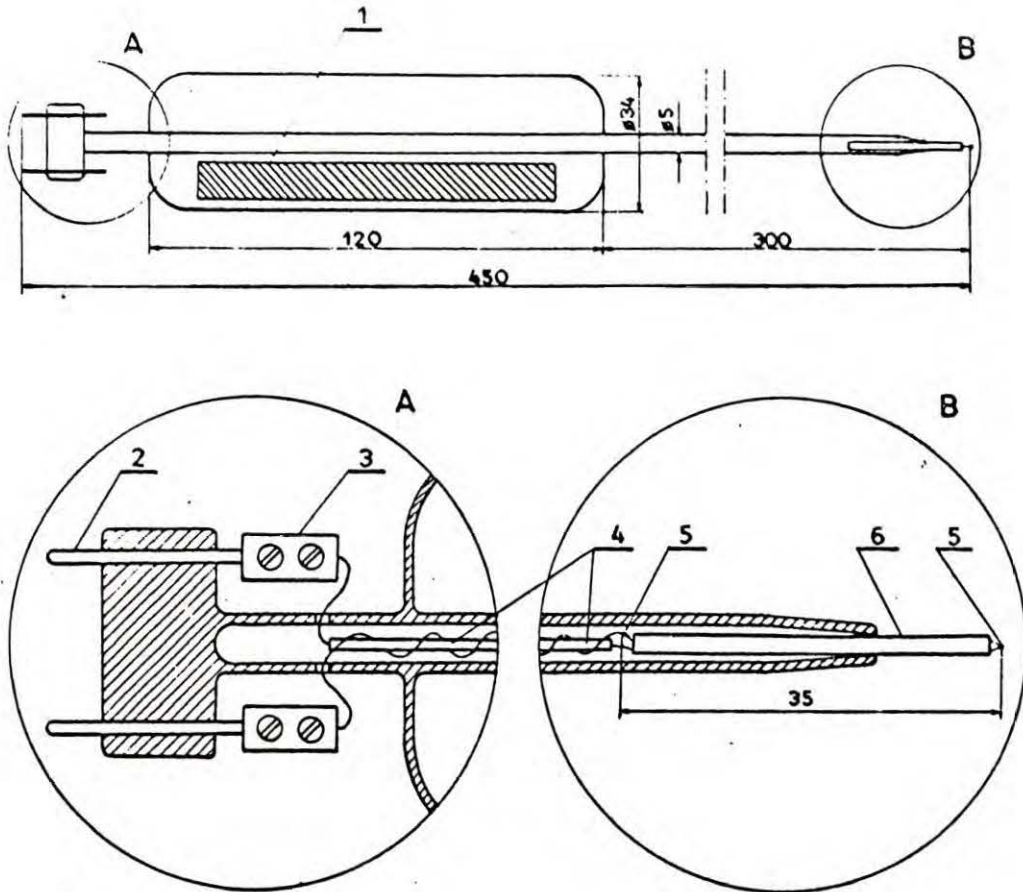
litycznych: stacjonarnej 10 oraz ruchomej 11. Spoiny ich wystawione na działanie atomowego wodoru pokryto drutem srebrnym o grubości 0.05 mm. Siłę termoelektryczną obu termopar zapisywano na rejestratorze typu MK 3301-8.00 produkcji VEB Messgerätewerk, Magdeburg, a w czasie pomiarów stosowano mostek kompensacyjny KM - 76a produkowany w Zakładzie Optyki i Mechaniki Precyzyjnej Politechniki Śląskiej. Mostek ten w połączeniu z galwanometrem o czułości 10^{-9} A (typ GL-1, Zakłady Wytwórcze Przyrządów Pomiarowych "ERA") umożliwiał pomiar STE z dokładnością 10^{-3} mV. Badaną próbkę w kształcie cylindra umieszczano w środkowej części bocznego ramienia po zdjęciu kołpaka 13 i wyjęciu termopary ruchomej.

3. Układ pompujący. Układ ten, poprzedzony wymrażarką 17, składał się z dyfuzyjnej pompy rtęciowej 18 oraz rotacyjnej olejowej 22. Zapewniał on próżnię poniżej 10^{-5} Tr. Zbiorniki 16 i 19 odgrywały rolę manostatów; zbiornik 21 wyłapywał kropelki oleju. Próżnię wstępną kontrolowano sondą Piraniego 20.

Wszystkie wymrażarki utrzymywano w temperaturze -80°C (mieszanka acetonu i suchego lodu); nie wymrażała się wówczas woda z wilgotnego wodoru po stronie próżniowej.

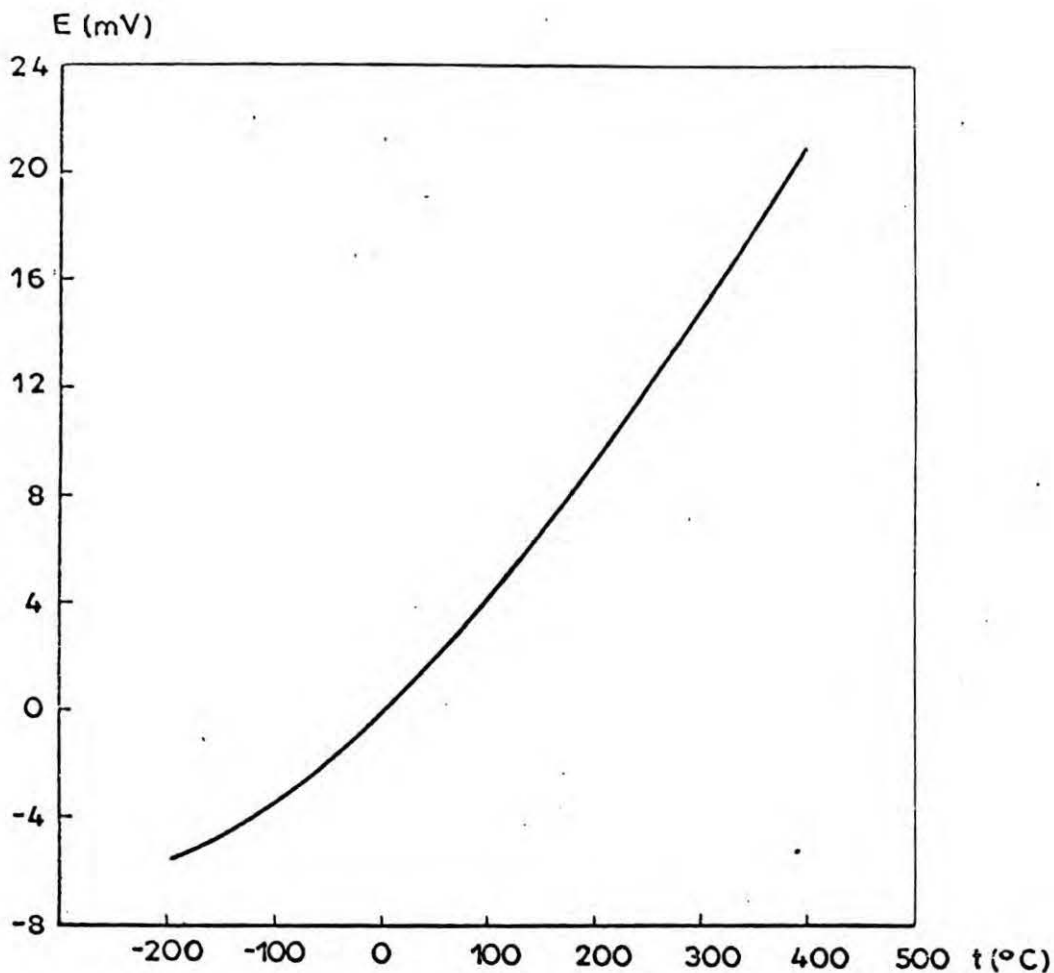
Na rys.8.2 przedstawiona jest szczegółowa konstrukcja ruchomej sondy katalitycznej. Stosowano w niej termoparę miedź - konstantan, wykonaną z drutów o grubości 0.2 mm.

Charakterystykę tej termopary podano na rys.8.3. Spoina zimna miała temperaturę gazu wypełniającego boczne ramię. Była ona odległa o 35 mm od spoiny gorącej, eksponowanej na działanie atomów. Sondę przesuwano z zewnątrz za pomocą silnego magnesu. Umożliwiał to żelazny rdzeń umieszczony w szklanej prowadnicy sondy.



Rys.8.2. Ruchoma sonda katalityczna .

1. Rdzeń żelazny .
2. Wtopy wolframowe .
3. Łącznik .
4. Kapilara szklana .
5. Spoina miedź-konstantan .
6. Osłona ceramiczna .



Rys.8.3. Charakterystyka termopary miedź-konstantan stosowanej w niniejszej pracy dla temperatury zimnych końców równej 0 °C .

8.2. Stosowane materiały

A. Smary i oleje

Do kranów i szlifów w opisanym aparaturze stosowano smar silikonowy (Midland Silicones Ltd, Barry Glamorgan). Zawór iglicowy uszczelniano woskiem Apiezon W (Edwards High Vacuum Ltd). Czynnikiem grzejnym był olej silikonowy F I I I /50 (Imperial Chemical Industries Ltd, Ayrshire).

B. Metale

Nikiel. Stosowano drut 0.5 mm wyprodukowany przez firmę Johnson Matthey, Co. Zanieczyszczenia drutu wg atestu firmy były

następujące:

metal	ppm
Fe	5
Si	3
Mg	1
Ag	1
Ca	1
Cu	1
Al	1

Miedź. Film miedzi napyłano z drutu 0.1 mm firmy Johnson Matthey, Co. Posiadał on następujące zanieczyszczenia wg atestu firmy:

metal	ppm
Ag	5
Fe	3
Bi	1
Si	1
Cd	} w sumie mniej niż 1
Cr	
Mg	

Miedź napyłano z drutu wolframowego o grubości 0.35 mm wyprodukowanego przez firmę The Tungsten Manufacturing Co. Ltd, Brighton, Sussex.

Pallad. Stosowano drut o grubości 0.25 mm otrzymany z Mennicy Państwowej o czystości powyżej 99.9 %.

Stopy Ni Cu. Druty o grubości 0.5 mm wykonane były przez Przemysłowy Instytut Elektroniki w Warszawie. Stosowano druty o zawartości miedzi 0.5 %, 5 % i 20 %. Suma zanieczyszczeń, głównie kobaltu i żelaza, nie przekraczała 0.15 %.

8.3. Procedura doświadczalna

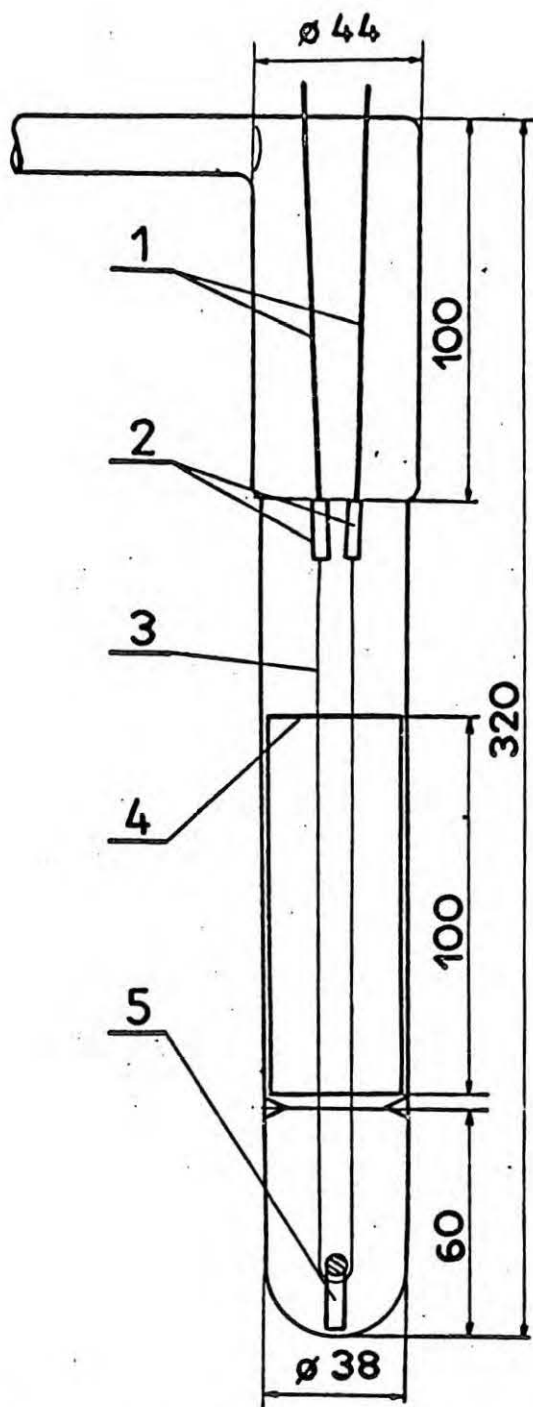
A. Przygotowanie filmów metali do badań

Filmy metali przygotowywano w osobnej, konwencjonalnej aparaturze wysokopróżniowej. Cylinder wykonany z kwarcu lub pyreksu o długości 10 cm umieszczano w rurze do napyłań (rys.8.4). Zewnętrzna średnica tego cylindra była dokładnie dopasowana do bocznego ramienia (ok.34 mm). Wzdłuż osi umieszczano drut wykonany z napylanego metalu o długości ok.36 cm. Układ odpompowywano następnie do ciśnienia ok. 10^{-6} Tr. odgazowując jednocześnie drut. Film napyłano w temperaturze 350°C ; stabilizowano go następnie przez noc w tej samej temperaturze. Cylinder przenoszono do bocznego ramienia. Po odpompowaniu aparatury poniżej 10^{-5} Tr otwierano zawór iglicowy i ustalano ciśnienie wodoru w przedziale 0.06 - 0.1 Tr. Film metalu poddawano procesowi oczyszczenia wystawiając go na działanie atomowego wodoru w temperaturze 180°C przez ok.24 godziny.

Usuwno w ten sposób warstwę tlenku i innych zanieczyszczeń, powstałych w czasie przenoszenia filmu do aparatury. Procedura taka wg Bergha [79] zapewnia całkowitą redukcję tlenków Cu_2O , CuO , NiO .

B. Pomiar aktywności powierzchni

Pomiary te przeprowadzano w pięciu temperaturach, mianowicie 180°C , 90°C , 25°C , -28°C , -58°C . Dokonywano ich następująco. Za pomocą mostka kompensacyjnego mierzono siłę termoelektryczną ruchomej sondy, której spoina pokryta srebrem była kolejno umieszczona w pięciu lub sześciu punktach wzdłuż długości cylindra. Od chwili przesunięcia sondy do momentu pomiaru upływało 4-6 minut. W okresie tym ustalała się siła termoelektrycz-



Rys.8.4. Naczynie do przygotowywania cienkich filmów metali .

1. Wtopy wolframowe .
2. Łączniki molibdenowe .
3. Drut wykonany z napyłanego metalu .
4. Cylinder .
5. Ciężarek kwarcowy .

na termopary ruchomej - układ osiągał stan stacjonarny. Całkowicie pomiar trwał ok. pół godziny. W każdej temperaturze wykonywano przynajmniej dwa pomiary; były one odległe w czasie zazwyczaj o dwie godziny. Po serii pomiarów w temperaturach od 180 do - 58°C wracano do 180°C i wykonywano ponownie dwa pomiary.

Cały opisany wyżej cykl pomiarów trwał do 50 godzin bez przerwy.

8.4. Obliczanie współczynnika rekombinacji

Opracowano dwa programy służące do obliczania współczynnika rekombinacji. Pierwszy z nich pozwalał obliczyć wartość γ metodą Smitha - Linnetta, a więc w oparciu o równanie jednowymiarowe liniowe. Program drugi oparty był na wynikach analizy podanej w rozdziale 6. Stosowano go do powierzchni o ekstremalnych aktywnościach, dla których współczynnik rekombinacji obliczony wstępnie metodą Smitha - Linnetta nie mieścił się w przedziale $5 \times 10^{-4} < \gamma < 5 \times 10^{-2}$. W obu programach wykorzystywano następujące dane doświadczalne:

m - liczba połączeń termopary ruchomej w czasie pomiaru;

p - ciśnienie gazu w bocznym ramieniu;

T - temperatura;

E_i ($i = 1, 2, \dots, m$) - zbiór mierzonych sił termoelektrycznych;

x_i ($i = 1, 2, \dots, m$) - odpowiadające im położenia termopary ruchomej.

Sposób przygotowania danych do obliczeń opisany jest dokładnie w Uzupełnieniu dołączonym do tekstu rozprawy.

Przed podaniem algorytmów obliczeń zostanie omówiona charakterystyka termopary miedz-konstantan, stosowanej w ruchomej sondzie katalitycznej do pomiarów względnego stężenia atomów.

Termopara ta jest wprawdzie czuła na zmiany temperatury, lecz charakterystyka jej dość mocno odbiega od liniowej (rys.8.3) . Wówczas proporcjonalność siły termoelektrycznej E do stężenia atomów ma miejsce tylko dla niewielkich wartości E . Do wyznaczania względnego stężenia atomów w przypadku ogólnym konieczne są obliczenia w oparciu o znajomość dokładnej charakterystyki tej termopary.

Wykazano, że dla temperatury zimnych końców równej 0°C charakterystykę tą najlepiej aproksymuje wielomian czwartego stopnia, postaci

$$E = W(t) = \sum_{i=1}^4 a_i t^i, \quad (8.1)$$

gdzie $a_1 = 3.85014117 \times 10^{-2}$,
 $a_2 = 4.62395134 \times 10^{-5}$,
 $a_3 = -3.60121584 \times 10^{-8}$,
 $a_4 = 1.48098339 \times 10^{-11}$,
 t - temperatura [$^{\circ}\text{C}$] .

W oparciu o ten wielomian obliczano przyrost temperatury spoiny termopary w stosunku do temperatury gazu w bocznym ramieniu.

8.4.1. Analiza danych doświadczalnych metodą Smitha-Linnetta

Równanie jednowymiarowe liniowe [równanie (5.17)] można przedstawić w postaci

$$\ln \Delta t = \ln \Delta t_0 - \sqrt{b} x$$

gdzie Δt jest przyrostem temperatury spoiny termopary pokrytej srebrem. W układzie współrzędnych $\ln \Delta t$, x punkty do-

świadczałne ($\Delta t_i \sim n_i, x_i, i = 1, 2, \dots, m$) powinny się układać na prostej o współczynniku nachylenia

$$A = -\sqrt{b} = -\sqrt{\gamma c / (2RD)} .$$

Stąd

$$\gamma = 2RDA^2 / c .$$

Po podstawieniu wzoru

$$c = \sqrt{8kT / \pi m} .$$

oraz wzoru definiującego współczynnik dyfuzji [wzór (4.3)] otrzymuje się zależność

$$\gamma = BTA^2 , \quad (8.2)$$

gdzie

$$B = \frac{3\sqrt{6}}{32} \frac{k R}{p \delta^2 \Omega(1,1)^*}$$

Algorytm obliczeń miał postać następującą:

1. Obliczanie przyrostu temperatury odpowiadającego obserwowanej sile termoelektrycznej E_1 . Zakładano, że temperatura gazu wypełniającego boczne ramię jest jednocześnie temperaturą zimnych końców termopary.

a. Obliczano siłę termoelektryczną E_0 odpowiadającą temperaturze gazu t_0 dla temperatury odniesienia 0°C [z wzoru (8.1)] .

b. Przeliczano mierzoną siłę termoelektryczną E_1 na temperaturę odniesienia 0°C

$$E_t = E_1 + E_0$$

c. Obliczano temperaturę spiny termopary t_1 . Rozwiązywano w tym celu równanie

$$\sum_{i=1}^4 a_i t^i - E_t = 0 .$$

stosując algorytm Bolzano.

d. Obliczano przyrost temperatury

$$\Delta t_1 = t_1 - t_0 .$$

Obliczenia te powtarzano dla każdego położenia termopary. W rezultacie otrzymywano zbiór punktów $\Delta t_1, x_1$, $i = 1, 2, \dots, m$.

2. Obliczanie całki zderzeniowej $\Omega^{(1,1)*}$

Oddziaływanie H - H₂ przybliżono potencjałem Lennarda-Jonesa (6 - 12). W obliczeniach stosowano parametry tej funkcji podane przez Khouwa i in. [136]

$$\sigma = 2.32 \text{ \AA} , \quad \epsilon/k = 85 \text{ }^\circ\text{K}.$$

Całkę zderzeniową liczone opierając się na przybliżonym wzorze Ning Hsing Chena [wzór (4.4)].

3. Aproksymowanie prostą zbioru punktów $\ln \Delta t_1, x_1$, $i = 1, 2, \dots, m$.

Stosowano metodę najmniejszych kwadratów. Otrzymywano w rezultacie współczynnik nachylenia tej prostej $A = -\sqrt{b}$ oraz wielkość $\ln \Delta t_0$.

4. Obliczenie współczynnika rekombinacji.

Podstawiano do wzoru (8.2) obliczone wcześniej wielkości $\Omega^{(1,1)*}$ i A.

5. Druk wartości T, p, γ , 1000/T, $\ln \gamma$.

Program, napisany w języku Algol 1204, podany jest w Uzupełnieniu.

8.4.2. Analiza danych doświadczalnych w oparciu o równanie (6.6)

Niektóre eksperymenty analizowano opierając się na modelu opisanym w rozdziale 6. Algorytm obliczeń ma w tym przypadku postać bardziej skomplikowaną

1. Obliczanie wartości Δt_i , $i = 1, 2, \dots, m$.
2. Wyznaczenie metodą najmniejszych kwadratów parametrów równania jednowymiarowego liniowego Δt_0 , \sqrt{b} .
3. Obliczanie całki zderzeniowej $\Omega^{(1,1)} \neq$.

Pierwsze trzy punkty pokrywają się z analogicznym fragmentem opisanego wcześniej algorytmu; wykorzystywano poprzednio podane wzory.

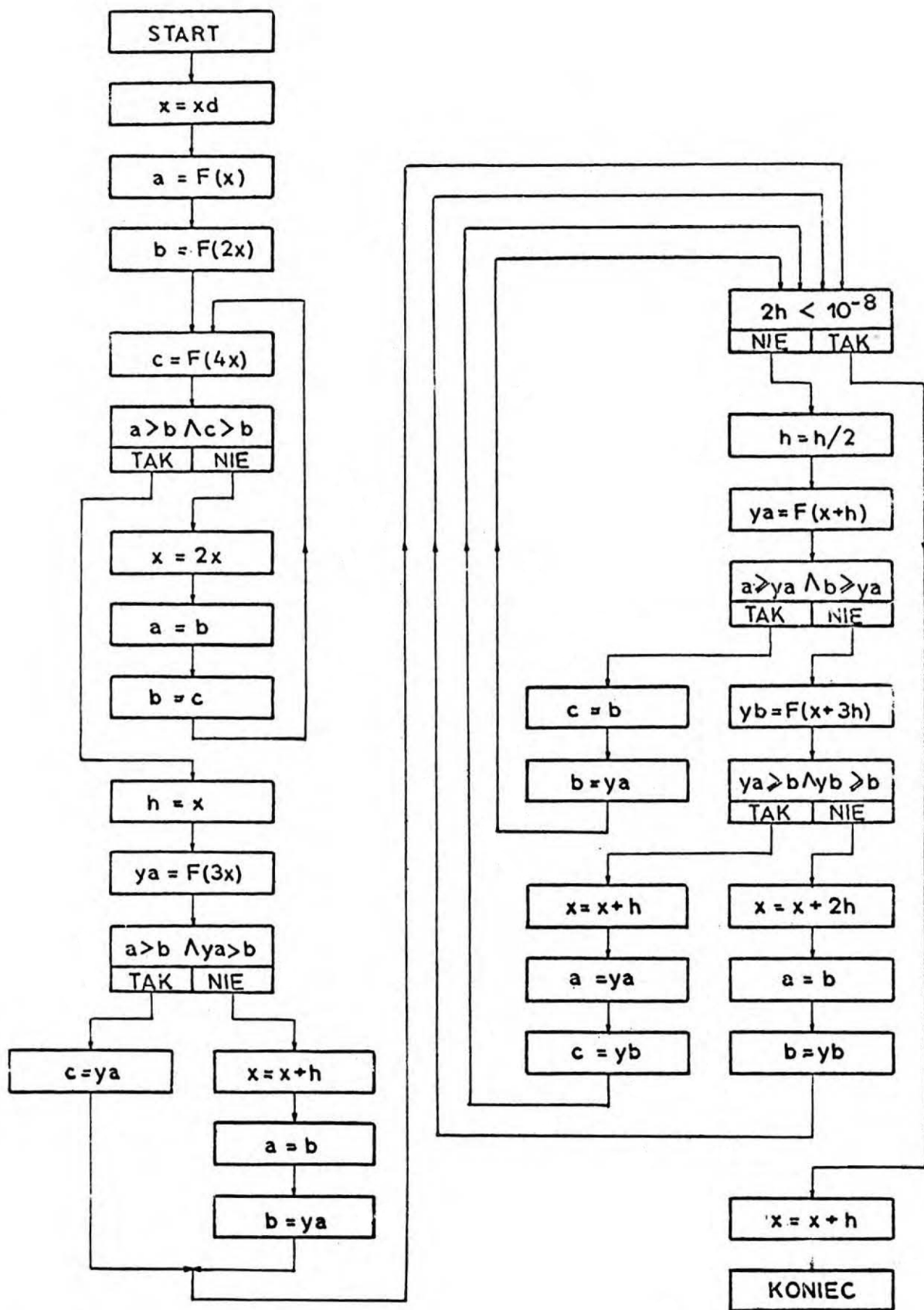
4. Obliczanie wartości $\Delta t_i / \Delta t_0$, $i = 1, 2, \dots, m$.
5. Obliczanie sumy kwadratów odchyleń punktów doświadczalnych od równania liniowego jednowymiarowego, tj. wartości

$$S = \sum_{i=1}^m [\Delta t_i / \Delta t_0 - \exp(-\sqrt{b} x_i)]^2.$$

6. Minimalizacja wyrażenia

$$F(\delta) = \sum_{i=1}^m [\Delta t_i / \Delta t_0 - n(x_i, \delta) / n(0, \delta)]^2,$$

gdzie funkcja $n(x, \delta)$ jest opisana wzorem (6.6). Minimalizowana funkcja jest bardzo złożona; potrzebna jest więc procedura nie wymagająca różniczkowania funkcji F i nakładająca na nią tylko jeden warunek - ciągłość. Procedura taka została opracowana, przy czym wymienione cechy okupione są stosunkowo powolną zbieżnością. Jej schemat blokowy podano na rys.8.5. x_d jest zmienną zawierającą początkową wartość parametru δ . Przyjmowano zawsze $x_d = 0.125$. W wyniku obli-



Rys.8.5. Schemat blokowy procedury minimalizacji funkcji jednej zmiennej.

czeń według tej procedury otrzymywano wartość δ_{\min} (zmienna x) oraz $F(\delta_{\min})$, czyli minimalną sumę kwadratów odchyleń od równania (6.6) (zmienna b).

7. Obliczanie współczynnika rekombinacji.

Stosowano wzór

$$\gamma = \frac{3\sqrt{6}}{16} \frac{k T}{\delta_{\min} R p \delta^2 \Omega^{(1,1)} \approx}$$

Dla porównania obliczano też współczynnik rekombinacji γ_{SL} w sposób podany w poprzednim algorytmie.

8. Druk wartości $T, p, \gamma, \gamma_{SL}, 1000/T, \ln \gamma$. Drukowano również sumy kwadratów odchyleń punktów doświadczalnych od równania jednowymiarowego liniowego i od równania (6.6), a więc wielkości S i $F(\delta_{\min})$.

Program, napisany w języku Algol 1204, podany jest w Uzupełnieniu.

8.5. Analiza błędów przypadkowych

Oszacowanie błędów przypadkowych przeprowadzono w obszarze słuszności analizy danych doświadczalnych metodą Smitha-Linnetta, a więc dla powierzchni o aktywności zawartej w przedziale $5 \times 10^{-4} < \gamma < 5 \times 10^{-2}$.

Niech wielkość y oblicza się z zależności

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k),$$

gdzie poszczególne $x_i, i = 1, 2, \dots, k$, są wielkościami mierzonymi bezpośrednio. Niech Δx_i oznacza maksymalny błąd popełniany przy określaniu wielkości x_i . Wówczas maksymalny błąd

bezwzględny wartości y dany jest wzorem

$$\Delta y = \sum_{i=1}^k \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} (x_1, x_2, \dots, x_k) \Delta x_i \right|. \quad (8.3)$$

Z wzoru (8.2) wynika, że współczynnik rekombinacji jest funkcją parametrów T, p, R, A . Po podstawieniu do (8.3) otrzymuje się

$$\Delta \gamma = \gamma \left[\frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta R}{R} + 2 \frac{\Delta A}{A} + \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\Omega^{(1,1)*}} \frac{d\Omega^{(1,1)*}}{dT} \right) \Delta T \right].$$

Przyjęto, że dla pomiarów temperatury i ciśnienia $\Delta T = 1 \text{ } ^\circ\text{K}$, $\Delta p = 10^{-3} \text{ Tr}$. Wewnętrzna średnica stosowanych cylindrów zachowywana była z dokładnością 0.2 mm. Przyjęto więc $\Delta R = 10^{-2} \text{ cm}$. Błąd związany ze współczynnikiem A oszacowano z rozrzutu punktów doświadczalnych od prostej wyznaczonej metodą najmniejszych kwadratów. Dowodzi się [158], że nieobciążonymi estymatorami współczynnika nachylenia prostej $y = Ax + B$ oraz wariancji $\delta^2(A)$ są wielkości

$$A^* = r \frac{s_2}{s_1},$$

$$\delta^2(A) = \frac{(1 - r^2) s_2^2}{(n - 2) s_1^2},$$

gdzie

$$s_1 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2},$$

$$s_2 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2},$$

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n s_1 s_2},$$

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i,$$

n - liczba punktów.

Dowodzi się również [158], że zmienna losowa $(A^{\text{st}} - A) / \delta(A) = t$ ma rozkład t Studenta o $(n - 2)$ stopniach swobody. Niech prawdopodobieństwo, że $|t| < t_\alpha$ wynosi α . Wówczas przedział ufności na poziomie α dla oszacowanej wartości A wynosi

$$\Delta A = t_\alpha \delta(A).$$

W obliczeniach przyjęto, że $\alpha = 0.9$; wartości t_α odczytywano z tabeli rozkładu Studenta. W oparciu o podane wyżej wzory obliczano względny błąd współczynnika rekombinacji $100 \Delta \gamma / \gamma$. Część wyników obliczeń zamieszczono w tabeli 8.1. Błąd ten zaznaczono na rys.8.10 dla trzech innych eksperymentów. Widoczna jest zależność błędu względnego od aktywności powierzchni. Dla powierzchni o aktywności rzędu 10^{-2} jest on zazwyczaj mniejszy od 20 %. Wyjątkiem jest film miedzi, gdzie błąd wynosił około 30 % (rys.8.14). Dla powierzchni mniej aktywnych, szczególnie dla zatrutych filmów niklowych, błąd sięga 30-40 %; w bardzo nielicznych przypadkach ma wartość większą.

8.6. Analiza ilościowa badanych filmów

Po zakończonych pomiarach filmy metali o powierzchni ok. 100 cm^2 rozpuszczano w 4 n HCl (Ni) albo w kwasie azotowym rozcieńczonym w stosunku 1 : 1 (Cu, Ni, Cu, Pd). Otrzymane roztwory odparowywano; pozostałość rozpuszczano w 1 M buforze amonowym (0.5 M $\text{NH}_4 \text{Cl}$ i 0.5 M $\text{NH}_4 \text{OH}$), tak aby uzyskać 100 ml roztworu. W przypadku palladu stosowano bufor 2 M.

Analizy ilościowe metali wykonano w Zakładzie Fizykochemicznych Metod Analitycznych IChF PAN stosując metodę polarografii zmienne-

Tabela 8.1. Przykładowe zestawienie względnych błędów przypadkowych w wybranych eksperymentach .

Eksperyment nr 4, kwarc			Eksperyment nr 32, Al ₂ O ₃	
Nr pomiaru	γ_{SL}	Błąd względny %	γ_{SL}	Błąd względny %
1	1.06×10^{-3}	13.3	5.73×10^{-3}	30.7
2	1.03×10^{-3}	11.7	5.54×10^{-3}	28.3
3	9.48×10^{-4}	23.4	6.64×10^{-3}	23.7
4	8.21×10^{-4}	17.3	6.67×10^{-3}	26.3
5	9.07×10^{-4}	38.6	7.83×10^{-3}	23.2
6	8.63×10^{-4}	11.2	7.76×10^{-3}	21.6
7	7.29×10^{-4}	11.6	8.10×10^{-3}	16.7
8	6.26×10^{-4}	15.2	7.71×10^{-3}	17.3
9	2.45×10^{-4}	10.2	6.98×10^{-3}	19.6
10	2.87×10^{-4}	31.8	6.81×10^{-3}	19.0
Eksperyment nr 35, Pd/pyreks			Eksperyment nr 33, Ni/Al ₂ O ₃	
1	4.55×10^{-2}	14.0	2.97×10^{-2}	25.0
2	4.10×10^{-2}	13.6	2.44×10^{-2}	24.6
3	3.34×10^{-2}	12.5	2.22×10^{-2}	20.4
4	2.99×10^{-2}	13.2	2.15×10^{-2}	20.9
5	2.77×10^{-2}	17.2	2.83×10^{-2}	14.7
6	2.56×10^{-2}	18.6	3.13×10^{-2}	13.5
7	2.95×10^{-2}	21.9	3.27×10^{-2}	11.9
8	3.06×10^{-2}	20.1	2.78×10^{-2}	10.5
9	2.30×10^{-2}	18.7	3.69×10^{-3}	40.1
10	2.70×10^{-2}	29.0	2.94×10^{-3}	39.1
11	2.61×10^{-2}	8.5	1.88×10^{-3}	37.4
12	2.28×10^{-2}	9.4	3.40×10^{-3}	39.2
13			3.18×10^{-2}	27.6
14			2.72×10^{-2}	27.5

prądowej. W tabeli 8.2 podano warunki napyłania filmów oraz wyniki analizy.

Dla sprawdzenia wykonano również analizę kolorymetryczną niektórych filmów stosując α -furylodwuoksym w przypadku niklu, oraz ditizon w przypadku miedzi [157]. Wyniki są również zamieszczone w tabeli 8.2. Widać dość dobrą zgodność obu metod.

8. 7. Wyniki pomiarów

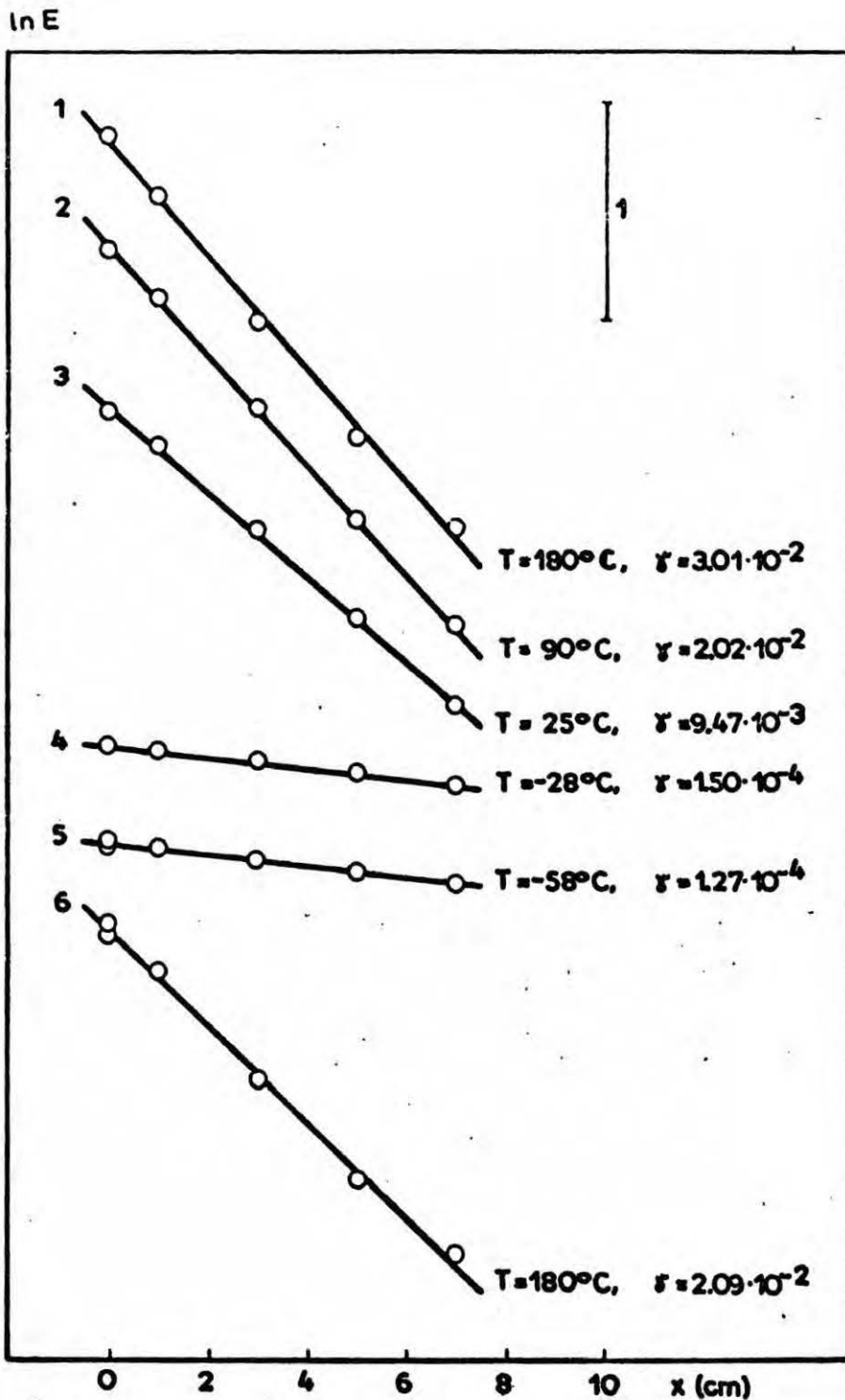
W następujących punktach zostaną podane aktywności badanych powierzchni - niemetaliczne podłoża, filmy Ni, Cu, Ni Cu, Pd . Dla każdego obiektu zestawiono dotychczas publikowane wartości współczynników rekombinacji (fragmenty podrozdziałów 8.7.1 - 8.7.5 oznaczone literą A) oraz wyniki pomiarów przeprowadzonych w niniejszej pracy (fragmenty podrozdziałów 8.7.1 - 8.7.5 oznaczone literą B).

W pierwszym przybliżeniu można przyjąć, że siła termoelektryczna E ruchomej sondy katalitycznej jest proporcjonalna do stężenia atomów. Dane doświadczalne, wykreślone w układzie współrzędnych $\ln E$, x powinny składać się dość dobrze na prostych. Proste te obserwowano w przypadku wszystkich eksperymentów przeprowadzonych w niniejszej pracy. Dla przykładu wykreślono zależność $\ln E$ od x dla eksperymentu 34 (rys.8.6).

Wartości współczynników rekombinacji podawane są w tabelach według kolejności pomiarów. Wartości te wykreślano w układzie współrzędnych $\ln \gamma$, $1/T$. Zgodnie bowiem z teorią Gelba i Kima (str.18) powinno się wówczas otrzymać linię prostą, jeśli powierzchnia pokryta jest warstwą monoatomową, a reakcja rekombinacji zachodzi w przeważającym stopniu według mechanizmu Rideala.

Tabela 8.2. Masy badanych filmów oraz warunki ich napyłania .

Nr eksperymentu	Podłoże	Grubość drutu [mm]	Prąd napyłania [A]	Czas napyłania [sek]	Masa filmu [mg]	
					met. polarograficzną	met. kolorymetryczną
N i k i e l						
5	kwarc	0.5	6	60	0.21	0.30
9	kwarc ma- towy	0.5	6	60	0.25	0.29
10	kwarc	0.5	6	30	0.23	0.29
13	kwarc	0.5	6	120	0.49	0.50
16	pyreks	0.5	6	30	0.11	0.09
33	Al ₂ O ₃	0.5	6	60	0.22	
34	pyreks	0.5	6	60	0.26	
M i e d ź						
11	kwarc	0.1	6	30	1.00	0.52
Stopy nikiel - miedź						
27	pyreks	0.5	6	25	Ni 0.33 Cu 0.06	0.38 0.07
29	pyreks	0.5	6	20	Ni 0.07 Cu 0.15	0.17 0.17
30	pyreks	0.5	6	50	Ni < 0.03 Cu 0.47	< 0.03 0.26
P a l l a d						
35	pyreks	0.25	2.3	60	1.06	
38	pyreks	0.25	2.3	20	0.82	



Rys.8.6. Przykładowe zależności siły termoelektrycznej ruchomej sondy katalitycznej od jej położenia. Eksperyment nr 34, film Ni na pyreksie.

8.7.1. Podłoża

Badane metale napyłano na pyreks, kwarc, kwarc matowy oraz warstwę Al_2O_3 . Wykonano pomiary aktywności wymienionych powierzchni przygotowując je identycznie jak napyłane filmy, mianowicie przed pomiarami poddawano je również procesowi 24-godzinnej "redukcji". Wszystkie wyniki pomiarów opracowano za pomocą programu 8.4.2., gdyż obiekty te wykazywały dość niską aktywność.

A. Zależności γ od temperatury dla pyreksu poświęcone zostały całkowicie dwie prace: Tsu i Boudarta [20] oraz Wooda i Wise'a [115]. W tabeli 8.3 zestawiono wyniki tych badań. Współczynnik rekombinacji dla pyreksu wyznaczano również jako wielkość uzupełniająca inne pomiary (tabela 8.4). Smith [75] jako jedyny z cytowanych autorów stosował wilgotny wodór, co może być powodem podanej przez niego niskiej wartości γ . Zaobserwowano bowiem [16], że para wodna zmniejsza szybkość rekombinacji atomowego wodoru na pyreksie.

Green i in. [97] badali zależność γ od temperatury dla kwarcu. Wyniki ich pomiarów, jak również wyniki innych prac, podano w tabeli 8.5.

Niewiele uwagi poświęcono dotychczas aktywności Al_2O_3 , pomimo, że materiał ten jest bardzo często stosowany jako nośnik w katalizatorach technologicznych; publikowane aktywności zestawiono w tabeli 8.6.

B. Wyniki dla pyreksu podano w tabeli 8.7. W pracy stosowano wilgotny wodór; zgodnie z oczekiwaniem otrzymano wartości γ rzędu 10^{-5} (obliczone metodą Smitha - Linnetta). W wyniku

Tabela 8.3. Zestawienie współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla pyreksu. Wyniki Kin Tsu i Boudarta [20] oraz Wooda i Wise'a [115].

Kin Tsu, Boudart Metoda Smitha, Linnetta		Wood, Wise Metoda Wise'a i Wooda	
T [°K]	$\gamma \times 10^3$	T [°K]	$\gamma \times 10^3$
193.4	0.166	119	0.05
194.2	0.137	209	2.0
272.6	1.68	238	1.7
273.2	2.20	294	5.8
273.2	2.18	345	5.0
287.4	2.80	370	8.0
287.6	2.53	416	5.5
288.2	2.46	476	14
365.2	5.09	527	9.6
365.2	5.51		
439.1	7.80		

$5 \cdot 10^{-5}$

Tabela 8.4. Zestawienie współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla pyreksu. Wyniki innych autorów.

Autor	Metoda	T [°K]	γ
Smith [75]	Smitha, Linnetta	296	2.01×10^{-5}
Gordon i in. [126]	pokrewna metodzie Kisliuka i Tretjakowa	pokojo- wa	2.9×10^{-3}
Melin, Maddix [118]	Wise'a i Wooda	pokojo- wa	7×10^{-4}

Tabela 8.5. Zestawienie współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla kwarcu .

Autor	Metoda	T [°K]	γ
Smith [75]	Smitha, Lin- netta	288	7.0×10^{-4}
		573	2.6×10^{-3}
		773	3.4×10^{-3}
Wood, Wise [115]	Wise'a i Wooda	300	2.8×10^{-3}
Green i in. [97]	Smitha, Lin- netta	293 - 873	4.4×10^{-5}
			-3.9×10^{-2} *

* wartości odczytane z wykresu

Tabela 8.6. Zestawienie współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla Al_2O_3 .

Autor	Metoda	T [°K]	γ
Smith [75]	Smitha, Lin- netta	288	9×10^{-2}
Green i in. [97]	Smitha, Lin- netta	293	1.8×10^{-4}
		573 *	2.3×10^{-4} *
		703 *	4.3×10^{-4} *
		773 *	2.0×10^{-3} *

* wartości odczytane z wykresu

analizy dokładniejszej otrzymano wartości współczynników rekombinacji prawie dwukrotnie większe, co zgadza się z wynikami analizy przedstawionej w rozdziale 6.

W tabeli 8.8. podano współczynniki rekombinacji dla kwarcu. Są one wyższe niż dla pyreksu; pozostają w dość dobrej zgodności z rezultatami Smitha [75] oraz Greena i in. [97].

Powierzchnie pyreksu i kwarcu mają współczynnik szorstkości niewiele różniący się od jedności [25]. W pracy niniejszej badano również filmy metali napyłone na podłoże o rozwiniętej powierzchni. W tym celu zmatowiono mechanicznie wewnętrzną powierzchnię kwarcowego cylindra. Wartości współczynnika rekombinacji dla takiej powierzchni podano w tabeli 8.9. Są one 3-6 razy wyższe niż dla kwarcu gładkiego.

Trzecim podłożem stosowanym w pracy była warstwa Al_2O_3 . Otrzymano ją przez termiczne osadzenie drobnoziarnistego proszku $\alpha-Al_2O_3$ na wewnętrznej powierzchni cylindra kwarcowego. Uzyskano w ten sposób warstwę o dość dużej szorstkości, imitującą nośnik technologiczny. Badania rentgenowskie wykazały, że warstwa Al_2O_3 zachowuje formę α . W tabeli 8.10 zestawiono wartości współczynników rekombinacji γ dla tej powierzchni. Rozrzut w stosunku do wartości publikowanych spowodowany jest różną preparatyką powierzchni co prowadzi do różnych jej szorstkości oraz form Al_2O_3 .

8.7.2. Nikiel

A. Opublikowane dotąd przez różnych autorów wartości współczynników rekombinacji na drutach i blachach zestawiono w tabeli 8.11. Karpiński [112,113] badał aktywność grubych filmów

Tabela 8.7. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla pyreksu .
Eksperyment nr 17 .

Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ		1000/T	ln(γ)
			Analiza w oparciu o równanie (6.6)	Analiza metodą Smitha-Linnetta		
1	453.0	.089	9.46 ₁₀ -5	5.46 ₁₀ -5	2.208	-9.266
2	453.0	.091	1.14 ₁₀ -4	7.01 ₁₀ -5	2.208	-9.080
3	453.0	.091	1.06 ₁₀ -4	6.37 ₁₀ -5	2.208	-9.154
4	363.0	.091	1.62 ₁₀ -4	1.13 ₁₀ -4	2.755	-8.730
5	363.0	.091	1.19 ₁₀ -4	7.85 ₁₀ -5	2.755	-9.037
6	298.0	.092	9.49 ₁₀ -5	6.27 ₁₀ -5	3.356	-9.262
7	298.0	.092	1.11 ₁₀ -4	7.58 ₁₀ -5	3.356	-9.105
8	298.0	.092	1.12 ₁₀ -4	7.66 ₁₀ -5	3.356	-9.096
9	245.0	.092	8.88 ₁₀ -5	6.05 ₁₀ -5	4.082	-9.329
10	245.0	.092	9.11 ₁₀ -5	6.24 ₁₀ -5	4.082	-9.303
11	215.0	.092	9.18 ₁₀ -5	6.46 ₁₀ -5	4.651	-9.296
12	215.0	.092	8.88 ₁₀ -5	6.22 ₁₀ -5	4.651	-9.329

Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

Tabela 8.8. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla kwarcu .
Eksperyment nr 4 .

Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ		1000/T	ln(γ)
			Analiza w oparciu o równanie (6.6)	Analiza metodą Smitha-Linnetta		
1	449.5	.077	$1.17_{10^{-3}}$	$1.06_{10^{-3}}$	2.225	-6.748
2	449.5	.077	$1.15_{10^{-3}}$	$1.03_{10^{-3}}$	2.225	-6.772
3	364.0	.078	$1.03_{10^{-3}}$	$9.48_{10^{-4}}$	2.747	-6.876
4	364.0	.078	$9.08_{10^{-4}}$	$8.21_{10^{-4}}$	2.747	-7.004
5	298.5	.078	$9.69_{10^{-4}}$	$9.07_{10^{-4}}$	3.350	-6.939
6	298.5	.078	$9.27_{10^{-4}}$	$8.63_{10^{-4}}$	3.350	-6.984
7	246.0	.078	$7.77_{10^{-4}}$	$7.29_{10^{-4}}$	4.065	-7.160
8	246.0	.078	$6.77_{10^{-4}}$	$6.26_{10^{-4}}$	4.065	-7.299
9	215.5	.078	$2.90_{10^{-4}}$	$2.45_{10^{-4}}$	4.640	-8.146
10	218.0	.078	$3.33_{10^{-4}}$	$2.87_{10^{-4}}$	4.587	-8.006

Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

Tabela 8.9. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla kwarcu matowego .

Eksperyment nr 6 .

Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ		1000/T	ln(γ)
			Analiza w oparciu o równanie (6.6)	Analiza metodą Smitha-Linnetta		
1	447.5	.061	6.14 ₁₀ -3	6.05 ₁₀ -3	2.235	-5.092
2	447.5	.061	6.06 ₁₀ -3	5.96 ₁₀ -3	2.235	-5.106
3	363.5	.070	4.18 ₁₀ -3	4.11 ₁₀ -3	2.751	-5.478
4	363.5	.070	3.53 ₁₀ -3	3.47 ₁₀ -3	2.751	-5.646
5	299.0	.070	2.28 ₁₀ -3	2.23 ₁₀ -3	3.344	-6.086
6	299.0	.070	2.16 ₁₀ -3	2.11 ₁₀ -3	3.344	-6.139
7	244.5	.070	2.05 ₁₀ -3	2.01 ₁₀ -3	4.090	-6.190
8	244.5	.070	1.86 ₁₀ -3	1.82 ₁₀ -3	4.090	-6.288
9	215.5	.070	2.21 ₁₀ -3	2.18 ₁₀ -3	4.640	-6.114
10	221.5	.070	2.28 ₁₀ -3	2.24 ₁₀ -3	4.515	-6.085

Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

Tabela 8.10. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla Al_2O_3 .
Eksperyment nr 32 .

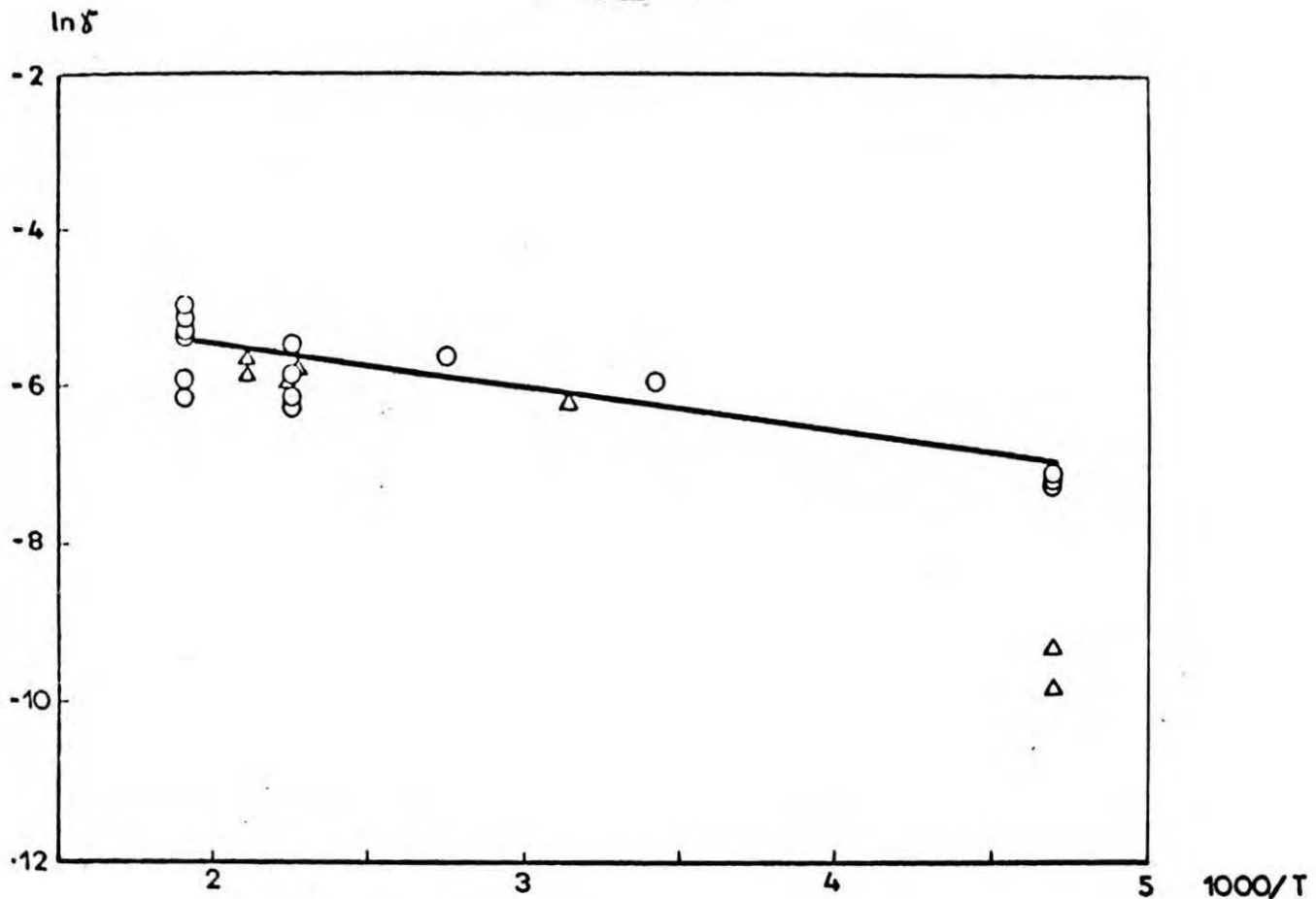
Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ		1000/T	ln(γ)
			Analiza w oparciu o równanie (6.6)	Analiza metodą Smitha-Linnetta		
1	453.0	.079	$5.84_{10^{-3}}$	$5.73_{10^{-3}}$	2.208	-5.143
2	453.0	.079	$5.64_{10^{-3}}$	$5.54_{10^{-3}}$	2.208	-5.177
3	363.0	.079	$6.78_{10^{-3}}$	$6.64_{10^{-3}}$	2.755	-4.993
4	363.0	.079	$6.81_{10^{-3}}$	$6.67_{10^{-3}}$	2.755	-4.989
5	298.0	.079	$8.05_{10^{-3}}$	$7.83_{10^{-3}}$	3.356	-4.822
6	298.0	.079	$7.97_{10^{-3}}$	$7.76_{10^{-3}}$	3.356	-4.832
7	245.0	.079	$8.37_{10^{-3}}$	$8.10_{10^{-3}}$	4.082	-4.783
8	245.0	.079	$7.96_{10^{-3}}$	$7.71_{10^{-3}}$	4.082	-4.834
9	215.0	.079	$7.22_{10^{-3}}$	$6.98_{10^{-3}}$	4.651	-4.931
10	215.0	.079	$7.03_{10^{-3}}$	$6.81_{10^{-3}}$	4.651	-4.958

Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

Tabela 8.11. Zestawienie współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla niklu.

Autor	Metoda	Postać metalu	T [°K]	γ
Wood, Wise [114]	Wise'a 1	drut	303	2.5×10^{-1}
	Wooda		358	1.3×10^{-1}
			473	1.9×10^{-1}
			623	1.7×10^{-1}
			873	1.4×10^{-1}
Palczewska Frąckiewicz [106]	Smitha,	blacha \times	195	1.8×10^{-2}
	Linnetta		297	2.8×10^{-2}
Ratajczyk kowa [110]	Smitha,	blacha	298	3×10^{-3}
	Linnetta	blacha \times	298-570	2.3×10^{-2}
Hardy Linnett [103]	Smitha, Linnetta	blacha	poko- jowa	1.1×10^{-2}
Melin, Ma- dix [118]	Wise'a 1 Wooda	drut	poko- jowa	1.0×10^{-1}

\times po rozkładzie wodoru niklu



Rys.8.7. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla grubych filmów Ni. Wyniki powtórnej analizy danych doświadczalnych Karpińskiego [112]. Grubość filmów $\sim 4000 \text{ \AA}$.

- Eksperyment 1.
- △ Eksperyment 2.

niklowych w aparaturze bardzo podobnej do opisanej w tym rozdziale. Stosował on również zbliżoną procedurę przygotowania filmów. Aby ułatwić porównanie z filmami cienkimi postanowiono powtórnie opracować rezultaty pomiarów Karpińskiego wykorzystując metodę obliczeń stosowaną w niniejszej pracy (program 8.4.1). Wyniki podane są na wykresie 8.7.

B. W tabelach 8.12 i 8.13 podano wartości współczynników rekombinacji dla cienkich filmów niklu na kwarou i pyreksie. Do obliczeń stosowano program 8.4.2. Uderzającą cechą tych filmów jest bardzo nienormowana aktywność. W temperaturach wysokich, tj. w

Tabela 8.12. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Ni na kwarcu .
Eksperyment nr 5 .

Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ		1000/T	ln(γ)
			Analiza w oparciu o równanie (6.6)	Analiza metodą Smitha-Linnetta		
1	449.0	.077	$3.56_{10}-2$	$3.40_{10}-2$	2.227	-3.336
2	449.0	.073	$3.14_{10}-2$	$3.02_{10}-2$	2.227	-3.461
3	362.5	.070	$2.19_{10}-2$	$2.11_{10}-2$	2.759	-3.820
4	363.0	.070	$1.67_{10}-2$	$1.62_{10}-2$	2.755	-4.095
5	299.5	.070	$9.83_{10}-3$	$9.59_{10}-3$	3.339	-4.622
6	299.5	.070	$8.46_{10}-3$	$8.27_{10}-3$	3.339	-4.772
7	245.5	.070	$1.67_{10}-4$	$1.25_{10}-4$	4.073	-8.698
8	245.5	.070	$1.24_{10}-4$	$8.81_{10}-5$	4.073	-8.992
9	216.0	.070	$1.14_{10}-4$	$8.16_{10}-5$	4.630	-9.080
10	216.0	.070	$9.23_{10}-5$	$6.34_{10}-5$	4.630	-9.291
11	447.5	.068	$3.45_{10}-2$	$3.31_{10}-2$	2.235	-3.367
12	447.5	.065	$3.30_{10}-2$	$3.18_{10}-2$	2.235	-3.410

Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

Tabela 8.13. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Ni na pyreksie .
Eksperyment nr 34 .

Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ		1000/T	ln(γ)
			Analiza w oparciu o równanie (6.6)	Analiza metodą Smitha-Linnetta		
1	453.0	.090	3.68_{10}^{-2}	3.46_{10}^{-2}	2.208	-3.301
2	453.0	.090	3.01_{10}^{-2}	2.85_{10}^{-2}	2.208	-3.503
3	363.0	.090	2.42_{10}^{-2}	2.28_{10}^{-2}	2.755	-3.723
4	363.0	.090	2.02_{10}^{-2}	1.93_{10}^{-2}	2.755	-3.900
5	298.0	.090	1.26_{10}^{-2}	1.21_{10}^{-2}	3.356	-4.375
6	298.0	.090	9.47_{10}^{-3}	9.14_{10}^{-3}	3.356	-4.660
7	245.0	.090	1.46_{10}^{-4}	1.07_{10}^{-4}	4.082	-8.833
8	245.0	.090	1.50_{10}^{-4}	1.10_{10}^{-4}	4.082	-8.808
9	215.0	.090	1.06_{10}^{-4}	7.55_{10}^{-5}	4.651	-9.156
10	215.0	.090	1.27_{10}^{-4}	9.36_{10}^{-5}	4.651	-8.971
11	453.0	.090	2.17_{10}^{-2}	2.08_{10}^{-2}	2.208	-3.829
12	453.0	.090	2.09_{10}^{-2}	2.00_{10}^{-2}	2.208	-3.868

Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

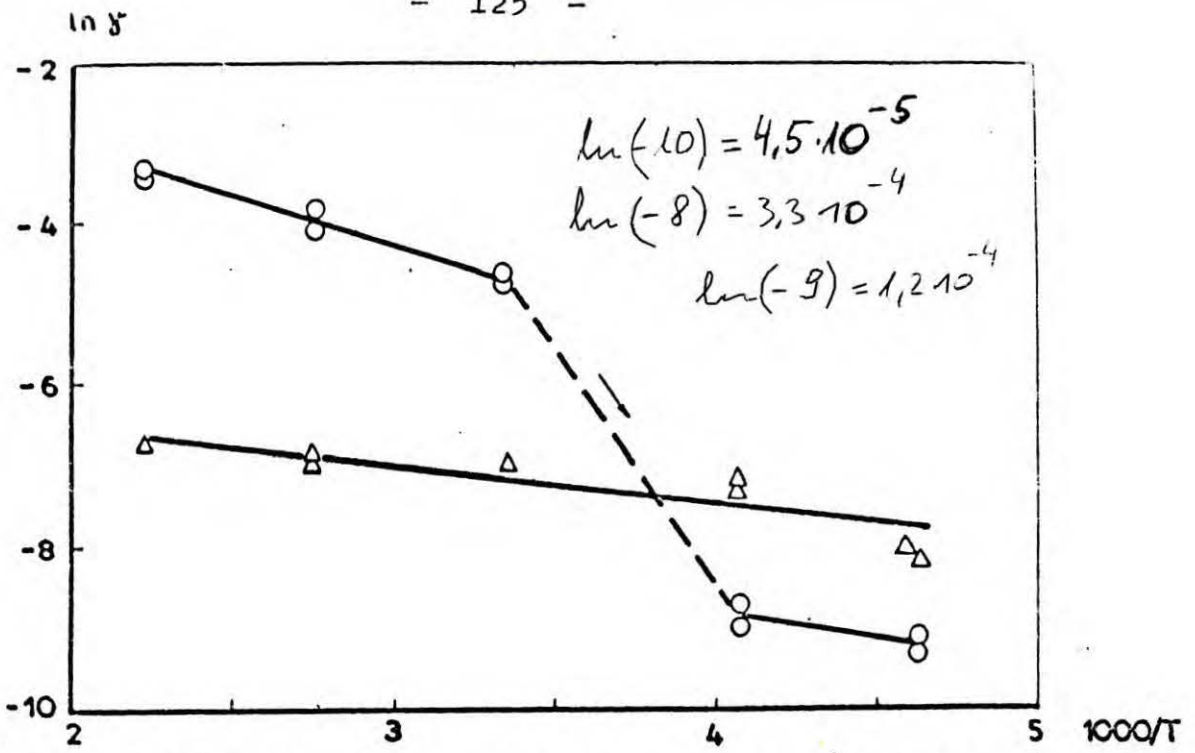
przedziale 25 - 180 °C, są one kilkakrotnie bardziej aktywne niż blachy i o ponad rząd aktywniejsze niż filmy grube. W temperaturach niskich - 28 °C i - 58 °C następował gwałtowny spadek aktywności o prawie trzy rzędy, $10^{-2} \rightarrow 10^{-5}$.

Na rys.8.8 i 8.9 wykreślono zależność współczynnika rekombinacji od temperatury dla filmów niklowych oraz dla odpowiednich podłoży. Efekt zatrucia zaznaczono linią przerywaną. Widać, że aktywność zatrutego filmu spada nawet poniżej aktywności danego podłoża. Spadek ten jest zjawiskiem odwracalnym. Powrót do temperatury 180 °C powoduje odtworzenie się pierwotnej aktywności.

Efekt zatrucia obserwowano dla wszystkich badanych filmów niklowych osadzonych na pyreksie i kwarcu. Na rysunkach 8.10a, 8.10b i 8.10c zestawiono wykresy zależności γ od temperatury dla trzech innych eksperymentów. Czasami zatrucie następowało już w temperaturze pokojowej (eksperyment 13).

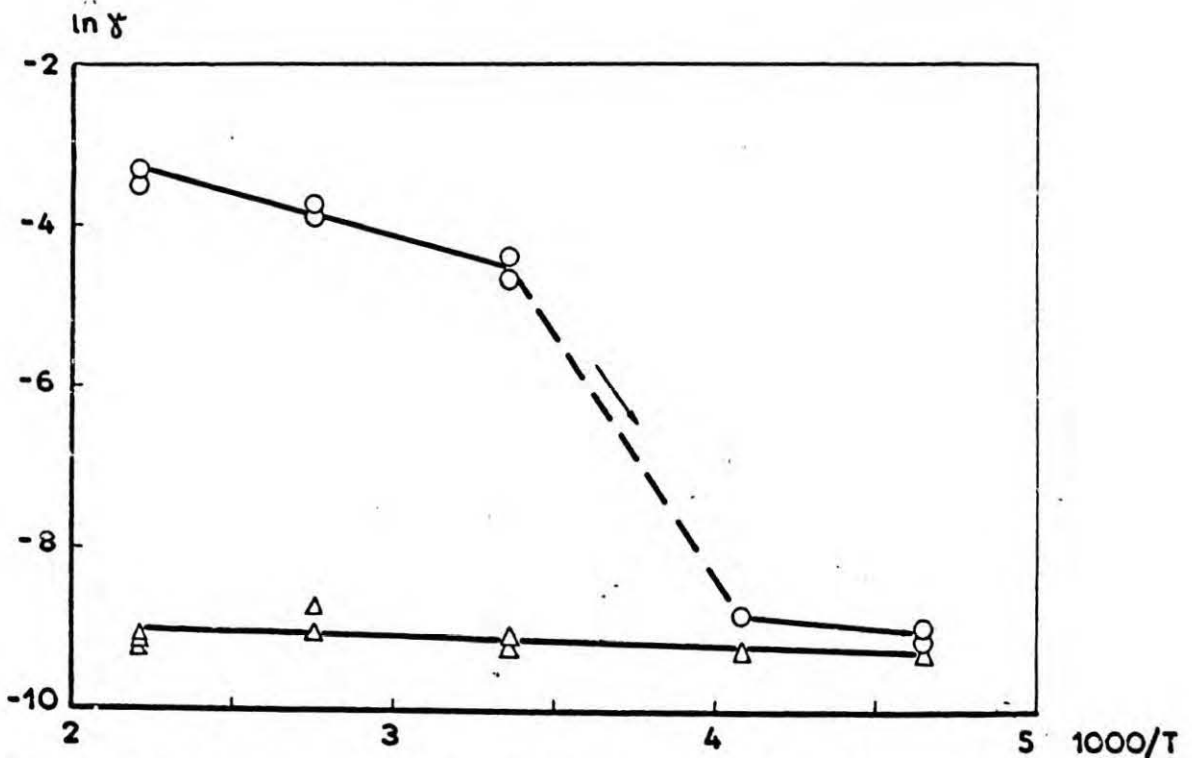
Nieco inaczej zachowywały się filmy nikłowe napyłone na podłoża o rozwiniętej powierzchni. Wyniki obliczeń podano w tabeli 8.14 dla kwarcu matowego i w tabeli 8.15 dla Al_2O_3 ; wykreślono je wraz z odpowiednimi nośnikami na rys.8.11 i 8.12. Filmy te zatrują się dopiero w najniższej temperaturze, tj. - 58 °C, przy czym aktywność spada wówczas poniżej aktywności danego podłoża. Po podniesieniu temperatury do - 28 °C zatrucie utrzymuje się. W obszarze niskich temperatur obserwowane jest więc zjawisko, które można nazwać histerezą aktywności. Dalsze podniesienie temperatury do 180 °C odtwarza wysoką aktywność.

W rozdziale 6 wykazano, że spadkowi aktywności badanej powierzchni powinno towarzyszyć zwiększenie stężenia atomów w bocznym ramieniu (str.83). Efekt taki był obserwowany. Spoinę



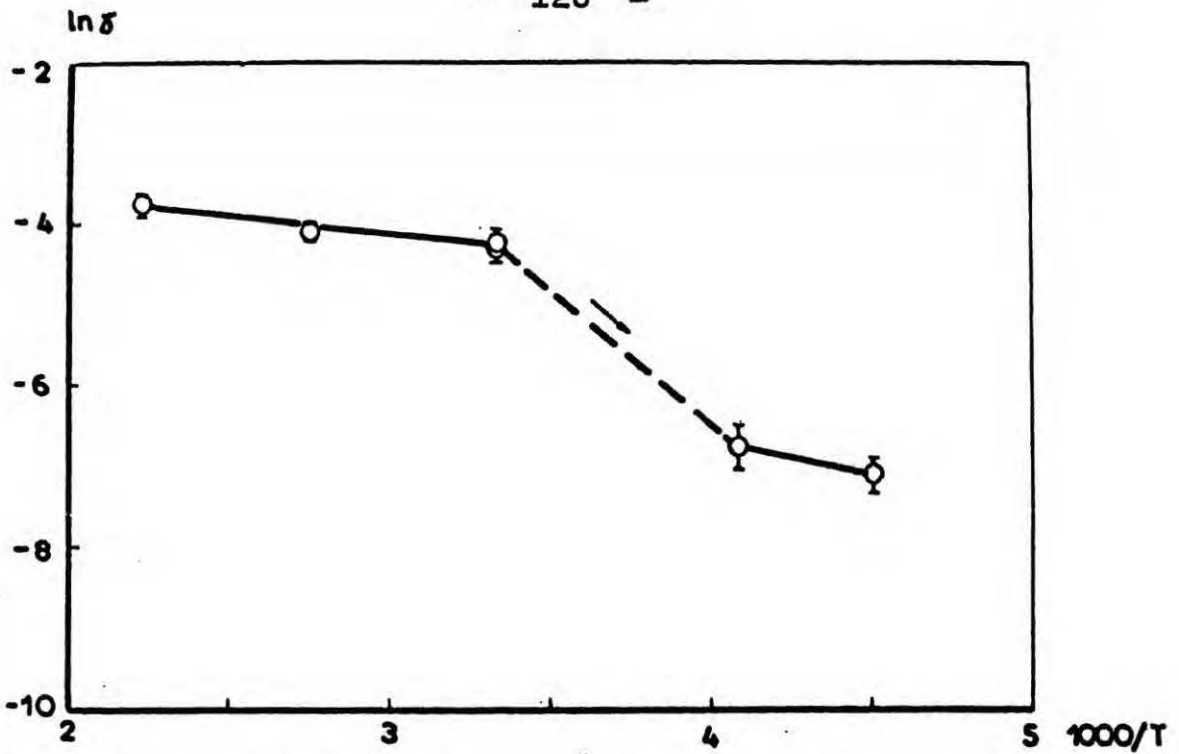
Rys.8.8. Porównanie aktywności filmu Ni na kwarcu (○) z aktywnością powierzchni kwarcu (△).

- Eksperyment nr 5.
- △ Eksperyment nr 4.

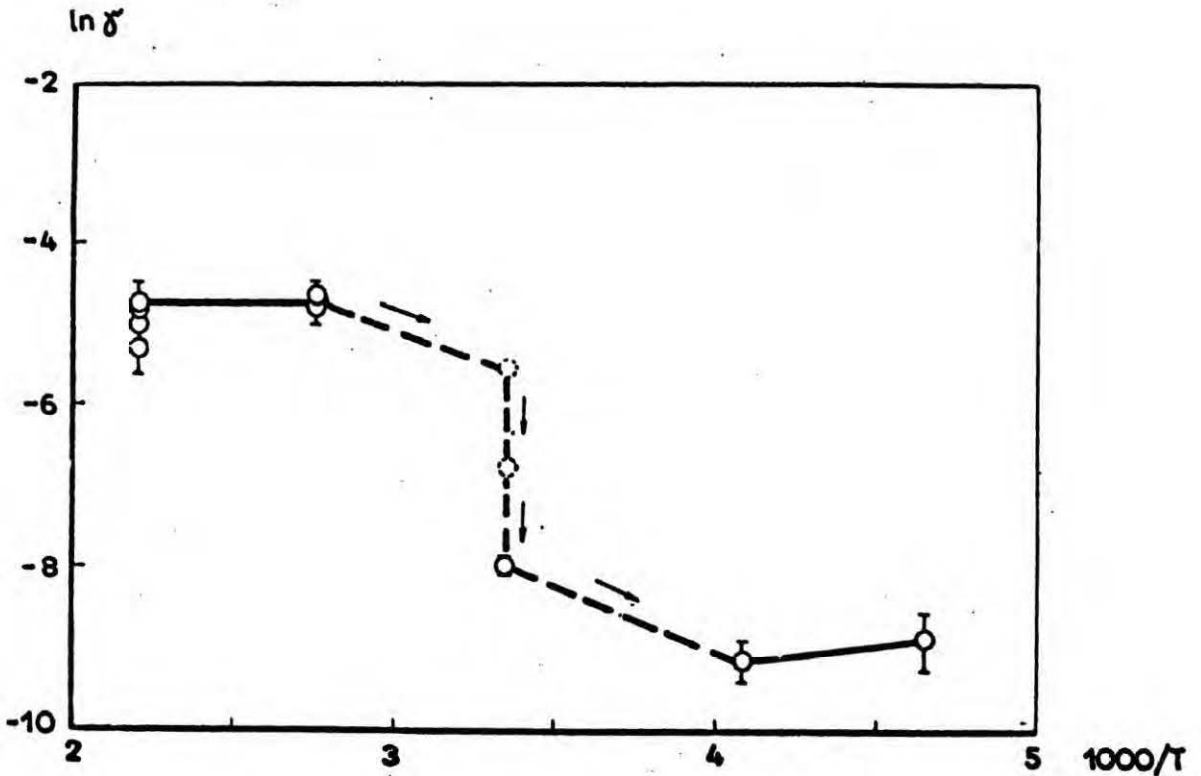


Rys.8.9. Porównanie aktywności filmu Ni na pyreksie (○) z aktywnością powierzchni pyreksu (△).

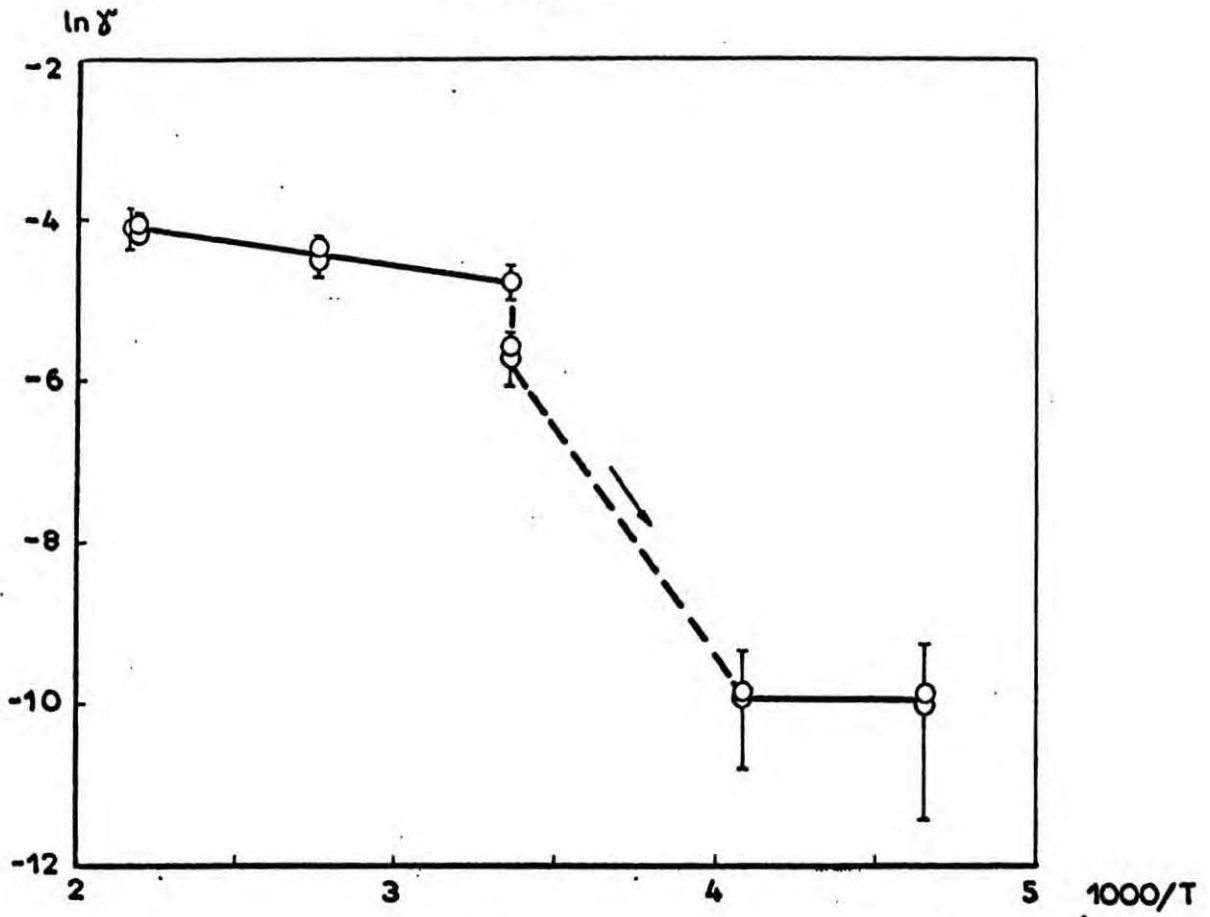
- Eksperyment nr 34.
- △ Eksperyment nr 17.



Rys.8.10 a. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Ni na kwarcu. Eksperyment nr 10.



Rys.8.10 b. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Ni na kwarcu. Eksperyment nr 13.



Rys.8.10 o. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Ni na pyreksie. Eksperyment nr 16.

Tabela 8.14. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Ni na kwarcu matowym .
Eksperyment nr 9 .

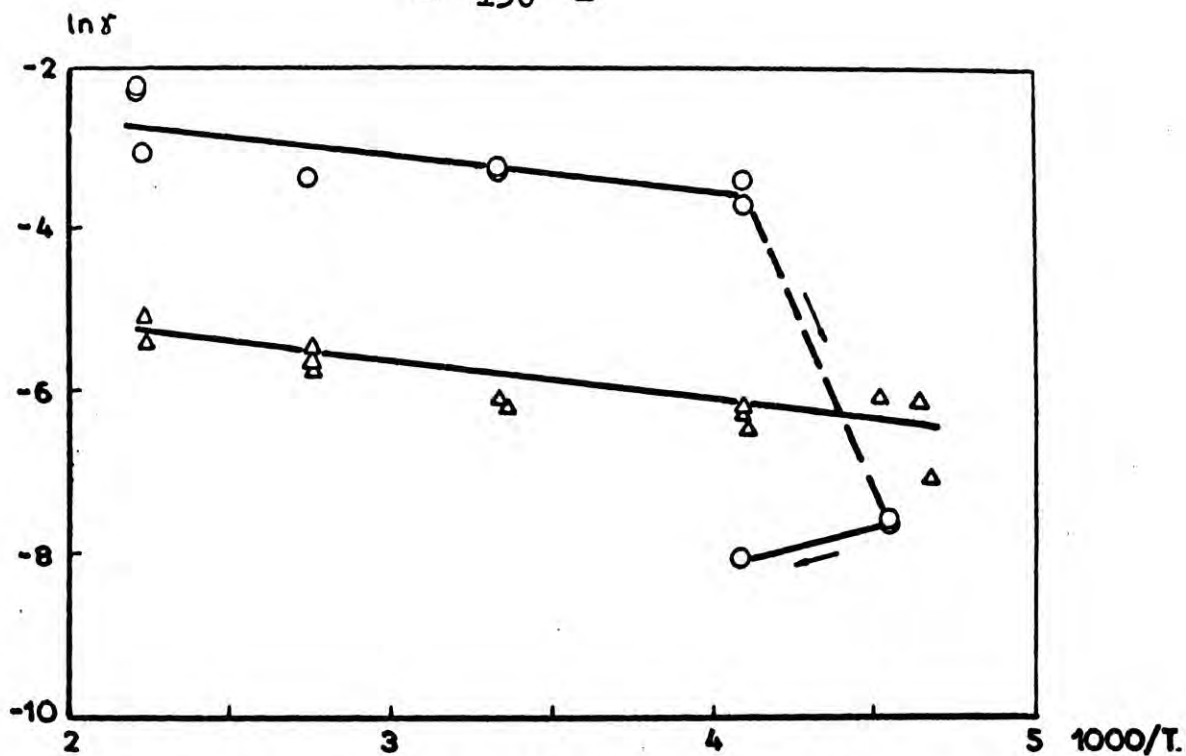
Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ		1000/T	ln(γ)
			Analiza w oparciu o równanie (6.6)	Analiza metodą Smitha-Linnetta		
1	449.0	.061	4.55_{10}^{-2}	4.35_{10}^{-2}	2.227	-3.091
2	449.0	.061	4.78_{10}^{-2}	4.55_{10}^{-2}	2.227	-3.040
3	365.5	.061	3.54_{10}^{-2}	3.37_{10}^{-2}	2.736	-3.340
4	365.5	.061	3.46_{10}^{-2}	3.30_{10}^{-2}	2.736	-3.364
5	300.5	.060	3.68_{10}^{-2}	3.47_{10}^{-2}	3.328	-3.302
6	300.5	.061	3.97_{10}^{-2}	3.72_{10}^{-2}	3.328	-3.227
7	244.5	.061	3.46_{10}^{-2}	3.22_{10}^{-2}	4.090	-3.365
8	244.5	.061	2.30_{10}^{-2}	2.18_{10}^{-2}	4.090	-3.773
9	220.0	.061	5.15_{10}^{-4}	4.54_{10}^{-4}	4.545	-7.571
10	220.0	.061	4.88_{10}^{-4}	4.25_{10}^{-4}	4.545	-7.626
11	245.0	.061	3.17_{10}^{-4}	2.54_{10}^{-4}	4.082	-8.057
12	452.5	.061	1.05_{10}^{-1}	9.62_{10}^{-2}	2.210	-2.252
13	452.5	.061	9.74_{10}^{-2}	8.95_{10}^{-2}	2.210	-2.329

Uwaga ! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

Tabela 8.15. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Ni na Al_2O_3 .
Eksperyment nr 33.

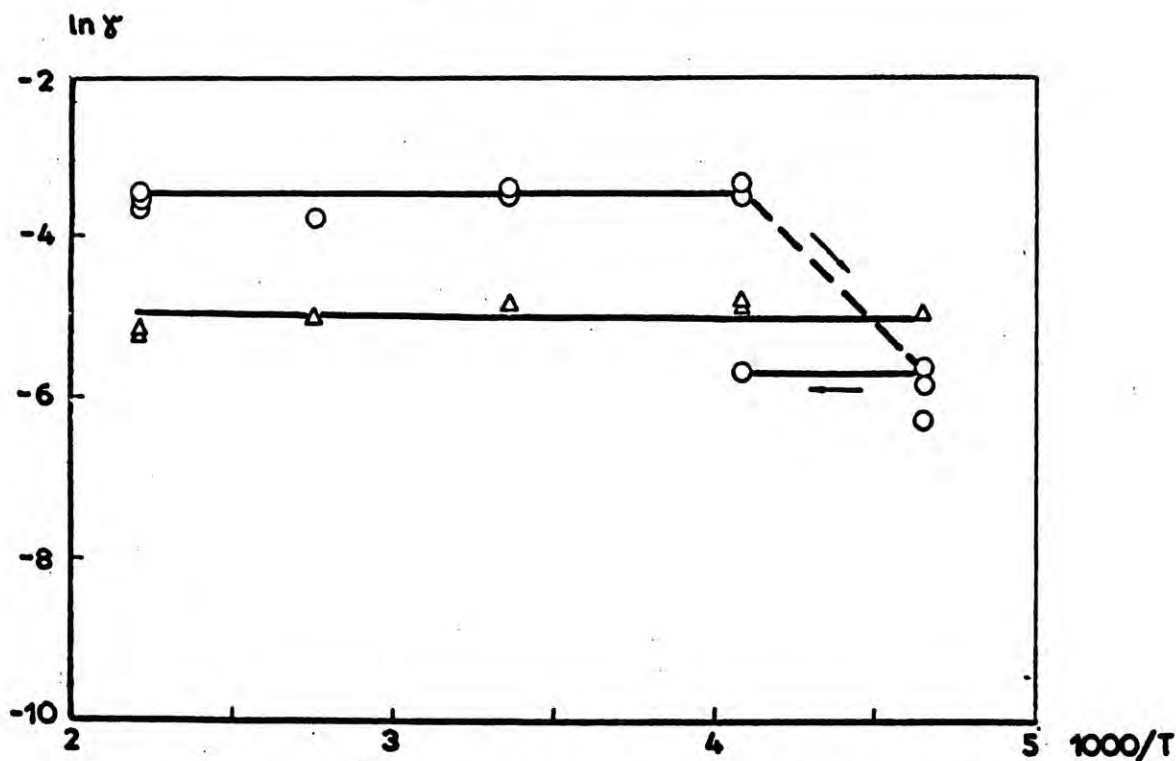
Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ		1000/T	$\ln(\gamma)$
			Analiza w oparciu o równanie (6.6)	Analiza metodą Smitha-Linnetta		
1	453.0	.087	3.12_{10}^{-2}	2.97_{10}^{-2}	2.208	-3.466
2	453.0	.087	2.55_{10}^{-2}	2.44_{10}^{-2}	2.208	-3.670
3	363.0	.087	2.33_{10}^{-2}	2.22_{10}^{-2}	2.755	-3.758
4	363.0	.087	2.26_{10}^{-2}	2.15_{10}^{-2}	2.755	-3.791
5	298.0	.087	3.05_{10}^{-2}	2.83_{10}^{-2}	3.356	-3.490
6	298.0	.087	3.39_{10}^{-2}	3.13_{10}^{-2}	3.356	-3.385
7	245.0	.087	3.62_{10}^{-2}	3.27_{10}^{-2}	4.082	-3.319
8	245.0	.087	3.04_{10}^{-2}	2.78_{10}^{-2}	4.082	-3.494
9	215.0	.087	3.77_{10}^{-3}	3.69_{10}^{-3}	4.651	-5.580
10	215.0	.087	3.00_{10}^{-3}	2.94_{10}^{-3}	4.651	-5.810
11	215.0	.087	1.91_{10}^{-3}	1.88_{10}^{-3}	4.651	-6.259
12	245.0	.087	3.47_{10}^{-3}	3.40_{10}^{-3}	4.082	-5.664
13	453.0	.087	3.36_{10}^{-2}	3.18_{10}^{-2}	2.208	-3.395
14	453.0	.087	2.86_{10}^{-2}	2.72_{10}^{-2}	2.208	-3.556

Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.



Rys.8.11. Porównanie aktywności filmu Ni na kwarcu matowym (○) z aktywnością powierzchni kwarcu matowego (△).

- Eksperyment nr 9.
- △ Eksperymenty nr 3 i 6.



Rys.8.12. Porównanie aktywności filmu Ni na Al_2O_3 (○) z aktywnością powierzchni Al_2O_3 (△).

- Eksperyment nr 33.
- △ Eksperyment nr 32.

sondy umieszczano tuż przed badanym filmem i rejestrowano zmiany jej wskazań po obniżeniu temperatury do -28°C . Zapis rejestratora dla niektórych filmów podany jest na rys.8.13. Jak wynika z niego, zatrutowaniu filmów niklowych towarzyszyło 2-4 krotne zwiększenie siły termoelektrycznej, co odpowiada w przybliżeniu takiemu samemu wzrostowi stężenia atomów.

8.7.3. Miedź

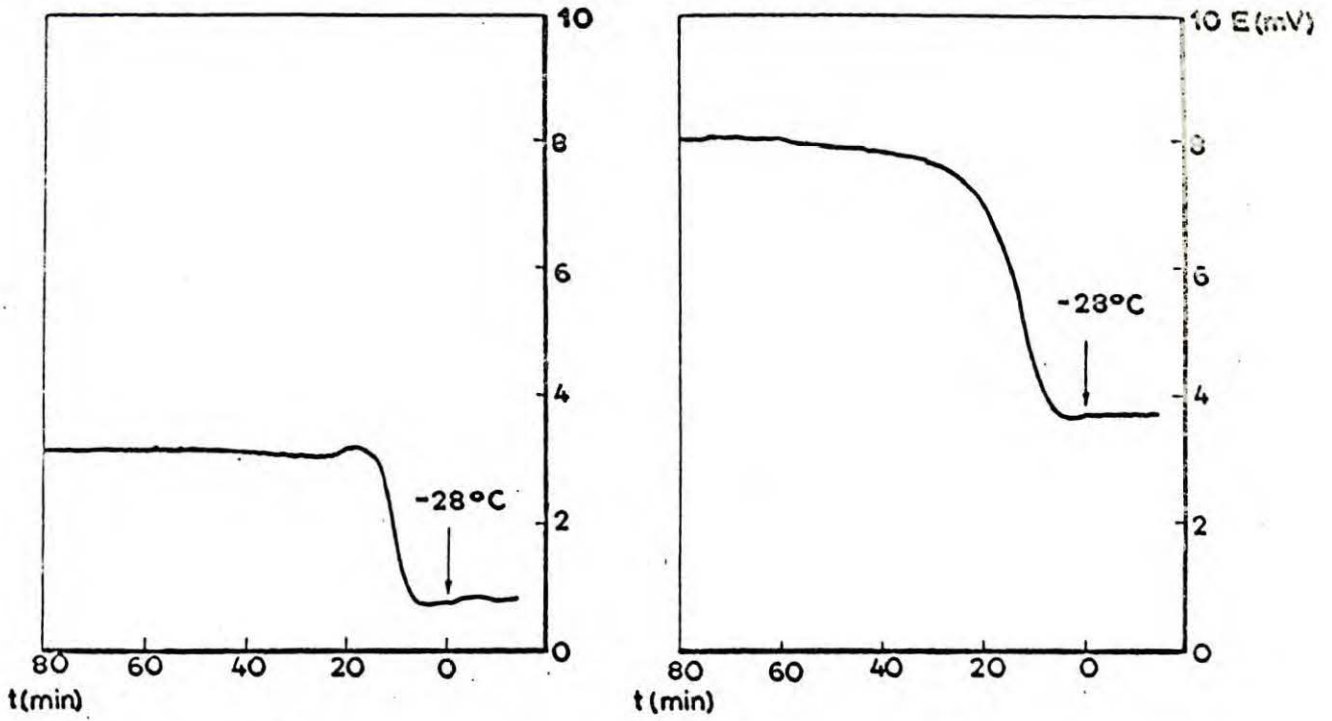
A. W tabeli 8.16 zebrano otrzymane dotychczas wartości współczynników rekombinacji dla drutów, blach i filmów. Duży rozrzut wartości γ związany jest z różnorodnością stosowanych metod i obiektów. Wydaje się jednak, że metal ten jest nieco mniej aktywny od niklu.

B. Obserwowane wartości γ podane są w tabeli 8.17 i na wykresie 8.14. Aktywność cienkiego filmu miedzi jest również wyższa niż blach i filmu grubego; w obszarze wysokich temperatur jest zbliżona do aktywności cienkich filmów niklu. Utrzymuje się ona w całym badanym przedziale temperatur.

8.7.4. Stopy Ni Cu

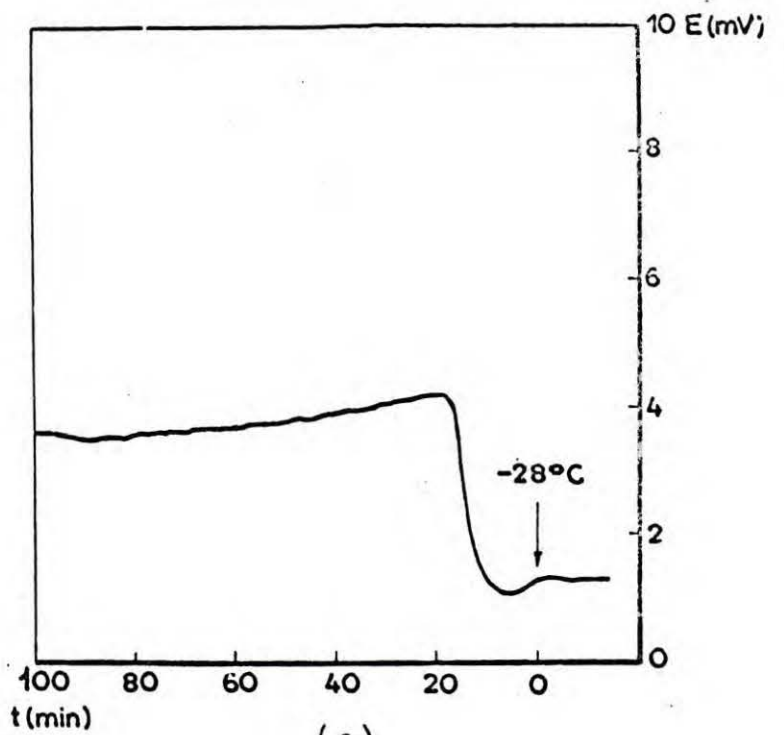
A. Aktywność stopów Ni Cu w stosunku do reakcji rekombinacji atomowego wodoru badana była przez Palczewską i in. (blachy) [109,111], Hardy'ego i Linnetta (blachy) [103], Karpińskiego (grube filmy) [112,113].

Karpiński [112,113] zauważył zmniejszenie aktywności grubych filmów Ni Cu o zawartości miedzi od 3 do 43 % wag. w temperaturach poniżej pokojowej. Efekt ten autor przypisał tworzeniu się fazy wodorkowej w stopie. Dla porównania z obiektami badanymi w niniejszej pracy przeliczono ponownie wyniki Karpiń-



(a)

(b)



(c)

Rys.8.13. Wzrost wskazań ruchomej sondy katalitycznej w czasie zatrutowania się filmów niklowych.

- a. Eksperyment nr 34.
- b. Eksperyment nr 13.
- c. Eksperyment nr 10.

Tabela 8.16. Zestawienie współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla miedzi.

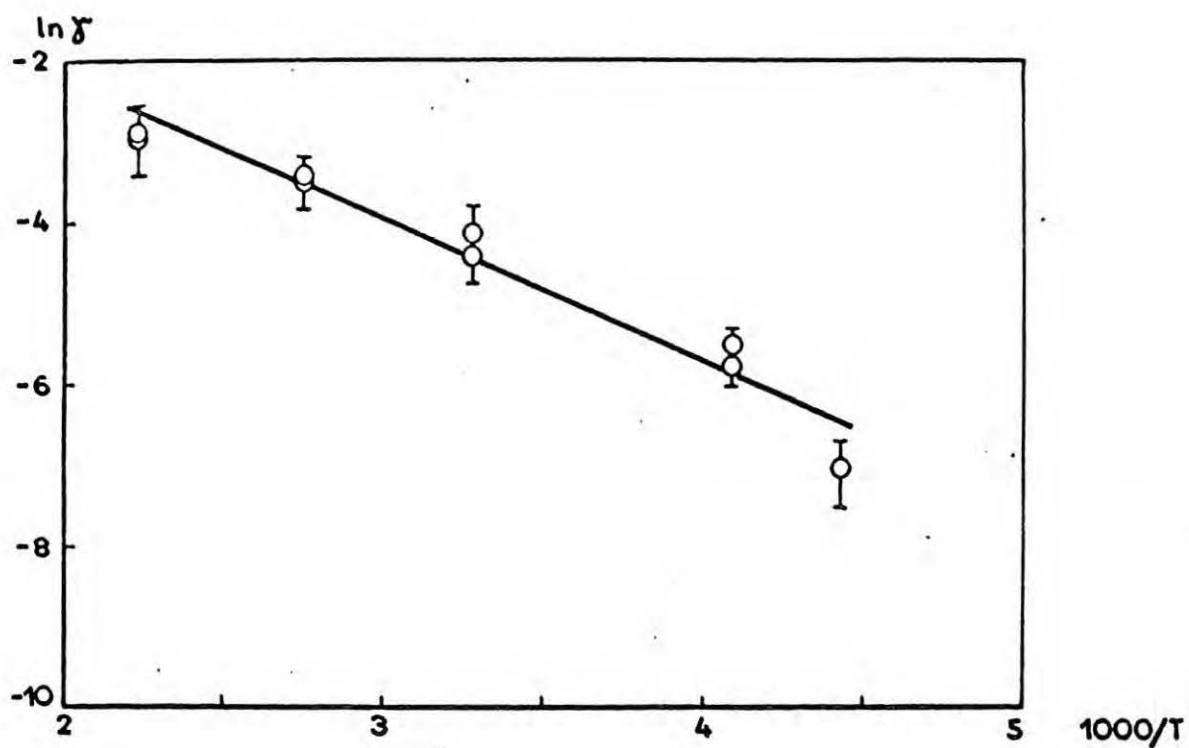
Autor	Metoda	Postać metalu	T [°K]	γ
Wood, Wise [114]	Wise'a i Wooda	drut	333	1.4×10^{-1}
			543	1.0×10^{-1}
			693	1.0×10^{-1}
Palczewska i in. [109]	Smitha, Linnetta	blacha	292	2.0×10^{-2}
Hardy, Linnett [103]	Smitha, Linnetta	blacha	poko- jowa	2.9×10^{-3} *
Melin, Ma- dix [118]	Wise'a i Wooda	drut	poko- jowa	9×10^{-2} (0.09)
Karpiński [112]	Smitha, Linnetta	film	473	$1.2-2.3 \times 10^{-3}$
			363	1.5×10^{-3}
			293	$8.5-14.5 \times 10^{-4}$
			247	$9.9 - 11 \times 10^{-4}$
			213	6.95×10^{-4}
Kisliuk Tretjakow [125]	Kisliuka i Tretja- kowa	film	293	$1.5-1.8 \times 10^{-1}$
			333	$1.0-1.7 \times 10^{-1}$
			400	$1.0-1.7 \times 10^{-1}$

* Wartość odczytana z wykresu

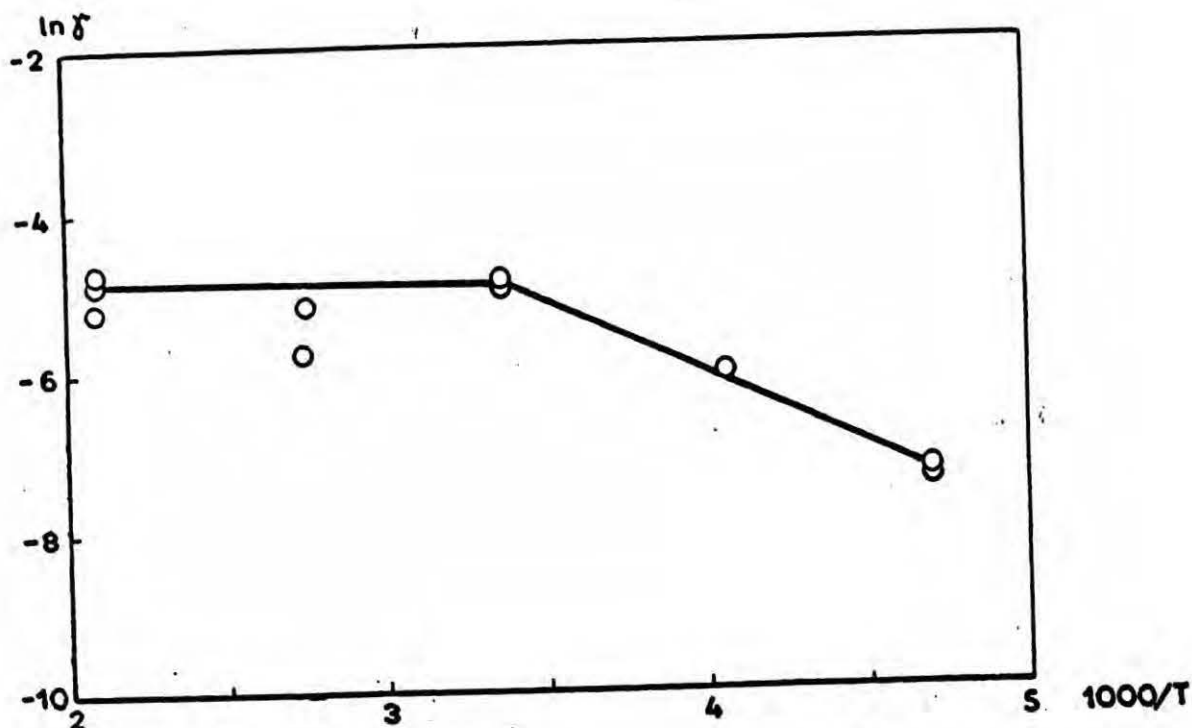
Tabela 8.17. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Cu na kwarcu .
 Eksperyment nr 11 .

Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ Analiza metodą Smitha-Linnetta	1000/T	$\ln(\gamma)$
1	449.0	.074	$5.16_{10^{-2}}$	2.227	-2.965
2	449.0	.074	$5.60_{10^{-2}}$	2.227	-2.882
3	363.5	.074	$3.31_{10^{-2}}$	2.751	-3.408
4	363.5	.074	$3.01_{10^{-2}}$	2.751	-3.502
5	305.0	.074	$1.67_{10^{-2}}$	3.279	-4.094
6	305.0	.074	$1.22_{10^{-2}}$	3.279	-4.405
7	244.5	.074	$4.14_{10^{-3}}$	4.090	-5.487
8	244.5	.074	$3.27_{10^{-3}}$	4.090	-5.724
9	225.5	.074	$8.97_{10^{-4}}$	4.435	-7.016

Uwaga ! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.



Rys.8.14. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Cu na kwarcu. Eksperyment nr 11.



Rys.8.15. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla grubego filmu stopu NiCu o zawartości 23 % Cu. Wyniki powtórnej analizy danych doświadczalnych Karpińskiego [112].

skiego dla stopu zawierającego 23 % Cu stosując program 8.4.1. Rezultaty obliczeń wykreślono na rys.8.15. Zgodność z wartościami współczynników rekombinacji podanymi przez Karpińskiego jest lepsza niż 20 %.

B. Cienkie filmy NiCu wykazywały aktywność nieco niższą i mniej zróżnicowaną niż czyste metale, ograniczono się więc do obliczania współczynnika rekombinacji metodą Smitha - Linnetta (program 8.4.1). Wartości współczynników rekombinacji zbliżone są do otrzymywanych przez Karpińskiego [112]. Film o największej zawartości niklu (otrzymany przez napylenie z drutu

zawierającego 0.5 % Cu) początkowo zachowywał się podobnie jak filmy nikłowe (tabela 8.18, rys.8.16). W temperaturze $- 28^{\circ}\text{C}$ obserwowano również gwałtowny spadek aktywności. Jednak po dalszym obniżeniu temperatury do $- 58^{\circ}\text{C}$ aktywność filmu nieoczekiwanie wzrastała.

W tabeli 8.19 oraz na rys.8.17 podano wyniki dla filmu stopu napyłonego z drutu zawierającego 5 % Cu. Również jest widoczny nieznaczny wzrost aktywności w najniższej temperaturze. Film ten uległ przejściowemu zatruciu po obniżeniu temperatury do $- 28^{\circ}\text{C}$; wskazują na to zarejestrowane wskazania ruchomej sondy (rys.8.18). Zaobserwowano wzrost aktywności filmu po serii pomiarów $180 \rightarrow - 58^{\circ}\text{C}$.

Kolejny film napyłano z drutu o zawartości 20 % Cu. Analiza ilościowa wykazała obecność jedynie miedzi w filmie; zawartość niklu była poniżej czułości stosowanych metod analitycznych. Film ten zachowywał się dość podobnie do filmu miedzi (tabela 8.20, rys.8.19); miał on nieco mniejszą aktywność. Nie obserwowano również efektu zatrucia.

8.7.5. Pallad

A. Opublikowane wartości współczynników rekombinacji dla palladu podano w tabeli 8.21. Dickens, Linnett i Paloczewska [100] zauważyli, że blacha palladowa pod wpływem atomowego wodoru puchnie i deformuje się. Procesowi temu towarzyszył spadek aktywności; współczynnik rekombinacji malał prawie o rząd. Zjawiska te przypisano tworzeniu się wodoru palladu.

B. Usiłowano na wstępie zbadać aktywność grubego filmu palladowego (nieprzezroczystego). Okazało się to niemożliwe, ponieważ film taki pękał i odskakiwał od szkła już w czasie jego

Tabela 8.18. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu stopu NiCu na pyreksie . Stop z przewagą Ni
Eksperyment nr 27 .

Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ Analiza metodą Smitha-Linnetta	1000/T	$\ln(\gamma)$
1	453.0	.087	$3.69_{10^{-3}}$	2.208	-5.602
2	453.0	.087	$4.10_{10^{-3}}$	2.208	-5.498
3	363.0	.087	$3.07_{10^{-3}}$	2.755	-5.785
4	363.0	.087	$2.87_{10^{-3}}$	2.755	-5.853
5	298.0	.087	$1.86_{10^{-3}}$	3.356	-6.285
6	298.0	.087	$1.67_{10^{-3}}$	3.356	-6.397
7	245.0	.087	$5.80_{10^{-5}}$	4.082	-9.755
8	245.0	.087	$7.34_{10^{-5}}$	4.082	-9.519
9	215.0	.089	$2.23_{10^{-4}}$	4.651	-8.407
10	215.0	.089	$2.36_{10^{-4}}$	4.651	-8.352
11	245.0	.090	$1.01_{10^{-4}}$	4.082	-9.200
12	215.0	.090	$2.28_{10^{-4}}$	4.651	-8.387
13	453.0	.090	$5.64_{10^{-3}}$	2.208	-5.177

Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

Tabela 8.19. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu stopu NiCu na pyreksie . Stosunek Ni do Cu ok. 1 : 1 .
Eksperyment nr 29 .

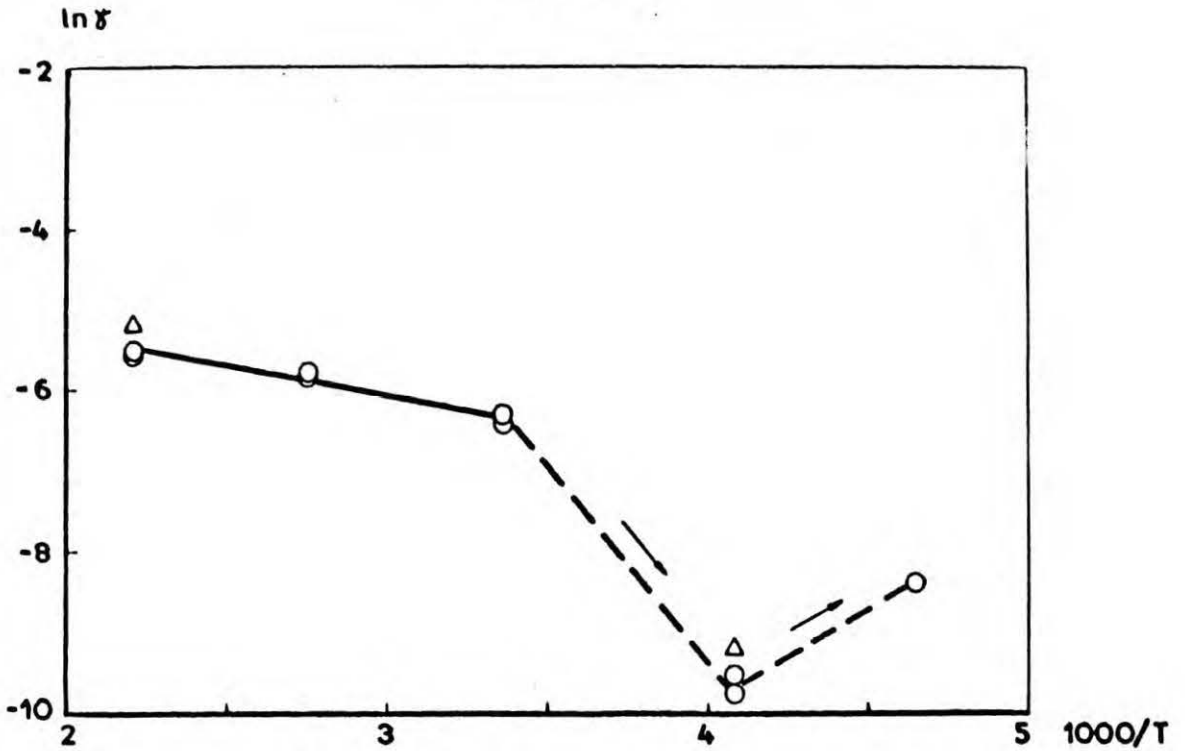
Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ Analiza metodą Smitha-Linnetta	1000/T	$\ln(\gamma)$
1	453.0	.080	$2.61_{10}-2$	2.208	-3.646
2	453.0	.080	$2.15_{10}-2$	2.208	-3.840
3	363.0	.084	$1.47_{10}-2$	2.755	-4.217
4	363.0	.084	$1.22_{10}-2$	2.755	-4.402
5	298.0	.084	$6.45_{10}-3$	3.356	-5.044
6	298.0	.084	$5.82_{10}-3$	3.356	-5.147
7	245.0	.084	$2.69_{10}-3$	4.082	-5.918
8	245.0	.084	$2.92_{10}-3$	4.082	-5.837
9	245.0	.084	$3.49_{10}-3$	4.082	-5.658
10	215.0	.084	$4.45_{10}-3$	4.651	-5.414
11	215.0	.084	$5.36_{10}-3$	4.651	-5.229
12	298.0	.084	$1.86_{10}-2$	3.356	-3.984
13	245.0	.084	$8.45_{10}-3$	4.082	-4.773
14	215.0	.084	$6.72_{10}-3$	4.651	-5.003
15	453.0	.084	$4.07_{10}-2$	2.208	-3.201
16	453.0	.084	$4.13_{10}-2$	2.208	-3.187

Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

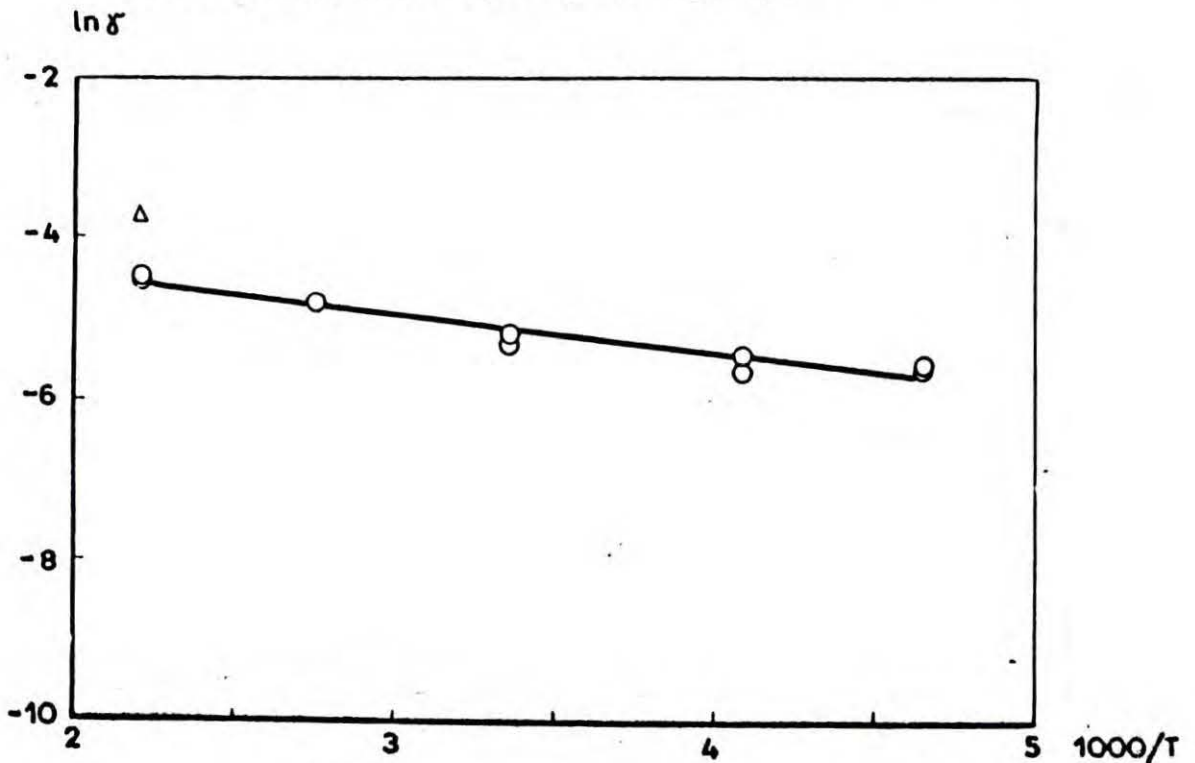
Tabela 8.20. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu stopu NiCu na pyreksie . Stop z przewagą Cu .
Eksperyment nr 30 .

Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ Analiza metodą Smitha-Linnetta	1000/T	$\ln(\gamma)$
1	453.0	.080	$1.15_{10}-2$	2.208	-4.466
2	453.0	.080	$1.05_{10}-2$	2.208	-4.552
3	363.0	.080	$8.54_{10}-3$	2.755	-4.763
4	363.0	.080	$8.07_{10}-3$	2.755	-4.819
5	298.0	.080	$4.92_{10}-3$	3.356	-5.314
6	298.0	.080	$5.75_{10}-3$	3.356	-5.158
7	245.0	.080	$3.53_{10}-3$	4.082	-5.645
8	245.0	.080	$4.43_{10}-3$	4.082	-5.420
9	215.0	.080	$3.92_{10}-3$	4.651	-5.542
10	215.0	.080	$3.74_{10}-3$	4.651	-5.588
11	453.0	.080	$2.42_{10}-2$	2.208	-3.722
12	453.0	.080	$2.34_{10}-2$	2.208	-3.754

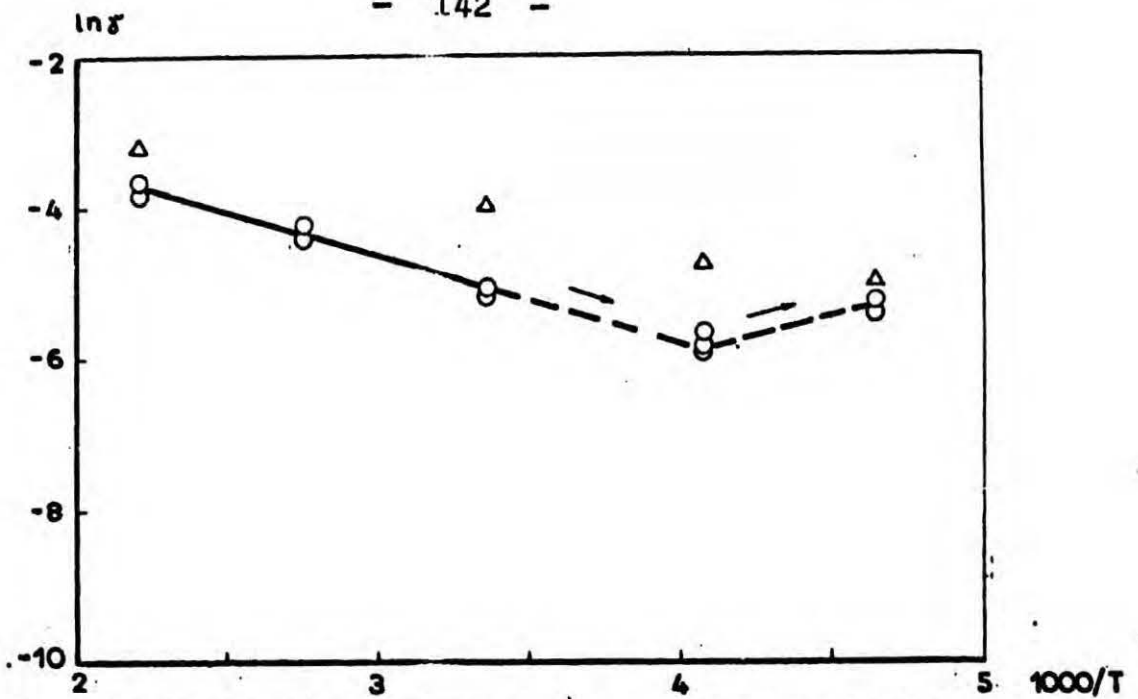
Uwaga! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.



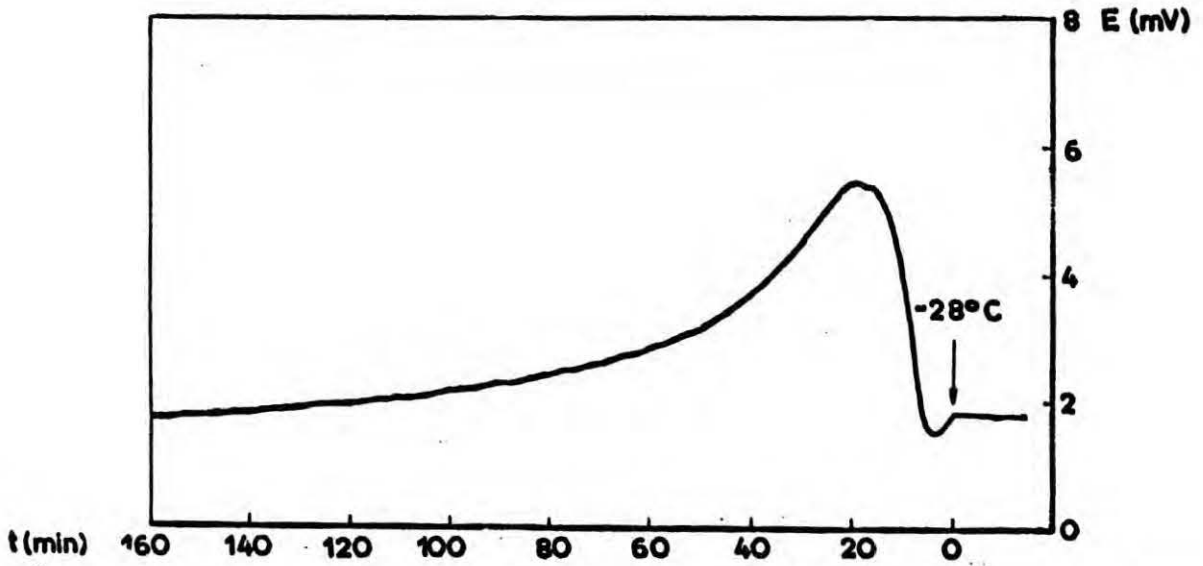
Rys.8.16. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu stopu NiCu na pyreksie. Eksperyment nr 27. Trójkątami oznaczono punkty otrzymane po przejściu od temperatury -58°C do temperatur wyższych. Stop z przewagą Ni.



Rys.8.19. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu stopu NiCu na pyreksie. Eksperyment nr 30. Trójkątami oznaczono punkty otrzymane po powrocie do 180°C . Stop z przewagą Cu.



Rys.8.17. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu stopu NiCu na pyreksie. Eksperyment nr 29. Trójkątami oznaczono punkty otrzymane po przejściu od temperatury -58°C do temperatur wyższych. Stosunek Ni do Cu ok. 1 : 1 .

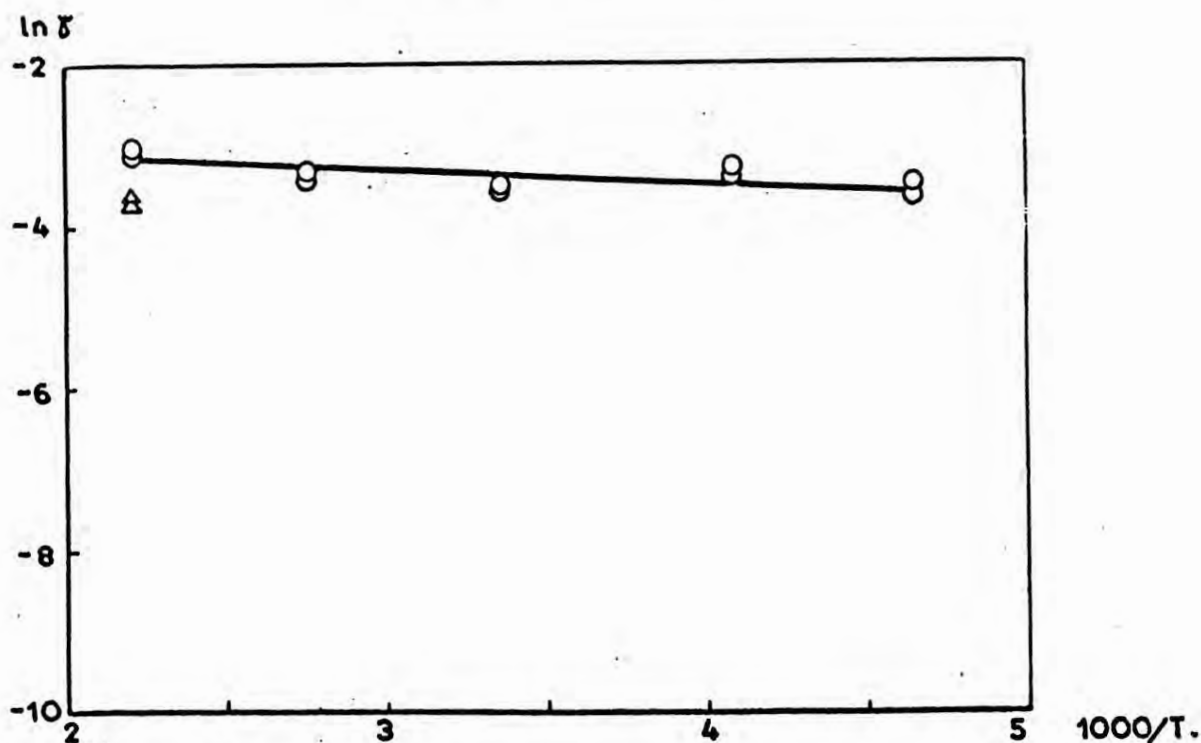


Rys.8.18. Zapis wskazań ruchomej sondy katalitycznej w czasie eksperymentu 29 po obniżeniu temperatury do -28°C .

Tabela 8.21. Zestawienie współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla palladu.

Autor	Metoda	Postać metalu	T [°K]	γ
Wood, Wise [114]	Wise'a i Wooda	drut	448	8.0×10^{-2}
			448	7.3×10^{-2}
			673	5.2×10^{-2}
			763	8.6×10^{-2}
Dickens i in. [100]	Smitha, Linnetta	blacha	294 - 298	$1.2-10 \times 10^{-3}$ *
Hardy, Lin- nett [103]	Smitha, Linnetta	blacha	poko- jowa	7.4×10^{-3}

* Zaobserwowano spadek aktywności powierzchni wskutek oddziaływania z atomowym wodorem.



Rys.8.20. Zależność temperaturowa współczynnika rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Pd na pyreksie. Trójkątami oznaczono punkty otrzymane po powrocie do 180 °C.

redukcji atomowym wodorem. Zachowywał się więc podobnie jak bardzo cienkie blachy palladowe (ok.0.05 mm) [100]. Podobnych efektów, a przynajmniej utraty aktywności, spodziewano się w przypadku cienkich filmów palladu. Doświadczenie nie potwierdziło tych oczekiwań. Obserwowano bardzo wysoką aktywność badanych filmów w przedziale temperatur od 180°C do -58°C; współczynniki rekombinacji utrzymywały się powyżej 10^{-2} . Jako przykład, w tabeli 8.22 oraz na wykresie 8.20 przedstawiono wyniki eksperymentu 35. Z uwagi na dużą aktywność dane doświadczalne opracowano za pomocą programu 8.4.2.

Podczas eksperymentu 38 usiłowano otrzymać wodorek palladu przez zwiększenie ciśnienia wodoru do kilkuset Tr w temperaturze -58°C i odpompowanie aparatury przy włączonych wyładowaniach. Stworzono w ten sposób warunki umożliwiające powstanie β -PdH. Po takiej procedurze zaobserwowano wprawdzie niewielki spadek aktywności, który należy raczej przypisać zanieczyszczeniu powierzchni niż utworzeniu wodoru.

Tabela 8.22. Zestawienie wartości współczynników rekombinacji atomowego wodoru dla filmu Pd na pyreksie .
Eksperyment nr 35 .

Numer pomiaru	T [deg K]	p [Tr]	Współczynnik rekombinacji, γ		1000/T	ln(γ)
			Analiza w oparciu o równanie (6.6)	Analiza metoda Smitha-Linnetta		
1	453.0	.085	4.90 ₁₀ -2	4.55 ₁₀ -2	2.208	-3.017
2	453.0	.085	4.39 ₁₀ -2	4.10 ₁₀ -2	2.208	-3.126
3	363.0	.085	3.59 ₁₀ -2	3.34 ₁₀ -2	2.755	-3.328
4	363.0	.085	3.19 ₁₀ -2	2.99 ₁₀ -2	2.755	-3.444
5	298.0	.085	2.99 ₁₀ -2	2.77 ₁₀ -2	3.356	-3.511
6	298.0	.085	2.74 ₁₀ -2	2.56 ₁₀ -2	3.356	-3.596
7	245.0	.085	3.25 ₁₀ -2	2.95 ₁₀ -2	4.082	-3.427
8	245.0	.085	3.37 ₁₀ -2	3.06 ₁₀ -2	4.082	-3.390
9	215.0	.085	2.56 ₁₀ -2	2.30 ₁₀ -2	4.651	-3.665
10	215.0	.085	3.04 ₁₀ -2	2.70 ₁₀ -2	4.651	-3.493
11	453.0	.085	2.74 ₁₀ -2	2.61 ₁₀ -2	2.208	-3.596
12	453.0	.085	2.39 ₁₀ -2	2.28 ₁₀ -2	2.208	-3.735

Uwaga ! Zapis $a_{10}b$ oznacza $a \times 10^b$.

9. OSZACOWANIE WIELKOŚCI KRYSTALITÓW W FILMACH NIKLU I PALLADU

Stopień dyspersji metalu w katalizatorach osadzonych na nośniku oznaczany jest obecnie następującymi metodami [159,160] :

- a. metodą chemisorpcyjną;
- b. metodą wykorzystującą poszerzenie dyfrakcyjnych linii rentgenowskich;
- c. mikroskopią elektronową;
- d. metodą niskokątowego rozproszenia promieni rentgenowskich (metodą SAXS);
- e. metodą magnetyczną.

Wyidealizowanym modelem katalizatora technologicznego są bardzo cienkie filmy metali [1]. Do oznaczania wielkości krystalitów metalu w takich obiektach powinny się więc stosować wymienione wyżej metody. Anderson wykorzystywał w tym celu metodę chemisorpcyjną oraz mikroskopię elektronową [1,2,4]. W niniejszej pracy ograniczono się tylko do metody chemisorpcyjnej, ponieważ stosowane podłoża - pyreks i kwarc, są nieprzezroczyste dla wiązki elektronów. Z drugiej strony, ilość metalu w badanych filmach jest zbyt mała by umożliwić zastosowanie metod rentgenowskich.

9.1. Metoda chemisorpcyjna

Metoda ta została szczegółowo omówiona w szeregu artykułów przeglądowych [161-164]. Sprowadza się ona do określenia liczby cząsteczek adsorbentu pokrywającej całkowicie powierzchnię metalu. Po pomnożeniu tej wartości przez wielkość powierzchni, którą zajmuje jedna admolekuła, otrzymuje się powierzchnię metalu.

Tak więc omawiana metoda obejmuje trzy zagadnienia:

1. Wybór odpowiedniego adsorbentu. Najważniejsze wymagania stawiane adsorbentowi zebrać można w następujących punktach:
 - a. minimalna adsorpcja fizyczna na nośniku i metalu (możliwie niska temperatura wrzenia);
 - b. możliwie największa selektywność adsorpcji, tzn. możliwie duży stosunek ilości zaadsorbowanej na metalu do ilości zaadsorbowanej na nośniku w tych samych warunkach;
 - c. brak reakcji niepożądanych, jak rozpuszczanie się adsorbentu w metalu, tworzenie się związków objętościowych;
 - d. znany mechanizm adsorpcji.
2. Wybór warunków prowadzenia procesu chemisorpcji - temperatury oraz zakresu ciśnień. Aby uniknąć adsorpcji fizycznej, chemisorpcję należałoby prowadzić w możliwie wysokiej temperaturze. Z drugiej strony, ze wzrostem temperatury zwiększa się również szybkość procesów ubocznych jak dyfuzja do wnętrza fazy metalicznej, desorpcja, adsorpcja aktywowana na nośniku. Należy więc wybrać temperaturę pośrednią, w której procesy te mają niewielki udział (na przykład przez porównanie izobar adsorpcji na metalu i nośniku).
3. Wybór metody eksperymentalnej. Zazwyczaj pomiar polega na określeniu izotermy adsorpcji. Stosowane są statyczne metody objętościowe, rzadziej grawimetryczne. Jako ilość adsorbentu całkowicie pokrywającą powierzchnię metalu przyjmuje się adsorpcję przy dość dowolnie obranym ciśnieniu w obszarze plateau izotermy; najczęściej jest to punkt, od którego izoterma zaczyna przebieg prostoliniowy. Powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę adsorbentu określa się zazwyczaj porównując wielkość powierzchni proszków lub filmów czystych metali określoną metodą BET z objętością chemisorbowanego na niej adsorbentu.

Szerokie zastosowanie znalazły również chemisorpcyjne metody dynamiczne, wykorzystujące chromatografię gazową. Stosowane są dwie grupy tych metod. Pierwsza z nich polega na chromatograficznym określaniu ilości chemisorbowanej z przepływającej mieszaniny adsorbentu oraz obojętnego gazu nośnego. Druga grupa metod polega na określeniu ilości adsorbentu desorbowanego termicznie z danej powierzchni do gazu nośnego. Metody dynamiczne są znacznie szybsze od statycznych, ponadto nie wymagają otrzymywania wysokiej próżni. Uchodzą jednak za mniej dokładne.

Znając ilość metalu oraz jego powierzchnię można oszacować średni rozmiar krystalitów zakładając jednakową ich wielkość oraz jednakowy ich kształt. Przeważnie przyjmuje się, że są to sześciokątne z jedną ścianą w kontakcie z nośnikiem. Wówczas średni rozmiar krystalitów oblicza się z zależności

$$L = 5 m/d S ,$$

gdzie m - masa metalu; d - jego gęstość; S - oznaczona chemisorpcyjnie powierzchnia metalu.

W pracy niniejszej do oznaczania powierzchni filmów niklu i palladu wybrano wodór. Izotermy adsorpcji tego gazu określa się zazwyczaj w temperaturze pokojowej, gdyż wówczas praktycznie nie wykazuje on adsorpcji fizycznej. Na ogół znany jest mechanizm chemisorpcji wodoru na metalach przejściowych w tych warunkach; przeważnie adsorbuje się on dysocjacyjnie, przy czym każdy atom wiąże się z powierzchniowym atomem metalu. Stechiometrię 1:1 obserwowano wielokrotnie, zarówno dla niklu [165, 166] jak i palladu [167]. W takim przypadku powierzchnia metalu przypadająca na cząsteczkę wodoru jest określona poprzez jego strukturę krystalograficzną. Nikiel i pallad krystalizują

w układzie regularnym płasko centrowanym (fcc). Zakładając jednakowy udział płaszczyzn niskoindeksowych (111,110,100) na powierzchni można wykazać, że na cząsteczkę wodoru przypada wówczas powierzchnia

$$s = 1.09342 a^2 ,$$

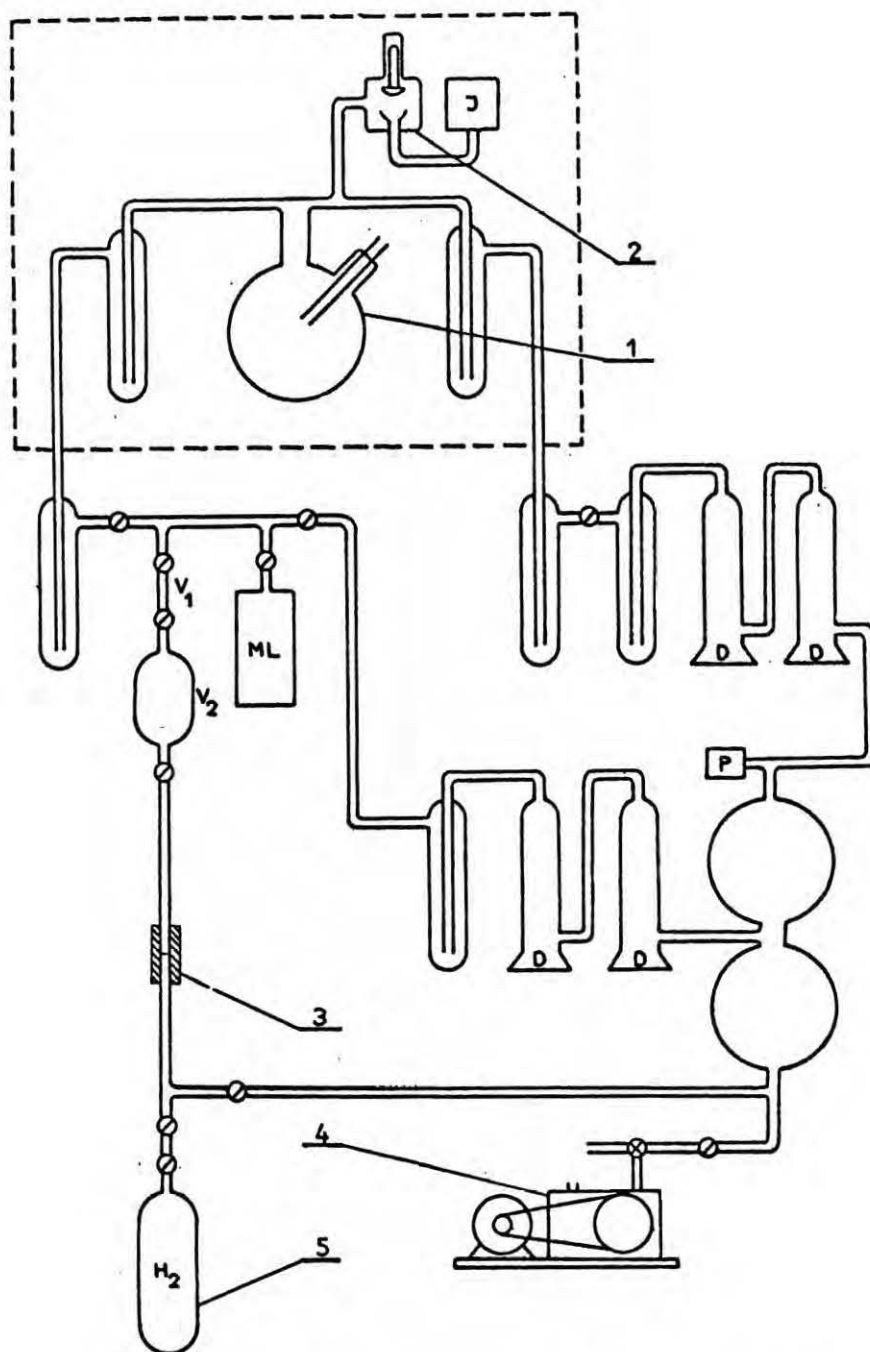
gdzie a jest stałą sieci.

Wadą wodoru jako adsorbentu jest to, że w wielu metalach się on rozpuszcza, szczególnie w palladzie. Należy więc wybrać takie warunki chemisorpcji by rozpuszczona ilość wodoru była pomijalnie mała w porównaniu z ilością adsorbowaną, bądź też stosować procedurę oddzielającą ilość rozpuszczoną od całkowitej sorpcji (na przykład ekstrapolację prostoliniowej części izotermy do ciśnienia równego zeru [168]).

9.2. Opis aparatury oraz wyniki pomiarów

Do wyznaczania izoterm adsorpcji wodoru na cienkich filmach niklu i palladu opracowano statyczną metodę objętościową wymagającą próżni poniżej 10^{-9} Tr. Schemat aparatury jest podany na rys.9.1. Składała się ona z trzech części.

1. Obszar wysokiej próżni. Zawierał on celkę pomiarową oraz miernik ciśnienia. Jest to część aparatury wygrzewana do 400°C ; na schemacie zaznaczono ją przerywaną linią. Ciśnienie kontrolowano głowicą Bayarda-Alperta-Redheada typu GU-11 współpracującą z miernikiem PU-11. Oba elementy wykonane były przez ZOPAP w Warszawie.
2. Układ pompujący. Składał się z czterech pomp dyfuzyjnych rtęciowych zabezpieczonych wymrażarkami z ciekłym azotem oraz pompy rotacyjnej zapewniającej próżnię wstępną rzędu 10^{-3} Tr. Próżnię tą sprawdzano miernikiem oporowym Piraniego



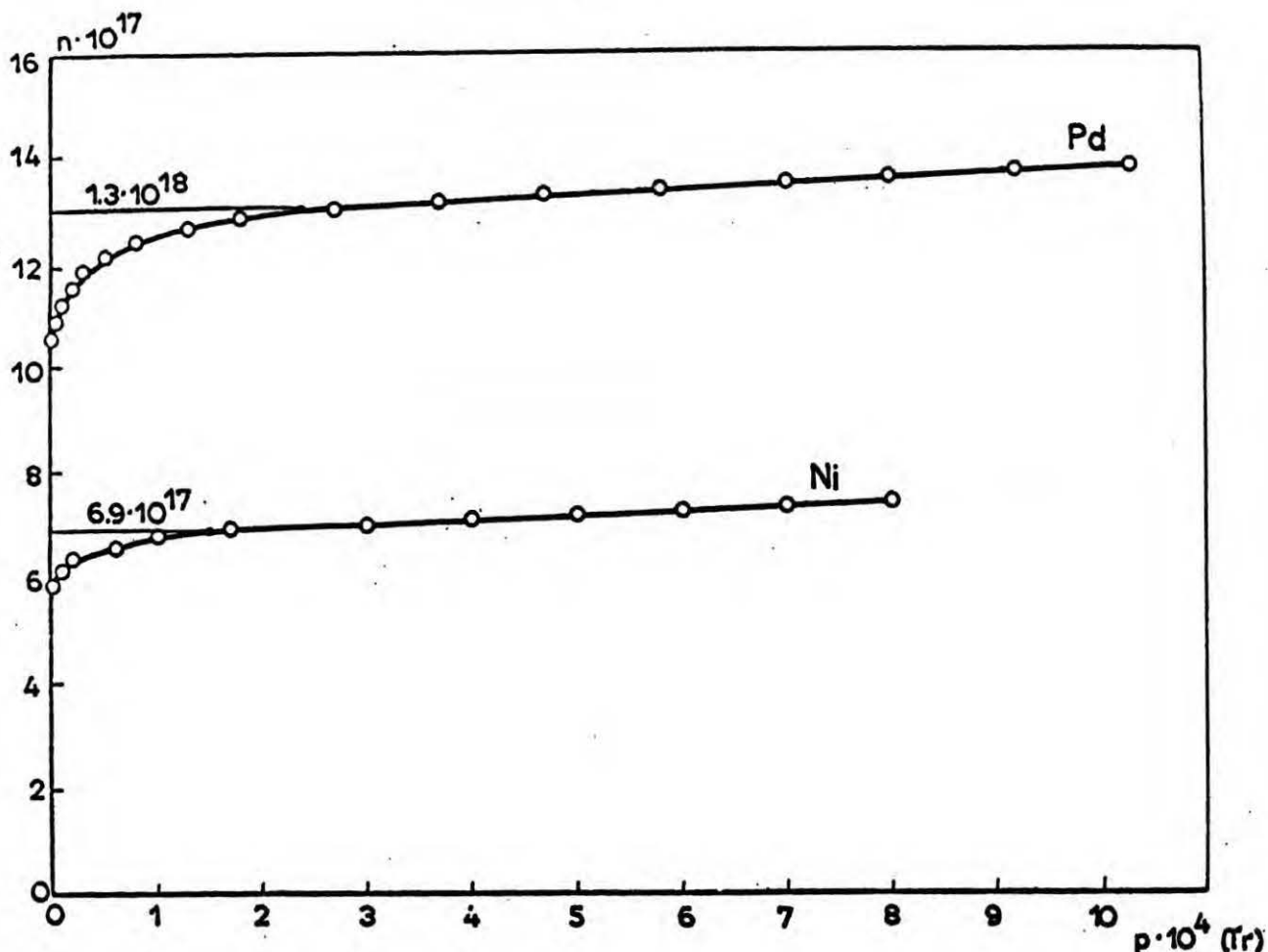
Rys.9.1. Schemat aparatury do badania izoterm adsorpcji wodoru.
J - głowica jonizacyjna; ML - miernik McLeoda; D - pompa dyfuzyjna; P - głowica miernika oporowego; 1 - celka; 2 - zawór kulowy; 3 - filtr palladowy; 4 - pompa rotacyjna; 5 - ampulka z wodorem.

typu PN - 21, również produkowanym przez ZOPAP w Warszawie.

3. Układ dozujący wodór. Stosowano wodór spektralnie czysty ze szklanej ampułki (produkowany przez VEB Technische Gase, Leipzig). Poprzez filtr palladowy wodór przechodził do starannie wycechowanych objętości V_2 i V_1 , skąd dozowano go do celki pomiarowej.

W środku kulistej celki umieszczano odważoną ilość drutu niklowego lub palladowego 0.1 mm, nawiniętą na grzejnik wolframowy. Masa metalu była tak dobrana, by po całkowitym jego odparowaniu uzyskać film o podobnym stężeniu powierzchniowym jak filmy, na których badano kinetykę rekombinacji atomowego wodoru. Po dwukrotnym wygrzaniu aparatury do 400°C oraz starannym odgazowaniu głowicy miernika jonizacyjnego i grzejnika wolframowego uzyskiwano próżnię poniżej 10^{-9} Tr. Film metalu napyłano w temperaturze pokojowej grzejąc oporowo drut wolframowy aż do całkowitego odparowania metalu. Ciśnienie podczas napyłania nie przekraczało 10^{-8} Tr. Po ukończeniu napyłania film stabilizowano przez ok. 0.5 godz. w temperaturze pokojowej. Następnie odcinano zaworem kulowym głowicę miernika jonizacyjnego; odcinano również kranami pompy dyfuzyjne. Objętość V_2 napełniano wodorem o ciśnieniu 0.2 - 0.3 Tr. Poprzez objętość V_1 wprowadzano do celki kolejne porcje gazu. Po każdej porcji mierzone ustalono ciśnienie przyrządem McLeoda.

Na rys.9.2 przedstawiono uzyskane izotermy dla niklu oraz palladu. Obie izotermy mają przebieg prostoliniowy w przedziale ciśnień 10^{-4} - 10^{-3} Tr. W tych warunkach rozpuszczalność wodoru w palladzie można całkowicie zaniedbać [169]. Zbadano również adsorpcję na czystym szkle; okazało się, że jest ona prawie dwa rzędy mniejsza niż na filmie i można również ją pominąć. Po pomiarach celkę odcinano; film analizowano metodami



Rys.9.2. Izotermy adsorpcji wodoru na filmach niklu i palladu.

opisanymi poprzednio (str.107). Stwierdzono, że metal był odparowywany na ściany celki prawie całkowicie (95 %).

Przyjęto, że film jest pokryty warstwą monoatomową wodoru przy ciśnieniu, od którego izoterma ma przebieg prostoliniowy. Wówczas, jak wynika z wykresu 9.2, liczby cząsteczek odpowiadające całkowitemu pokryciu powierzchni wynoszą, odpowiednio dla niklu i palladu, 6.9×10^{17} i 1.3×10^{18} . Opierając się na tych wartościach obliczono powierzchnię metalu w obu filmach oraz średni rozmiar krystalitów stosując poprzednio podane wzory. Zakładano, że mają one kształt sześciątów. Liczbę krystalitów obliczano dzieląc ogólną powierzchnię metalu przez powierzchnię jednego krystalitu. Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 9.1.

Tabela 9.1. Charakterystyka filmów niklu i palladu.

	Ni	Pd
Masa filmu [mg]	1.39	4.21
Stężenie powierzchniowe metalu [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]	2.78	8.42
Liczba atomów metalu	1.43×10^{19}	2.38×10^{19}
Powierzchnia metalu [cm^2]	937	2150
Udział atomów powierzchniowych	0.097	0.109
Średni rozmiar krystalitów [Å]	83	81
Liczba krystalitów	2.70×10^{14}	6.47×10^{14}
Średnia liczba atomów metalu przypadająca na jeden krystalit	52900	36800

Jak zaznaczono wcześniej, do oznaczania wielkości krystalitów w filmach badanych w niniejszej pracy nadaje się jedynie metoda chemisorpcyjna. Stosując ją należy jednak mieć na uwadze liczne założenia związane z tą metodą, które w rzeczywistości nie mogą być całkowicie spełniane. Wymienić należy tu szczególnie założenie jednakowego udziału płaszczyzn niskoindeksowych na powierzchni metalu oraz założenie jednakowego rozmiaru i kształtu krystalitów. Wobec takich założeń upraszczających metoda chemisorpcyjna dostarcza tylko bardzo orientacyjnych wyników. Mimo to wprowadzono ją do niniejszej pracy choćby ustalić przynajmniej rząd przeciętnej wielkości krystalitów, przykładowo w dwóch filmach: niklu i palladu. Do badań użyto filmów wprawdzie o tym samym stężeniu powierzchniowym jakie charakteryzowało filmy, na których badano poprzednio kinetykę rekombinacji (na przykład w eksperymentach 34 i 38), różne były jednak warunki ich przygotowania, szczególnie temperatura napylania i stabilizacji. Stosowano bowiem temperaturę pokojową zamiast 350°C z obawy przed zanieczyszczeniem filmu. Należy więc przypuszczać, że ze względu na spiekanie [170,171], średni rozmiar krystalitów w filmach przygotowywanych w 350°C jest nieco większy niż oznaczany chemisorpcyjnie.

10. Dyskusja wyników i wnioski

Obserwowane w niniejszej pracy układanie się punktów doświadczalnych na prostej w układzie współrzędnych $\ln E$, x (rys.8.6) dowodzi słuszności założeń dokonanych przy wyprowadzeniu zależności opisujących rozkład stężenia atomów w bocznym ramieniu (rozdz.5, str.49, rozdz.6, str.76). Liniowa zależność $\ln E$ od x wskazuje na pierwszy rząd reakcji heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru na badanych powierzchniach oraz na jednorodność ich aktywności katalitycznej. Jak wynika z analizy kinetyki procesu, podanej w punkcie 1.2, reakcja zachodzi wówczas głównie według mechanizmu Rideala. Zgodnie z teorią Gelba i Kima (str.18) pierwszy rząd reakcji rekombinacji obserwuje się tylko w przypadku, gdy powierzchnia jest pokryta w maksymalnym stopniu adatomami wodoru. Należy się tego więc spodziewać w przypadku badanych powierzchni, szczególnie w przypadku niklu i palladu, na których zachodzi nieaktywowana chemisorpcja dysocjacyjna wodoru; ułatwia to szybkie pokrycie ich powierzchni warstwą monoatomową. Pierwszy rząd reakcji rekombinacji obserwowano również w niniejszej pracy w przypadku badanych podłoży. Zgadza się to z danymi literaturowymi; według Wooda i Wise'a rekombinacja atomowego wodoru na pyreksie i kwarcu jest reakcją drugiego rzędu powyżej 550°K i poniżej 120°K [6,115], a więc poza przedziałem temperatur badanym w pracy. Z teorii Gelba i Kima wynika również, że w przypadku pokrycia powierzchni warstwą monoatomową oraz przebiegu reakcji według mechanizmu Rideala zależność współczynnika rekombinacji od temperatury powinna być linią prostą w układzie współrzędnych $\ln \gamma$, $1/T$. W układzie

tym przedstawiono wyniki otrzymane w niniejszej pracy; stosowany był on również i przez innych autorów [96,114,121,125]. Wartości współczynników rekombinacji układały się dość dobrze na prostych. Z nachylenia tych prostych obliczono wartości energii aktywacji dla reakcji heterogenicznej rekombinacji atomowego wodoru. Zestawiono je w tabeli 10.1. W przypadku filmów niklowych energie aktywacji obliczono osobno dla obszaru wysokotemperaturowego (298 - 453 °K) oraz niskotemperaturowego (215 - 245°K), a więc dla obszarów wysokiej i niskiej aktywności katalitycznej, które na odpowiednich wykresach w rozdziale 8 zaznaczono linią ciągłą. Jak widać, energia aktywacji ma zazwyczaj niewielką dodatnią wartość. Mieści się ona w przedziale 0 - 2.5 kcal/mol ^{32/}, z wyjątkiem filmu miedzi, dla którego jest nieco wyższa. Podobne wartości obserwowali również inni autorzy [106,108,110,112-114, 125]. W pracach wielu autorów [16,108,110,112,113] wartości współczynników rekombinacji układały się w podobny sposób na prostych w układzie współrzędnych $\ln(\gamma T)$, $1/T$, wynikającym z wzoru Laidlera (str.10). Trudno jest więc zdecydować, który z układów jest bardziej właściwy. Wybór układu współrzędnych, w którym zależność współczynnika rekombinacji od temperatury miałaby przebieg prostoliniowy wydaje się być nadal kwestią otwartą. Najprawdopodobniej zależność czynnika przedwykładniczego w równaniu $\gamma(T) = \gamma_0(T) \exp(-E/RT)$ jest nieco bardziej skomplikowana niż wynika to z teorii Gelba i Kima, czy z wzoru Laidlera. Prowadzi to do błędu systematycznego, którym obarczone są wartości energii aktywacji wyznaczone w stosowanych układach; błąd ten przypuszczalnie jest niezbyt duży.

^{32/} Rozrzut wartości E dla poszczególnych metali może być spowodowany niepowtarzalnymi warunkami przygotowania filmów; drugą przyczyną jest duży błąd przypadkowy związany z płaskim przebiegiem prostych w układzie współrzędnych $\ln \gamma$, $1/T$.

Tabela 10.1. Zestawienie wartości energii aktywacji reakcji rekombinacji atomowego wodoru na badanych powierzchniach.

Numer eksperymentu	Badana powierzchnia	Zakres temperatur [°K]	Energia aktywacji [kcal/mol]
P o d ł o ż a			
3 + 6	kwarc matowy	215 - 450	0.9
4	kwarc	215 - 450	0.9
17	pyreks	215 - 453	0.2
32	Al ₂ O ₃	215 - 453	0
Filmy Ni			
5	Ni/kwarc	300 - 450	2.5
		215 - 245	1.2
9	Ni/kwarc matowy	245 - 450	0.9
10	Ni/kwarc	300 - 450	0.9
		222 - 245	1.6
16	Ni/pyreks	298 - 457	1.1
		215 - 245	0
33	Ni/Al ₂ O ₃	245 - 453	0
34	Ni/pyreks	298 - 453	2.1
		215 - 245	0.8
	Grube filmy Ni (~4000 Å) ^{*/}	213 - 473	1.1
Film Cu			
11	Cu/kwarc	225 - 450	3.5
Filmy Ni Cu			
27	Ni Cu/pyreks	298 - 453	1.5
29	Ni Cu/pyreks	298 - 453	2.3
30	Ni Cu/pyreks	215 - 453	0.9
Filmy Pd			
35	Pd/pyreks	215 - 453	0.4
38	Pd/pyreks	215 - 453	0.6

^{*/} Dane doświadczalne Karpińskiego [112]. Autor ten wykreślał współczynniki rekombinacji w układzie współrzędnych $\ln(\gamma T)$, $1/T$; otrzymał wówczas energię aktywacji równą 1.7 kcal/mol.

Cienkie filmy niklu i palladu miały średnie stężenie powierzchniowe równe ok. $2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ w przypadku niklu oraz ok. $8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ w przypadku palladu, co odpowiada średniej grubości tych filmów równej odpowiednio 22 \AA i 67 \AA . Są to filmy o strukturze wyspowej; jak można sądzić w oparciu o dane chemisorpcyjne (rozdz.9), średni rozmiar krystalitów jest większy niż 80 \AA . Większość prac poświęconych badaniu struktury cienkich filmów niklu i palladu dotyczyła warstw o grubościach rzędu setek \AA , co umożliwiało zastosowanie metod rentgenograficznych i elektrograficznych. Przykładami są prace Palatnika i in. [172], Wissmanna [170,171] oraz Murra [173]. Swanson i Campbell [174] badali przewodnictwo elektryczne cienkich filmów niklu przygotowanych w podobnych warunkach jak w niniejszej pracy (były napyłane w 270°C na warstwę SiO_2 ; ciśnienie podczas napyłania $- 2 \times 10^{-5} \text{ Tr}$). Wykazali oni, że filmy te stają się ciągle przy grubości powyżej 200 \AA . Najcieńszy z filmów badanych przez tych autorów o grubości 70 \AA składał się z krystalitów o średnicy $150 - 200 \text{ \AA}$. Obiektem badań Wissmanna były filmy niklu napyłone na szkło [171]. Autor ten stwierdził, że filmy o grubości rzędu 100 \AA mają średni rozmiar krystalitów równy w przybliżeniu grubości filmu dla temperatur stabilizacji $150 - 500^\circ\text{K}$. Jak widać, wniosek ten nie jest słuszny w przypadku filmów badanych w niniejszej pracy.

Wissmann wykazał również, że krystality w filmach stabilizowanych w temperaturze pokojowej i poniżej mają kształt zbliżony do sześciątów. Po wygrzaniu w temperaturach wyższych krystality przybierają kształt płytek. Odmienne wyniki otrzymali Palatnik i in. [172]. Badali oni film Ni o grubości 200 \AA napyłany w temperaturze pokojowej na warstwę NaCl .

Stwierdzili, że krystality mają kształt kolumn o wysokości 80 - 90 Å i średnicy 20 - 30 Å. Rozbieżność rezultatów jest spowodowana prawdopodobnie różniącymi się znacznie podłożami.

W pracy niniejszej poza wszelką wątpliwością stwierdzono, że w temperaturach niskich, tj. - 28°C oraz - 58°C, następuje gwałtowne zmniejszanie aktywności cienkich filmów niklu. Efekt ten jest widoczny niezależnie od sposobu opracowania danych doświadczalnych; mieści się on także poza przedziałami błędów przypadkowych. Dodatkowym dowodem jest wzrost wskazań termopary ruchomej towarzyszący zmniejszaniu się aktywności.

Efekt zatrucia filmów niklowych w temperaturach niskich można przypisać przekształcaniu się krystalitów niklu w fazę β wodoru niklu. Hipotezę tą potwierdzają dodatkowo następujące obserwacje:

1. Stwierdzono już wcześniej, że wodorek niklu otrzymany elektrolitycznie metodą Baranowskiego i Śmiałowskiego [175] ma znacznie niższą aktywność katalityczną niż nikiel w reakcji rekombinacji atomowego wodoru [106].
2. Stwierdzono rentgenograficznie, że w niskich temperaturach w obecności mieszaniny atomowego i cząsteczkowego wodoru o ciśnieniu ogólnym 0.1 Tr filmy niklowe o grubości ~ 1000 Å przechodzą w β -wodorek niklu [176], którego stała sieciowa jest większa o ok. 6 % od stałej sieciowej niklu [177, 178].

Ostatnio ukazał się obszerny artykuł Palczewskiej poświęcony aktywności katalitycznej faz β -wodorokowych metali przejściowych, głównie niklu i palladu [179]. Zebrano tam i przedyskutowano szereg dowodów eksperymentalnych wskazujących na to, że

reakcji absorpcji wodoru z utworzeniem β -wodorku towarzyszy spadek aktywności katalitycznej w reakcjach z udziałem wodoru. Efekt ten interpretowano w oparciu o elektronową teorię katalizy na metalach przejściowych. Według tej teorii za aktywność katalityczną metalu lub stopu odpowiedzialne są niezapełnione poziomy w paśmie d . W β -wodorku metalu przejściowego elektrony pochodzące od wodoru zapełniają wolne poziomy w paśmie d , co w rezultacie prowadzi do zaniku własności katalitycznych.

Kolejną cechą charakterystyczną badanych filmów niklu w temperaturach powyżej pokojowej oraz filmów miedzi i palladu jest ich bardzo wysoka aktywność, znacznie wyższa od aktywności odpowiednich blach lub filmów grubych. Zjawisko to zostało zauważone przez Bonhoeffera już w 1924 roku [69]. Stwierdził on, że cienkie warstwy srebra, miedzi, ołowiu, a szczególnie palladu wykazują dużą aktywność w stosunku do reakcji rekombinacji atomowego wodoru, mimo że ilość metalu była znacznie mniejsza od ilości odpowiadającej warstwie monoatomowej. Przypuszczalnie aktywność właściwa metali badanych w niniejszej pracy - niklu, miedzi i palladu, zależy od wielkości krystalitów. Zależność taka była obserwowana w przypadku wielu innych reakcji wymagających obecności wodoru [180]. Przyczyną tego zjawiska jest zmiana własności silnie zdyspergowanego metalu; wykazano [181], że w bardzo małych krystalitach następuje zmiana struktury krystalograficznej, stałej sieciowej, amplitudy drgań atomów oraz struktury powierzchni (udziału płaszczyzn niskoindeksowych).

Drugą przyczyną wysokiej aktywności cienkich filmów może być większa łatwość ich oczyszczenia pod wpływem atomowego wodoru.

Zaobserwowano, że cykle tworzenia wodorku niklu oraz jego rozkładu powodują dezintegrację kryształów niklu [177, 182].

Podobny efekt został stwierdzony przez Karpińskiego w przypadku filmów Ni Cu bogatych w nikiel - rozkład wodoru zwiększał aktywność filmu wskutek zwiększenia się jego powierzchni [112,113].

Odtwarzanie się aktywności po rozkładzie wodoru w przypadku filmów niklowych badanych w niniejszej pracy świadczy o tym, że krystality metalu są zbyt małe by ulec dalszemu rozdrobieniu.

Karpiński nie stwierdził zatrucia się grubych filmów niklu atomowym wodorem [112,113]. Po powtórnym opracowaniu wyników tego autora okazało się jednak, że jeden z badanych przez niego filmów w temperaturze -60°C miał aktywność rzędu 10^{-5} . Temperaturze tej towarzyszył wzrost wskazań termopary ruchomej; wskazuje to na obecność wodoru na powierzchni. Niemniej jednak, w pozostałych przypadkach filmy grube o dużych krystalitach nie ulegały zatruciu pod wpływem wodoru. Zachowanie cienkich filmów jest całkowicie różne. Praktycznie zawsze ulegają one zatruciu w niskich temperaturach, przy czym reakcja tworzenia fazy β wodoru następuje bardzo szybko; okres ustalania się wskazań termopary ruchomej mieścił się w przedziale 20 - 60 min. w zależności od grubości filmu (rys.8.13). Aktywność filmów po zatruciu była niższa niż blach niklu nasyconych wodorem [106], czy zatrutych filmów Ni Cu bogatych w nikiel [112]. Można stąd wywnioskować, że zatrują się one praktycznie całkowicie, tzn. fazie β -NiH nie towarzyszy metaliczny nikiel, lub jest go bardzo niewiele. Łatwość tworzenia β -wodoru niklu w tak cienkich filmach obserwowana była również przez Frąckiewicza i Poleskiego [190].

Karpiński przypisał spadek aktywności filmów Ni Cu, bogatych w nikiel, w niskich temperaturach, tworzeniu się β -wodoru stopu [112,113]. Fakt ten został również potwierdzony rentgenowsko [112,176]. Autor otrzymał jednak inną zależność aktywności od temperatury (rys.8.15). Stwierdził on, że spadkowi aktywności

towarzyszy wzrost energii aktywacji reakcji rekombinacji atomów. Przebieg taki jest prawdopodobnie spowodowany powolną reakcją absorpcji wodoru i ustalaniem się stanu stacjonarnego w układzie reakcyjnym. Odstęp 2 - 4 godz. między pomiarami mógł się okazać za krótki do całkowitego przereagowania grubego filmu w wodorek.

Ciekawym zjawiskiem jest histereza aktywności w przypadku filmów niklowych napylnych na podłoża o rozwiniętej powierzchni. Filmy te zatrzymywały się dopiero w temperaturze -58°C , jednakże niska aktywność utrzymywała się po podniesieniu temperatury do -28°C (rys.8.11 i 8.12). Składały się one najprawdopodobniej ze znacznie mniejszych krystalitów metalu niż filmy na gładkich nośnikach, gdyż odpylano tę samą ilość metalu na większą powierzchnię. Z porównania współczynników rekombinacji na kwarcu gładkim i matowym można oszacować stopień rozwinięcia powierzchni; zwiększyła się ona 3 - 6 razy. Rzeczywiste stężenie powierzchniowe wynosiło więc $0.4 - 0.6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; było zbliżone do stężenia filmów niklowych badanych przez Andersona [2] ($0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, średni rozmiar krystalitów - $20 \overset{\circ}{\text{A}}$). Efekt histerezy można wytłumaczyć zakładając trudniejszą wymianę ciepła między krystalitem niklu a podłożem w filmach o większej dyspersji metalu. Wówczas mniejsze krystality byłyby ogrzewane ciepłem rekombinacji nieco powyżej temperatury podłoża. Dopiero w -58°C temperatura ich spadałaby na tyle, że reakcja tworzenia $\beta\text{-NiH}$ stawałaby się możliwa w warunkach reakcji rekombinacji atomowego wodoru.

Zachowanie cienkich filmów Ni Cu w obszarze niskich temperatur odbiegało znacznie od filmów czystego niklu i filmu miedzi. Filmy badane podczas eksperymentów 27 i 29 zatrzymywały się w temperaturze -28°C , podobnie jak i filmy niklowe (rys.8.16 i 8.17).

Po obniżeniu temperatury do -58°C (eksperyment 27) lub bezpośrednio po zatruciu (eksperyment 29) następował jednak wzrost aktywności. Filmy te były również aktywniejsze po powrocie do temperatur wyższych. Zaobserwowane fakty można próbować wytłumaczyć w oparciu o segregację filmu na fazę bogatą w miedź i fazę bogatą w nikiel.

Sahtler ze współpracownikami wykazali, że w stopach Ni Cu występuje obszar niemieszalności [183]. Oszacowali oni górną krytyczną temperaturę tego obszaru na 400°C lub 800°C w zależności od źródła danych termodynamicznych [184]. Sugerowali raczej temperaturę niższą, gdyż dotychczas nie stwierdzono segregacji stopów Ni Cu wygrzewanych w temperaturach powyżej 400°C . Elford, Müller i Kubaschewski, opierając się na własnych danych termodynamicznych, otrzymali niższą wartość krytycznej temperatury mieszalności, wynoszącą 322°C [185].

Filmy stopów Ni Cu, badane w niniejszej pracy, przypuszczalnie ujednorodniały się podczas długiego wygrzewania w 350°C . W warunkach działania atomowego wodoru (180°C) filmy badane w eksperymentach 27 i 29, o składach odpowiednio 15 i 50 % Cu, znajdowały się w obszarze niemieszalności wg wykresów fazowych publikowanych przez Sahtlera [184] i Kubaschewskiego [185]. Należy się więc spodziewać, że następowała wówczas segregacja krystalitów na fazę bogatą w miedź i bogatą w nikiel. Sprzyjały jej bowiem niewielkie rozmiary krystalitów oraz dość wysoka temperatura; mogła ułatwiać ją również obecność wodoru [186]. Prawdopodobne jest pojawienie się na powierzchni "łat" fazy bogatej w nikiel, ponieważ do stopu wysegregowanego fazowo dochodzi się inną drogą (poprzez stop ujednorodniony) niż w pracach Sahtlera [183]. Interpretując obserwowane w niniejszej

pracy zachowanie stopów Ni Cu można stwierdzić, że po obniżeniu temperatury do -28°C faza bogata w nikiel tworzy wodorek; następuje wówczas efekt zatrucia. Absorpcja wodoru pociąga za sobą wzrost stałej sieciowej stopu [189] oraz wzrost jego objętości. Pomiędzy ziarnami bogatymi w miedź i bogatymi w nikiel powstają naprężenia. Można przypuszczać, że w przypadku eksperymentu 29 naprężenia te powodują pękanie kryształitów wzdłuż granicy faz i odsłanianie nowych powierzchni ziaren bogatych w miedź, na których zachodzi rekombinacja, co prawda gorzej niż na czystym niklu, ale znacznie szybciej niż na fazie wodorkowej. Proces ten prowadzi do wzrostu aktywności filmu, następującego bezpośrednio po zatruciu. Po powrocie do temperatur wyższych obserwuje się wyższą aktywność wskutek zwiększenia się powierzchni filmu. Wzrost aktywności oraz powierzchni grubych filmów Ni Cu po rozkładzie wodorku obserwowany był również przez Karpińskiego [112,113].

W podobny sposób można wytłumaczyć zachowanie filmu bardziej bogatego w nikiel, badanego podczas eksperymentu 27. W temperaturze -28°C obserwuje się bardzo niską aktywność, zbliżoną do aktywności wodorku niklu wskutek znacznej przewagi fazy bogatej w nikiel, przekształconej w tych warunkach w wodorek. Po obniżeniu temperatury do -58°C absorbowana jest dalsza ilość wodoru. Naprężenia pogłębiają się prowadząc do powstawania spękań, a częściowo do dezintegracji ziaren stopu. Ogrzanie z powrotem do -28°C powodować może zamknięcie się szczelin wskutek częściowej desorpcji wodoru, z czym wiąże się niewielki spadek aktywności. Pozostaje ona jednak wyższa od wartości poprzednio obserwowanej w tej temperaturze; przypisać to można dezintegracji kryształitów. Z tego samego powodu wzrost aktywności utrzy-

muje się i po powrocie do 180°C.

W świetle ostatnich prac [187,188] można by oczekiwać, że powierzchnia wysegregowanej fazy bogatej w nikiel w stanie równowagi ulega wzbogaceniu w miedź w obrębie pierwszych 1 - 3 warstw atomowych. Proces ten zachodzi jednak w mniejszym stopniu w obecności wodoru [187]. Wobec uzyskanych w niniejszej pracy wyników świadczących o istnieniu zatrzymującego efektu wodorkowego w stopach Ni Cu należałoby przyjąć, że stężenie powierzchniowe niklu w kryształitach fazy bogatej w nikiel jest dostatecznie wysokie, aby mógł powstać wodorek.

W pracy niniejszej badano jedynie filmy palladu o stężeniu powierzchniowym 8 - 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Filmy te, w odróżnieniu od filmów grubych i blach, zachowywały bardzo wysoką aktywność w całym badanym przedziale temperatur, nie ulegając przy tym zewnętrznym zmianom. Fakty powyższe wskazują na to, że cienkie filmy palladu nie ulegały przemianie w β -wodorek w warunkach reakcji rekombinacji atomowego wodoru. Dokonano dodatkowych obserwacji potwierdzających ten wniosek. Jak już wspomniano wcześniej (str.144), podczas eksperymentu 38 poddano film palladu działaniu molekularnego wodoru o ciśnieniu kilkuset Tr. Po włączeniu wykładowań pierwotna aktywność praktycznie odtwarzała się. W Zakładzie Katalizy na Metalach IChF PAN badano również przewodnictwo elektryczne cienkich filmów palladu [190]. Okazało się, że w temperaturach pokojowej i - 80°C opór filmów nie ulegał zmianie wskutek działania atomowego wodoru. Ponadto, po wyłączeniu wykładowań i ogrzaniu filmu nie obserwowano desorpcji wodoru w ilościach wskazujących na obecność β -PdH. Z drugiej strony, stwierdzono rentgenograficznie, że cienki film palladu w obecności wodoru molekularnego przechodził jednak w β -wo-

dorek [191]. Do badań tych przygotowano film o stężeniu powierzchniowym $9 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ i średniej wielkości krystalitów równej 97 \AA , a więc podobny do filmów, na których badano kinetykę rekombinacji atomowego wodoru. Przynajmniej cienkie filmy palladu nie ulegają przemianie w β -wodorek w warunkach reakcji wskutek znacznej szybkości usuwania atomów wodoru z powierzchni metalu. Drugą przyczyną może być ogrzewanie się krystalitów palladu pod wpływem ciepła rekombinacji do temperatury uniemożliwiającej powstanie β -wodorku, pomimo ustalonej temperatury podłoża. Za drugą hipotezą przemawia fakt, że cienkie filmy palladu są znacznie słabiej związane ze szkłem niż filmy niklowe; wskutek tego utrudniona jest wymiana ciepła między metalem a szkłem.

Podobnie powinny się zachowywać filmy niklu składające się z bardzo małych krystalitów. Prawdopodobnie graniczny rozmiar krystalitów nie ulegających przemianie w β -wodorek w warunkach reakcji leży znacznie niżej niż w przypadku palladu wskutek silniejszego związania niklu z podłożem. W pracy niniejszej stwierdzono, że silna dyspersja niklu obniża temperaturę przemiany w wodorek (efekt histerezy aktywności), niemniej jednak granicznego rozdrobnienia nie osiągnięto.

IV. Z E S T A W I E N I E W N I O S K Ó W

1. Analiza danych doświadczalnych metodą Smitha - Iinnetta prowadzi do poprawnych rezultatów, jeśli współczynnik rekombinacji atomowego wodoru na badanej powierzchni ciała stałego zawarty jest w przedziale $5 \times 10^{-4} < \gamma < 5 \times 10^{-2}$. W przypadku powierzchni o aktywności nie mieszczącej się w tym przedziale popełnia się błąd systematyczny, którego źródłem są uproszczenia dokonane w równaniu ogólnym, prowadzące w konsekwencji do równania liniowego jednowymiarowego. W niniejszej pracy błąd ten sięgał 50 % w przypadku powierzchni nieaktywnych (pyreks, zatrute filmy niklowe) oraz 10 % w przypadku powierzchni najbardziej aktywnych (filmy niklowe i palladowe w wysokich temperaturach).
 2. Udowodniono, że przy ciśnieniach poniżej 0.1 Tr oraz stężeniu atomowego wodoru poniżej 10 % błąd analizy danych doświadczalnych, powodowany rekombinacją homogeniczną, jest pomijalnie mały.
 3. Stwierdzono na podstawie analizy wyników, że względny błąd przypadkowy wyznaczania współczynnika rekombinacji rośnie ze spadkiem aktywności katalitycznej powierzchni, sięgając nawet wartości 40 %.
 4. Reakcja rekombinacji atomowego wodoru na cienkich filmach^{se/} niklu, palladu, stopów Ni Cu i miedzi jest reakcją pierwszego rzędu o niewielkiej dodatniej energii aktywacji. Pierwszy rząd obserwuje się również w przypadku niemetalicznych nośników - pyreksu, kwarcu i warstwy Al_2O_3 .
- ^{se/} Filmy określane w niniejszej pracy jako o i e n k i e miały średnią grubość poniżej 100 Å.

5. Współczynnik rekombinacji dla badanych podłoży miał praktycznie stałą wartość w badanym przedziale temperatur; energia aktywacji nie przekraczała 0.9 kcal/mol. Wartości liczbowe dość dobrze zgadzają się z wartościami dotychczas publikowanymi.
6. W obszarze temperatur od 25°C do 180°C aktywność cienkich filmów niklowych była znacznie wyższa niż blach oraz filmów grubych (ciągłych). W obszarze temperatur niskich (-28°C i -58°C) następowało gwałtowne zatrucie, tj. spadek aktywności spowodowany absorpcją wodoru z utworzeniem β -wodorku niklu. Filmy o wysokiej dyspersji, osiągniętej przez napylenie niklu na podłoże o rozwiniętej powierzchni, zatruciwały się w temperaturze niższej niż filmy napyłone na podłoże gładkie.
Energia aktywacji w obszarze wodorkowym jest niższa niż dla niklu, w odróżnieniu od wyników Karpińskiego [112,113]; zbliża się ona nawet do zera.
7. Cienkie filmy stopu Ni Cu odznaczały się aktywnością zbliżoną do filmów grubych tego samego stopu w obszarze temperatur wysokich. W temperaturach niskich zatruciwały się one wodorem tworząc wodorek fazy stopu Ni Cu bogatej w nikiel, po czym następował wrzrost aktywności spowodowany najprawdopodobniej dezintegracją krystalitów (wywołaną zwiększonym parametrem sieci wodorku) i odsłonięciem nowych powierzchni fazy bogatej w miedź.
8. Cienkie filmy palladu zachowywały bardzo wysoką aktywność we wszystkich temperaturach; nie występował na nich zatruciwiający efekt wodorkowy. Wyciągnięto stąd wniosek, poparty innymi obserwacjami, że filmy te nie tworzą β -wodorku

w obecności atomowego wodoru. Tłumaczono to alternatywnie: dużą szybkością usuwania atomów wodoru z powierzchni palladu wskutek reakcji rekombinacji, lub znacznym rozgrzewaniem się krystalitów pod wpływem ciepła reakcji.

9. Stwierdzono metodą chemisorpcyjną, że cienkie filmy niklu i palladu, badane w niniejszej pracy, składały się z krystalitów o średnim rozmiarze ok. 80 Å.

V. L I T E R A T U R A C Y T O W A N A

1. Anderson J.R., MacDonald R.J., J. Catal., 19, 227 (1970).
2. Anderson J.R., MacDonald R.J., Shimoyama Y., J.Catal., 20, 147 (1971).
3. Chemisorption and Reactions on Metallic Films, Ed. Anderson J.R., Academic Press, London, New York (1971), Vol.2, p. 188.
4. Anderson J.R., Shimoyama Y., Proc.Fifth Intern.Congr. Catal., Miami Beach 1972, North Holland, American Elsevier (1973), Vol.1, p. 695.
5. Anderson J.R., Advan. Catal., 23, 1 (1973).
6. Wise H., Wood B.J., Advan. At. Mol. Phys., 3, 291 (1967).
7. Ławrienko W.A., Riekombinacja atomow wodoroda na powierzchniach twiordych tieł, Naukowa Dumka, Kijew (1973).
8. Bond G.C., Catalysis by Metals, Academic Press, London, New York (1962); p. 128 , 174 .
9. Hardy W.A., Linnett J.W., Symp.Combust., 11 th, Berkeley 1966. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania (1967) p. 167 .
10. Ehrlich G., J.Chem.Phys., 31, 1111 (1959).
11. Eyring H., J. Chem.Phys., 3, 107 (1935); Chem.Rev., 17, 65 (1935); Trans. Faraday Soc., 34, 41 (1938).
12. Laidler K.J., Glasstone S., Eyring H., J.Chem.Phys., 8, 659, 667 (1940).
13. Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H., The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1941) Chap. VII .
14. Laidler K.J., J. Phys. Colloid Chem., 53, 712 (1949).
15. Catalysis, Ed. Emmett P.H., Reinhold Publishing Co., New York (1954), Vol.1 ; Laidler K.J., The Absolute Rates of Surface Reactions, p.195.

16. Shuler K.E., Laidler K.J., J. Chem. Phys., 17 , 1212 (1949).
17. DeBoer J.H., Van Steenis J., Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., B 55, 572, 578, 587 (1952).
18. Hirschfelder J.O., J. Chem. Phys., 9 , 645 (1941).
19. DeBoer J.H., Bull. Soc. Chim. Belges, 67, 284 (1958) .
20. Tsu K., Boudart M., Actes Deuxième Congr. Intern. Catal., Paris 1960, Technip, Paris (1960), Vol.1, p.593.
21. Patterson D., Trans. Faraday Soc., 49 , 802 (1953).
22. Kruyer S., Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap., B 56 , 274 (1953) .
23. Frenkel J., Z. Physik, 26 , 117 (1924); [CA, 18 , 3302 (1924)].
24. Gelb A., Kim S.K., J. Chem. Phys., 55 , 4935 (1971).
25. Watanabe K., Yamashina T., J. Catal., 17 , 272 (1970).
26. Fowler R., Guggenheim E.A., Statistical Thermodynamics, University Press, Cambridge (1952), p.427.
27. Hickmott T.W., J. Appl. Phys., 31 , 128 (1960).
28. Eyring H., Gershinowitz H., Sun C.E., J. Chem. Phys., 3 , 786 (1935).
29. Rabinowitch E., Trans. Faraday Soc., 33 , 283 (1937).
30. Keck J.C., J. Chem. Phys., 29 , 410 (1958); 32 , 1035 (1960).
31. Jepsen D.W., Hirschfelder J.O., J. Chem. Phys., 30 , 1032 (1959).
32. Bunker D.L., J. Chem. Phys., 32 , 1001 (1960).
33. Benson S.W., Fueno T., J. Chem. Phys., 36 , 1597 (1962).
34. Smith F.T., Disc. Faraday Soc., 33 , 183 (1962).
35. Porter G., Disc. Faraday Soc., 33 , 198 (1962).
36. Levine R.D., J. Chem. Phys., 46 , 331 (1967).
37. Roberts R.E., Bernstein R.B., Curtiss C.F., J. Chem. Phys., 50 , 5163 (1969) . <http://rcin.org.pl>

38. Shui V.H., Appleton J.P., J.Chem.Phys., 55 , 3126 (1971).
39. Whitlock P.A., Muckerman J.T., Roberts R.E., Chem.Phys.Letters, 16 , 460 (1972).
40. Whitlock P.A., Muckerman J.T., Roberts R.E., J. Chem. Phys., 60 , 3658 (1974).
41. Herzfeld K.F., Z. Phys., 8 , 132 (1921).
42. Born M., Franck J., Ann. Phys., 76 , 225 (1925).
43. Kimball G.E., J.Am.Chem.Soc., 54 , 2396 (1932).
44. Smallwood H.M., J.Am.Chem.Soc., 51, 1985 (1929).
45. Steiner W., Wicke F.W., Z.phys.Chem. (Bodenstein Festband), 817 (1931); [CA, 26 , 1178 (1932)].
46. Amdur I., Robinson A.L., J.Am.Chem.Soc., 55 , 1395 (1933).
47. Smallwood H.M., J.Am.Chem.Soc., 56 , 1542 (1934).
48. Amdur I., J.Am.Chem.Soc., 57 , 856 (1935).
49. Steiner W., Trans.Faraday Soc., 31 , 623 (1935).
50. Amdur I., J.Am.Chem.Soc., 60 , 2347 (1938).
51. Awramienko L.I., Kolesnikowa R.W., Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Chim.Nauk, 1971 (1961).
52. Wise H., Ablow C.M., J.Chem.Phys., 35 , 10 (1961).
53. Kretschmer C.B., Petersen H.L., J.Chem.Phys., 39, 1772 (1963).
54. Larkin F.S., Thrush B.A., Disc.Faraday Soc., 37 , 112 (1964).
55. Bennett J.E., Blackmore D.R., Proc.Roy.Soc., A 305, 553 (1968).
56. Larkin F.S., Can. J. Chem., 46 , 1005 (1968).
57. Ham D.O., Trainor D.W., Kaufman F., J.Chem.Phys., 53 , 4395 (1970).
58. Bennett J.E., Blackmore D.R., J.Chem.Phys., 53 , 4400 (1970).
59. Eberius H., Hoyermann K., Wagner H., Ber.Bunsenges.phys.Chem., 73 , 962 (1969).
60. Jennings K.R., Quart.Rev., 15 , 237 (1961).

61. Thrush B.A., *Progr.React.Kinet.*, 3 , 64 (1965).
62. Langmuir I., *J.Am.Chem.Soc.*, 34 , 1310 (1912); 37 , 417 (1915).
63. Brennan D., Fletcher P.C., *Nature*, 183 , 249 (1959).
64. Brennan D., Fletcher P.C., *Proc.Roy.Soc.*, A250, 389 (1959).
65. Brennan D., Fletcher P.C., *Trans.Faraday Soc.*, 56 , 1662 (1960).
66. Hickmott T.W., *J.Chem.Phys.*, 32 , 810 (1960).
67. Formation and Trapping of Free Radicals, Ed.Bass A.M., Broida H.P., Academic Press, New York (1960); Shaw T.M., *Electrical Discharge for Radical Production*, p.47.
68. Wood R.W., *Proc.Roy.Soc.*, A97, 455 (1920).
69. Bonhoeffer K.F., *Z.phys.Chem.*, 113 , 199 (1924).
70. Harteck P., Roeder E., *Z.phys.Chem.*, A 178 , 389 (1937).
71. Jennings K.R., Linnett J.W., *Nature*, 182 , 597 (1958).
72. McCarthy R.L., *J.Chem.Phys.*, 22 , 1360 (1954).
73. Fehsenfeld F.C., Evenson K.M., Broida H.P., *Rev.Sci.Instr.*, 36 , 294 (1965).
74. Shaw T.M., *J.Chem.Phys.*, 31 , 1142 (1959).
75. Smith W.V., *J.Chem.Phys.*, 11 , 110 (1943).
76. Finch G.I., *Proc.Phys.Soc.(London)*, B 62, 533 (1949).
77. Wise H., Ablow C.M., Sancier K.M., *J.Chem.Phys.*, 41 , 3569 (1964).
78. Dixon-Lewis G., Wilson W.E., Westenberg A.A., *J.Chem.Phys.*, 44 , 2877 (1966).
79. Bergh A.A., *Bell System Techn.J.*, 44 , 261 (1965).
80. Palczewska W., *Prywatny komunikat* .
81. Clyne M.A.A., Thrush B.A., *Trans.Faraday Soc.*, 57 , 1305 (1961).
82. Clyne M.A.A., Thrush B.A., *Disc.Faraday Soc.*, 31 , 139 (1962).

83. Clyne M.A.A., Thrush B.A., Trans.Faraday Soc., 57 ,
2176 (1961)!
84. Phillips L.F., Schiff H.I., J.Chem.Phys., 37 , 1233 (1962).
85. Wrede E., Z.Phys., 54 , 53 (1929); [CA, 23 , 2886 (1929)].
86. Greaves J.C., Linnett J.W., Trans.Faraday Soc., 55 , 1338
(1959) .
87. Krongelb S., Strandberg M.W.P., J.Chem.Phys., 31 , 1196
(1959) .
88. Westenberg A.A., deHaas N., J.Chem.Phys., 40 , 3087 (1964).
89. Westenberg A.A., deHaas N., J.Chem.Phys., 43 , 1550 (1965).
90. Ultee C.J., J.Appl.Phys., 37 , 1744 (1966).
91. Evenson K.M., Burch D.S., Rev.Sci.Instr., 37 , 236 (1966).
92. Evenson K.M., Burch D.S., J.Chem.Phys., 44 , 1715 (1966).
93. Wood R.W., Proc.Roy.Soc., A102 , 1 (1923).
94. Linnett J.W., Marsden D.G.H., Proc.Roy.Soc., A234 , 489 ,
504 (1956).
95. Greaves J.C., Linnett J.W., Trans.Faraday Soc., 54 , 1323
(1958).
96. Greaves J.C., Linnett J.W., Trans. Faraday Soc., 55 ,
1346 , 1355 (1959).
97. Green M., Jennings K.R., Linnett J.W., Schofield D., Trans.
Faraday Soc., 55 , 2152 (1959).
98. Dickens P.G., Schofield D., Walsh J., Trans.Faraday Soc.,
56 , 225 (1960).
99. Dickens P.G., Sutcliffe M.B., Trans.Faraday Soc., 60 ,
1272 (1964).
100. Dickens P.G., Linnett J.W., Paloczewska W., J. Catal., 4 ,
140 (1965).
101. Dickens P.G., Whittingham M.S., Trans. Faraday Soc., 61 ,

102. Crane P.J., Dickens P.G., Thomas R.E., Trans.Faraday Soc., 63 , 693 (1967).
103. Hardy W.A., Linnett J.W., Trans.Faraday Soc., 66 , 447 (1970).
104. Rahman M.L., Linnett J.W., Trans.Faraday Soc., 67 , 170, 179, 183 (1971).
105. Linnett J.W., Rahman M.M., Trans.Faraday Soc., 67, 191 (1971).
106. Palczewska W., Frąckiewicz A., Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.sci. chim., 14 , 67 (1966).
107. Ratajczykowa I., Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa (1967).
108. Ratajczykowa I., Palczewska W., Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.sci. chim., 16 , 77 (1968) .
109. Palczewska W., Frąckiewicz A., Karpiński Z., Proc. Fourth Intern.Congr.Catalysis., Moscow 1968, Akadémiai Kiadó, Budapest (1971), Vol.2, p. 72 .
110. Ratajczykowa I., Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.sci.chim., 17 , 693 (1969) .
111. Palczewska W., Frąckiewicz A., Karpiński Z., Bull.Acad.Polon. Sci., Sér.sci.chim., 17 , 687 (1969).
112. Karpiński Z., Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa (1972).
113. Karpiński Z., Palczewska W., Frąckiewicz A., Bull.Acad.Polon. Sci., Sér.sci.chim., 21 , 203 (1973).
114. Wood B.J., Wise H., J.Phys.Chem., 65 , 1976 (1961).
115. Wood B.J., Wise H., J.Phys.Chem., 66 , 1049 (1962).
116. Wood B.J., Mills J.S., Wise H., J.Phys.Chem., 67 , 1462 (1963); Errata: J.Phys.Chem., 68 , 3911 (1964).
117. Melin G.A., Madix R.J., Trans.Faraday Soc., 67 , 198 (1971).
118. Melin G.A., Madix R.J., Trans.Faraday Soc., 67 , 2711 (1971).

119. Sato S., Nakada K., Shida S., *J.Chem.Soc.Japan*, 76 , 1308 , 1313 (1955).
120. Nakada K., *Bull.Chem.Soc.Japan*, 32 , 809, 1072 (1959).
121. May J.W., Linnett J.W., *J. Catal.*, 7 , 324 (1967).
122. Kisliuk M.U., Tretjakow I.I., Kryłow O.W., *Dokł.Akad.Nauk SSSR*, 204 , 1154 (1972).
123. Kisliuk M.U., Tretjakow I.I., *Kinet.Katal.*, 14 , 259 (1973).
124. Kisliuk M.U., Tretjakow I.I., *Kinet.Katal.*, 14 , 648 (1973).
125. Kisliuk M.U., Tretjakow I.I., *Dokł.Akad.Nauk SSSR*, 208 , 1134 (1973).
126. Gordon E.B., Ponomariew A.N., Talroze B.L., *Kinet. Katal.*, 7 , 577 (1966).
127. Huntten D.M., *J.Atmos.Sci.*, 26 , 826 (1969).
128. Chapman S., Cowling T.G., *The Mathematical Theory of Non - uniform Gases*, Cambridge University Press (1960).
129. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, New York (1954).
130. Mason E.A., *J.Chem.Phys.*, 27 , 75 (1957).
131. Mason E.A., *J.Chem.Phys.*, 27 , 782 (1957).
132. Smith F.J., Munn R.J., *J.Chem.Phys.*, 41 , 3560 (1964).
133. Mason E.A., *J.Chem.Phys.*, 22 , 169 (1954).
134. Monchick L., Mason E.A., *J.Chem.Phys.*, 35 , 1676 (1961).
135. Ning Hsing Chen, *Ind.Eng.Chem.*, 51 , 1494 (1959).
136. Khouw B., Morgan J.E., Schiff H.I., *J.Chem.Phys.*, 50 , 66 (1969).
137. Amdur I., *J.Chem.Phys.*, 4 , 339 (1936).
138. Harteck P., *Z.phys.Chem.*, A 139 , 98 (1928).
139. Browning R., Fox J.W., *Proc.Roy.Soc.*, A 278 , 274 (1964).
140. Weissman S., Mason E.A., *J.Chem.Phys.*, 36 , 794 (1962).
141. Margenau H., *Phys.Rev.*, 66 , 303 (1944).

142. Vanderslice J.T., Mason E.A., J.Chem.Phys., 33 , 492 (1960).
143. Clifton D.G., J.Chem.Phys., 35 , 1417 (1961).
144. Mason E.A., Vanderslice J.T., J.Chem.Phys., 27 , 917 (1957).
145. Evett A.A., Margenau H., Phys.Rev., 90 , 1021 (1953).
146. Cheng D.Y., Blackshear P.L., J.Chem.Phys., 56 , 213 (1972).
147. Sancier K.M., Wise H., J.Chem.Phys., 51 , 1434 (1969).
148. Tang K.T., Wei P.S.P., J.Chem.Phys., 60 , 2454 (1974).
149. Haase R., Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt (1963), p. 249.
150. Motz H., Wise H., J.Chem.Phys., 32 , 1893 (1960).
151. Tsu K., Boudart M., Can.J.Chem., 39 , 1239 (1961).
152. Wise H., Ablow C.M., J.Chem.Phys., 29 , 634 (1958).
153. Ablow C.M., Motz H., Wise H., J.Chem.Phys., 43 , 10 (1965).
154. Allen E.E., Math.Tables Aids Comp., 8 , 240 (1954).
155. Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs and Mathematical Tables, NBS Applied Mathematics Series 55 (1965), p. 369.
156. Arden B.W., Astill K.N., Numerical Algorithms: Origins and Applications, Addison - Wesley Publishing Company (1970), p. 67.
157. Marczenko Z., Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków, WNT , Warszawa (1968), p. 388 , 419.
158. Fisz M., Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna, PWN , Warszawa (1969), p. 556.
159. Whyte T.E., Catal. Rev., 8 , 117 (1973).
160. Experimental Methods in Catalytic Research, Ed. Anderson R.B., Academic Press, New York (1968); Innes W.B., Determination of Surface Area and Pore Structure of Catalysts, p. 44.

161. Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, New York (1967), Chap. 6.
162. Schlosser E.G., Chem.Ing.Technik, 39, 409 (1967).
163. Müller J., Rev. Pure Appl. Chem., 19, 151 (1969).
164. Kaźmierczak A., Karski S., Paryjczak T., Wiadomości Chemiczne, 25, 791 (1971).
165. Beeck O., Ritchie A.W., Disc. Faraday Soc., 8, 159 (1950).
166. Anderson J.R., Baker B.G., J.Phys.Chem., 66, 482 (1962).
167. Aben P.C., J.Catal., 10, 224 (1968).
168. Sermon P.A., J.Catal., 24, 460 (1972).
169. Simons J.W., Flanagan T.B., J.Phys.Chem., 69, 3773 (1965).
170. Wedler G., Wissmann P., Thin Solid Films, 2, 391 (1968).
171. Wissmann P., Thin Solid Films, 6, R 67 (1970).
172. Palatnik L.S., Fuks M.Ja., Bojko B.T., Pugaczow A.T., Fiz. Met. Metalłowied., 17, 726 (1964).
173. Murr L.E., Thin Solid Films, 7, 101 (1971).
174. Swanson J.G., Campbell D.S., Thin Solid Films, 1, 183 (1967); Swanson J.G., Campbell D.S., Anderson J.G., Thin Solid Films, 1, 325 (1968).
175. Baranowski B., Śmiałowski M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim., 7, 633 (1959); J.Phys.Chem.Solids, 12, 206 (1959).
176. Palczewska W., Janko A., Thin Solid Films, 18, 105 (1973).
177. Janko A., Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.sci.chim.,10,613 (1962).
178. Janko A., Naturwissenschaften, 47, 225 (1960).
179. Palczewska W., Advan. Catal., 24, 245 (1975).
180. O'Conneide A.D., Clarke J.K.A., Catal.Rev., 7, 213 (1972).
181. Burton J.J., Catal. Rev., 9, 209 (1974).
182. Janko A., Szummer A., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim., 14, 885 (1966).

183. Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., Jongepier R., J.Catal., 4 , 100 (1965); Sachtler W.M.H., Dorgelo G.J.H., J.Catal., 4 , 654 (1965); Sachtler W.M.H., Jongepier R., J.Catal., 4 , 665 (1965).
184. Van der Plank P., Sachtler W.M.H., J.Catal., 12, 35 (1968).
185. Elford L., Müller F., Kubaschewski O., Ber. Bunsenges. physik. Chem., 73 , 601 (1969).
186. Palczewska W., Majchrzak S., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim., 17 , 681 (1969).
187. Williams F.L., Nason D., Surface Sci., 45 , 377 (1974).
188. Helms C.R., J.Catal., 36, 114 (1975).
189. Baranowski B., Majchrzak S., Roczniki Chem., 42, 1137 (1968).
190. Frąckiewicz A., Poleski M., Prywatny komunikat.
191. Janko A., Prywatny komunikat.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.133/75/1



70000000012828