

Испарение, конденсация и адсорбция. Лэнгмюр распространяет его хорошо известную адсорбционную формулу на тот случай, когда между смежными адсорбированными частицами („адатомами“) действуют силы. В старой простой теории скорость испарения адатомов с поверхности принималась равной $v_1\theta$, где θ означает покрытую часть поверхности, v_1 — постоянную. Если атомы конденсируются только на голых частях поверхности, то скорость конденсации равна $\alpha_0\mu(1-\theta)$, где α_0 — константа, характеризующая способность газа к конденсации на голой поверхности, а μ — скорость, с которой атомы ударяют единицу площади поверхности, причем

$$\mu = (2\pi m kT)^{-\frac{1}{2}} p = 2,655 \cdot 10^{19} p (MT)^{-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где p — давление в барах, k — постоянная Больцмана, m — масса атома и M — молекулярный вес газа. При стационарном состоянии скорости испарения и конденсации равны, откуда

$$\theta = \alpha_0\mu(v_1 + \alpha_0\mu) = \alpha_0\tau\mu(\sigma_1 + \alpha_0\tau\mu), \quad (2)$$

где $\tau = \sigma_1/v_1$ — средняя жизнь адатома, а σ_1 — число адатомов, приходящееся на единицу насыщенной поверхности ($\theta = 1$). Уравнение (2) с достаточной точностью согласуется с наблюдаемой адсорбцией в весьма большом числе случаев.

Упругость пара жидкости для широкого интервала температур может быть представлена уравнением аналогичным формуле Ричардсона для электронной эмиссии

$$p = AT^\gamma e^{b/T}.$$

Строя график $\ln p$ относительно $1/T$, мы получим прямую линию, если $\gamma = 0$. Если же γ отлично от нуля, то получается, вообще говоря, кривая; но так как p чрезвычайно быстро возрастает с T , то интервал температур, внутри которого может быть наблюдаемо p , обычно настолько ограничен, что кривизна эта остается неощутимой. Поэтому, для ограниченного интервала температур, расположенного симметрично выше или ниже средней температуры T_m , мы можем всегда заменить уравнение (3) таким:

$$p = A_0 e^{-b_0/T}.$$

Согласно уравнению Клапейрона, скрытая теплота испарения λ на атом при постоянном давлении будет:

$$\lambda = -k \frac{d \ln p}{d(1/T)} = kb_0 = k(b + \gamma T).$$

По правилу Траутона, скрытая теплота L в калориях на грамм молекулу пропорциональна температуре кипения T_B , причем величина L/T_B для большинства жидкостей обычно равна 20,7. Обращаясь к уравнению (3а) видим, что правило Траутона получается из этого уравнения сразу, если считать A_0 универсальной постоянной.

Гильдебранд дал правило отличное от правила Траутона. По Гильдебранду, для каждой серии веществ должно быть постоянным не L/T_B , но λ/T_0 , где T_0 — температура, при которой выбранные вещества имеют одинаковую концентрацию пара. Правило Гильдебранда получается из уравнений (3) и (3а), если положить $\gamma = 1$ и считать, что A_0 не есть универсальная постоянная, но что A_0 пропорционально T_0 , т. е., что $A_0 = CT_0$, где C универсальная постоянная.

Сравнение с экспериментальными данными для жидкостей показывает, что правило Гильдебранда дает лучшие результаты, чем правило Трау-

тона, но еще лучшее согласие дает правило, которое получается, если положить $\gamma = 1,5$, когда будет $\lg A_{1,5} = 6,37$. Упругость паров твердых тел, пары которых имеют твердые (rigid) молекулы, также даются этим уравнением с $\gamma = 1,5$ и $\lg A = 6,9$, но гораздо большие величины A получаются, если молекулы обладают внутренними степенями свободы. Поэтому принимается, что такие молекулы в парообразной фазе могут обладать высокой внутренней подвижностью (как у жидкостей), между тем как при более низких температурах они могут сделаться твердыми (как у твердых тел). Такие эффекты, вероятно, не существуют у молекул паров и жидкостей.

Частное от деления скрытой теплоты плавления на температуру плавления имеет высокие значения для больших молекул вроде стеариновой кислоты, показывая возрастание приблизительно пропорциональное числу атомов в молекуле, и в таких случаях большая часть теплоты плавления представляет собой внутреннюю теплоту плавления самих молекул, которые в твердом виде фиксированы в решетке неизменным образом, так что сама молекула является твердой, но когда твердое тело плавится, молекула также плавится.

Если рассматривать испарение адсорбированных атомов с пленки, содержащей σ атомов на единицу поверхности, и считать, что величина τ — средняя жизнь — будет одной и той же для всех атомов, то скорость испарения (атомов $\text{см}^{-2} \text{сек.}^{-1}$) будет:

$$\nu = \sigma/\tau = \sigma_1 \theta/\tau.$$

Из уравнения (3), написанного в таком виде:

$$p = A_{1,5} T e^{\frac{3-b/T}{2}}, \quad \text{где } b = b_0 - \frac{3}{2} T = \frac{\lambda}{k} - \frac{3}{2} T,$$

и из (1), где $\mu = \gamma_1 = \sigma_1 k$ мы находим:

$$\tau = (2\pi mk)^{\frac{1}{2}} (A_{1,5} T)^{-1} \sigma_1 e^{-b/T},$$

где $A_{1,5} = 8 \cdot 10^6$. Отсюда

$$\nu = A_{1,5} (2\pi mk)^{\frac{1}{2}} \theta T e^{-b/T}.$$

Это уравнение для скорости испарения атомов или молекул с мономолекулярных пленок показывает хорошее согласие с экспериментальными величинами для пленок тория, кислорода и цезия на поверхности вольфрама. В уравнении (4) силы взаимодействия между адатомами приняты в расчет величиной b , а так как b , вообще говоря, является функцией θ , то величина ν не будет пропорциональной θ , за исключением случаев таких малых величин θ , когда b близко к предельной величине при $\theta = 0$.

Хотя условия, при которых могут образоваться адсорбированные пленки, толщиной более чем в одну молекулу, являются скорее необыкновенными, они также рассматриваются в статье. Адсорбированные молекулы на плоских однородных твердых телах, вообще говоря, подвержены действию больших сил, исходящих от твердых тел. Поэтому адсорбированные молекулы становятся поляризованными и отталкивают друг друга как диполи с силами, пропорциональными $M^2 r^{-4}$, где M — момент диполя, а r — расстояние, причем силы аттракции преобладают только тогда, когда присутствуют два рода обратно друг к другу поляризованных молекул, как, например, цезий и кислород на вольфраме или соли на металлах вроде сульфата ртути на ртути. Однако в некоторых случаях силы между твердым телом и адатомом малы, как, на-

пример, когда молекулы водорода или атомы гелия ударяют химически насыщенную поверхность вроде вольфрама, покрытого адсорбированным кислородом. В таких случаях средняя жизнь адатома настолько мала, что он даже не достигает термического равновесия с твердым телом, так что коэффициент аккомодации много меньше единицы (0,1—0,2).

Уравнение состояния двумерного газа, составляющего адсорбированную пленку, может быть найдено по методу вириала для молекул, которые отталкиваются, как диполи:

$$FA = RT + \frac{1}{2} \sum (rf).$$

Двухмерное уравнение ван-дер-Ваальса, где действующие на далекое расстояние силы теперь считаются отталкивательными, принимает вид:

$$(F - a/A^2)(A - A_1) = RT,$$

где A означает площадь, содержащую один грамматом, а A_1 при обыкновенном выводе, рассматривающем только эффекты первого порядка, оказывается равным только половине площади, действительно покрытой одним грамматомом адсорбированных атомов. Экспериментальные данные для масляных пленок при высоких поверхностных концентрациях показывают, что A_1 соответствует тесно упакованной пленке, в которой молекулы покрывают поверхность полностью, что подтверждается и новым теоретическим выводом для случая высокой концентрации адатомов.

Выбор дипольных отталкивательных сил для выражения вириала оправдывается результатами экспериментов, а именно, что адсорбция атомов щелочных металлов происходит только тогда, когда электронное сродство адсорбирующего металла превосходит ионизационный потенциал щелочного металла. Положительный заряд на адатомах вызывает изменение в контактном потенциале (примерно на 3 В) и соответствующее увеличение электронной эмиссии. Далее, показано, что возможно вычислить моменты M как функции θ . В случае цезия на вольфраме эти моменты имеют значения от 16 дебаев для $\theta = 0$, до 6 дебаев для $\theta = 0,09$. Далее идет вычисление величин эмиссии электронов и положительных ионов, причем оказывается, что они находятся в согласии с опытом. В первом случае было принято во внимание влияние электронного спина и несколько изменено уравнение Дешмана для электронной эмиссии чистым вольфрамом.

Результаты опытов с испарением пленок цезия оказываются весьма отличными от тех, которые вытекают из старой формулы (2), основанной на допущении, что между адатомами не существует отталкивания, но общие результаты находятся в согласии с новыми уравнениями.

Далее рассматривается влияние неоднородности адсорбирующей поверхности, впервые предсказанное Лэнгмюром и после этого экспериментально и теоретически изученное Тейлором (H. S. Taylor) и другими. Важность так называемых «активных площадок» в определении каталитических свойств поверхностей, даже плоских, хорошо известна. Однако удалось показать, что вычисления ведут к результату, что поверхность вольфрама в общем однородна, хотя они показывают также, что на 0,5% поверхности атомы цезия связаны более прочно, чем на остальной части. Вероятно, активные пятна состоят из изолированных элементарных поверхностей, каждая из которых способна удерживать по одному адатому. [I. Langmuir, «J. Amer. Chem. Soc.», 54, 2798, июль 1932, по реферату из «Nature» (№ 3283).]