

И. В. КРИВОШЕЙ

**О РОЛИ РАЗМЕРНОСТИ ФАЗ В ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 17 IV 1970)

Рассмотрим физическую модель, в которой  $N$  частиц одного сорта совершают неограниченные случайные симметричные блуждания по трехмерной  $R^3$  и двумерной решетке  $R^2$ . Назовем столкновением ситуацию, когда две частицы оказываются в соседних узлах решетки. Тогда, если при столкновении частицы имеют энергию большую некоторого значения  $E$ , которое называется энергией активации, происходит химический процесс  $A \dagger A \rightarrow A_2$ . Пусть  $k(R^2)$  и  $k(R^3)$  кинетические константы такого процесса в двумерной и трехмерной фазе, а  $\varepsilon$  — энергия адсорбции. Если энергия частиц распределена по закону бoльцмановского типа в обеих средах, то для  $k(R^2)$  и  $k(R^3)$  выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} k(R^3) &= A_3 l^{-\alpha \varepsilon}, \\ k(R^2) &= A_2 l^{-\alpha \varepsilon(\varepsilon)}; \quad \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} E(\varepsilon) = E. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь  $A_2$  и  $A_3$  величины, зависящие от числа частиц и вероятностей их столкновения, а также от ориентации молекул при столкновении;  $\alpha$  — множитель, зависящий от температуры. Основной результат работы формулируется в виде следующего утверждения.

**Теорема 1.** *Если энергия частиц в двумерной и трехмерной фазе имеет распределение бoльцмановского типа, то для  $k(R^2)$  и  $k(R^3)$  при постоянной температуре и одинаковой ориентации молекул во всех фазах выполняется следующее предельное соотношение:*

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{k(R^2)}{k(R^3)} = a, \quad \text{где } a = \text{const} > 1. \quad (2)$$

**Доказательство.** Необходимо доказать, что при прочих равных условиях константа  $k(R^2)$  процесса в двумерной фазе больше, чем константа  $k(R^3)$  процесса в трехмерной фазе. Используя соотношения (1), получаем  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} k(R^2) / k(R^3) = A_2 / A_3$ . Так как ориентации молекул при столкновениях по предположению теоремы одинаковы, то отношение  $A_2 / A_3$  будет зависеть только от чисел возможных столкновений в двумерной и трехмерной фазах, а также от вероятностей таких столкновений. Так как число частиц фиксировано и одинаково в каждой фазе, а числа всех возможных столкновений не зависят от размерности фаз, то отношение  $A_2 / A_3$  будет определяться только отношением вероятностей столкновений в каждой фазе. Таким образом, рассматривая только парные столкновения и пренебрегая вероятностью столкновений большей кратности, доказательство теоремы сведено к доказательству соотношения:

$$P_2 / P_3 = a > 1. \quad (3)$$

Здесь  $P_2, P_3$  вероятности столкновения двух частиц в двумерной и трехмерной фазах.

Доказательство соотношения (3) немедленно следует из интересной теоремы, принадлежащей Д. Пойа (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>): в случае одного и двух измерений при неограниченном симметричном случайном блуждании две частицы встретятся бесконечное число раз; в случае же трех измерений существует положительная вероятность того, что они никогда не встретятся.

В работе (<sup>3</sup>) было вычислено, что вероятность столкновения двух частиц в трехмерном пространстве равна всего лишь примерно 0,35. Для двумерного пространства эта вероятность равна 1. Отсюда для значения константы  $a$  в соотношении (<sup>2</sup>) получаем:

$$P_2/P_3 = a \approx 1/0,35 \approx 3, \quad (4)$$

что доказывает теорему 1.

В работах (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) показано, что за время своей жизни на поверхности  $R^2$  адсорбированная частица успевает совершить большое число перескоков с одного центра на другой. При этом, если, например, температура  $T = 300^\circ \text{K}$ , то адсорбированная частица совершает в среднем 10 000 перескоков прежде, чем покинет поверхность. Большая мобильность адсорбированных частиц (учитывая утверждение теоремы 1) позволяет сделать следующее предположение: введение в систему гетерогенной фазы с сильно разветвленной поверхностью должно приводить к увеличению константы скорости химического процесса, причем максимальное возрастание скорости реакции за счет размерности фазы определяется значением  $a = 3$ .

Заметим, что условия теоремы 1 можно ослабить, рассматривая разные сорта частиц, а также заменяя предельный переход  $\epsilon \rightarrow 0$  требованием  $\epsilon \ll E$ . При этом роль сил адсорбции состоит в обеспечении двумерности перемещения частиц в гетерогенной фазе. Представляет интерес экспериментальная проверка высказанного предположения.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
15 IV 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. Polya, Math. annal., 84, 149 (1921). <sup>2</sup> В. Феллер, Введение в теорию вероятностей и ее приложения, М., 1964, стр. 353. <sup>3</sup> W. H. McCrea, F. J. W. Whipple, Proc. Roy. Soc. (Edinb.), 60, 281 (1940). <sup>4</sup> Ж. Жермен, Гетерогенный катализ, ИЛ, 1961, стр. 81. <sup>5</sup> Я. Х. де Бур, Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций, М., 1959, стр. 18.