Глава 1

РАЗВИТИЕ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

§ 1. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Сколь далеко следует идти в поисках истоков науки? «Прошлое — это колодец глубины несказанной», — писал Томас Манн, начиная роман «Иосиф и его братья». В отношении химической кинетики это не так уж и верно. Конечно, можно прослеживать ее далекие истоки (от Эмпедокла и Аристотеля), но начало этой науки совершенно определенно — 50—70-е годы прошлого века.

Основные понятия химической кинетики как науки сформулированы именно в это время на материале жидкофазных органических реакций.

Пионеры химической кинетики А. Вильямсон, Л. Вильгельми, А. Сент-Клер Девиль, М. Бертло, Л. Пеан де Сен-Жиль и, наконец, авторы закона действия масс К. Гульдберг и П. Вааге объектом своих исследований выбрали гомогенные системы — реакции этерификации и обратные им реакции омыления, реакцию превращения тростникового сахара и т. д. Как правило, эти реакции были каталитическими. Катализ как особый химический феномен, состоящий в резком изменении скорости химических реакций в присутствии некоторых веществ, был выделен лишь незадолго до этого. Берцелиус в 1836 г. впервые употребил понятие «катализ» в статье «Некоторые мысли об одной силе, действующей при образовании органических соединений в живой природе, но до сих пор не замеченной» (цит. по [1, с. 20]).

Изучение «ускорения» химических реакций должно было способствовать осмыслению самого понятия «скорость реакции» и постановке специальных экспериментов. Пожалуй, можно даже сказать, что исследование явления катализа

катализировало развитие химической кинетики[1]. А. Вильямсону принадлежат слова: «Много существует свидетельств тому, что необходимо время для химического действия, но этот общепризнанный факт не учитывается в объяснении явлений»[2] [2]. А. Вильямсон, по-видимому, был первым, кто употребил по отношению к процессам химический термин «динамика» в одном из наиболее распространенных сейчас значений (нестационарное протекание процесса). Работа А. Вильямсона так и называется «Соображения по динамике химии на примере теории этерификации» [1851].

Первая количественная зависимость для скорости реакции (кстати говоря, также каталитической) впервые была получена, по-видимому, Л. Вильгельми при исследовании действия кислот на тростниковый сахар. Зависимость имела вид

$$-dZ/dT = M \cdot Z \cdot S, \qquad (1.1)$$

где Z и S — количество сахара и кислоты-катализатора соответственно; T — время реакции; M (по Вильгельми) — среднее количество сахара, которое подвергалось инверсии в течение бесконечно малого промежутка времени под действием единичной концентрации катализирующей кислоты (зависимость и обозначения даны нами по книге [3, с. 14]).

Работу Л. Вильгельми впоследствии высоко оценил В. Оствальд. «Мы должны,— писал он,— считать Вильгельми создателем скорости химических реакций» [4, с. 28]. Но Оствальд признавал, что «исследование Вильгельми осталось совершенно незамеченным, хотя оно и было опубликовано в довольно распространенных «Анналах физики» Поггендорфа... Не было оно известно и позднейшим исследователям, разрабатывающим одинаковые с ним задачи. ...После того, как эта отрасль знания была настолько уже развита, что стали подумывать и об истории ее, всплыла на свет эта основная работа Вильгельми» [4, с. 28].

Вильгельми ощущал связь своих исследований скорости реакции с пониманием природы каталитического действия.

---

[1] Катализ катализировал развитие химической кинетики, но не принудил ее к благодарности. Развитая в значительной степени на материале каталитических реакций химическая кинетика не отражала того факта, что они были каталитическими. Развитие собственно каталитической кинетики началось лишь во втором десятилетии XX в.

[2] При изложении основных этапов развития химической кинетики мы решились использовать достаточно большое число цитат, поскольку исторические вопросы представляются яснее в свете непосредственных свидетельств. С другой стороны, мы поверили изречению, что не цитирует лишь тот, кто сам не надеется быть цитируемым.

«Я должен предоставить судить это химикам, могут ли найденные формулы, и если могут, то в какой мере, найти применение для других химических процессов. Однако, во всяком случае, мне кажется, сюда должны принадлежать все те процессы, наступление которых приписывается действию каталитической силы» (цит. по [5, с. 99]).

Бертло и Пеан де Сен-Жиль в 1862—1863 гг. изучили равновесия в реакциях этерификации. В работах 1862—1867 гг. Гульдберг и Вааге, опираясь на эксперимент Бертло и Пеан де Сен-Жиля и собственные данные, дали начальную формулировку **закона действия масс**[3].

Равновесие обратимой реакции представлено в виде равенства сил «сродства», действующих в противоположных направлениях:

$$kpq = k'p'q', \tag{1.2}$$

где p, q, p', q' — «действующие массы» реагентов k, k' (коэффициенты сродства, являющиеся функциями «сил притяжения» реагентов).

В 1879 г. Гульдберг и Вааге заменили эту формулировку основного закона химической реакции современной. Она базируется на идее подвижного равновесия. Для соединения исходных веществ A, B, C, ..., взятых в стехиометрическом отношении α, β, γ, т. е. $\alpha A + \beta B + \gamma C$, скорость v реакции представлялась

$$v = Kp^{\alpha}q^{\beta}r^{\gamma}. \tag{1.3}$$

Химическая кинетика выкристаллизовалась в классических работах Вант-Гоффа и Аррениуса в 80-х годах прошлого века. Именно в это время был разъяснен физический смысл порядков реакции и введено понятие энергии активации. Идейное содержание книги Я. Г. Вант-Гоффа (1884) «Etudes de dynamique chimique» («Очерки по химической динамике») [6] актуально и поныне.

Вант-Гофф выделил основные типы нормального химического превращения («la transformation normale»). Как известно, ему принадлежит «естественная» классификация простых (элементарных) реакций — по числу молекул, одновременно встречающихся в реакции. Он выдвинул следую-

---

[3] Используемый зачастую термин «закон действующих масс» — неточный перевод терминов «Masswirkunggesetz» (нем.) и «Mass-action-law» (англ.). Эти термины следует переводить как «закон действия масс». На это обстоятельство наше внимание обратил А. Я. Кипнис.

ший принцип: «Ход химического превращения характеризуется исключительно числом молекул, при взаимодействии которых происходит превращение» [6, с. 40][4].

Однако сам же Вант-Гофф пришел к выводу, что наблюдаемое химическое превращение следует этому принципу в довольно редких случаях. Причина этого расхождения — влияние среды на скорость реакции.

Один из наиболее употребляемых Вант-Гоффом терминов — возмущающие действия («action perturbatrices»).

По мнению Вант-Гоффа, «нормальные превращения осуществляются чрезвычайно редко...» Скорость реакции до такой степени подвергается различным влияниям, что изучение хода превращения сводится главным образом к изучению возмущающих действий [6, с. 56—57]. Вант-Гофф не останавливается на таких очевидных для него «возмущающих действиях», как негомогенность, неизотермичность, наличие дополнительной реакции. Главное, что заслуживает специального рассмотрения,— влияние среды на скорость реакции («прежде всего, действие среды явно химической природы» [6, с. 57]).

Такова принципиальная позиция Вант-Гоффа. Для современной кинетики гетерогенного катализа сохраняют свое значение его слова: «...Влияние среды на скорость превращения по мере совершения последнего является наиболее важным и наиболее реальным» [6, с. 57].

Наконец, Вант-Гофф исследовал влияние температуры на ход химического превращения и пришел к фундаментальному выводу: «Температура должна влиять постепенно, а не внезапно» [6, с. 41].

Вант-Гофф и Аррениус, развивший его идеи, утверждали, что температура не есть причина реакции, температура — причина изменения скорости реакции. Можно сопоставить их вклад в химическую кинетику с вкладом Галилея в механику, который писал: «Сила — не причина движения тел, а причина ускорения». Сейчас очевидно, что выводы Вант-Гоффа и Аррениуса справедливы для элементарных реакций. Что же касается сложных реакций, то зависимость их скорости от температуры может меняться и скачком (критические эффекты).

Н. Н. Семенов, комментируя книгу Вант-Гоффа, пишет, что «при ее чтении возникает такое ощущение, будто его

---

[4] Напомним, что атомно-молекулярная структура вещества в это время еще не была экспериментально доказана. Даже два десятилетия спустя великий химик В. Оствальд пытался создать «химию без молекул».

(т. е. Вант-Гоффа) больше интересовали причины ненормального хода реакции, выяснение причин возмущающего действия, чем дальнейшее углубление представлений о нормальном течении, которое он считал в сущности самоочевидным».... «Вант-Гофф уделяет в 3 раза больше места ненормальному поведению реакций» [7, с. 7]. Этот замечательный принцип, представленный в книге Вант-Гоффа, должен быть, по нашему мнению, особо выделен в современной химической кинетике. При этом, само собой разумеется, изощренная теория должна опираться на строгий эксперимент [5].

Начальный период химической кинетики (1860—1910), выделяемый особо в различных периодизациях ее истории (см., например, [8—9]), является ключевым для понимания дальнейшего развития этой науки. В это время создается формальная кинетика. Ясность (и немногочисленность) основных концепций, цельность своего предмета отличает химическую кинетику периода Вант-Гоффа и Аррениуса. В последующем исходная цельность утрачивается, появляется много «кинетик»: кинетика газофазных и жидкофазных реакций, каталитическая, ферментативная, электрохимическая, топохимическая, плазмохимическая и т. д.

Все они различались экспериментальной техникой и специальным языком. Однако ситуация вавилонской башни все же не возникла: скрепы концепций, выдвинутых в период становления химической кинетики, оказались достаточно прочными. Для химика-кинетика и до сего времени значимы две концепции:

1. Закон действия масс как закон простой реакции.

2. Сложность механизма химической реакции. (Мы не останавливаемся здесь из-за недостатка места на аррениусовской температурной зависимости $k(T) = A(T) \times \times \exp(-E/RT)$. Ее роль в классической химической кинетике трудно переоценить. Подробнее см. [10].)

Несомненно общенаучное значение закона действия масс (з. д. м.). Он давно применялся далеко за пределами химической кинетики в так называемых «моделях развития» [11]. Модели, основанные на законе вида з. д. м., широко используются в биологии и экологии [12, 13], экономике, нейрофизиологии, генетике и даже в военном деле [11]. Классические модели «хищник — жертва», исследованные Лотка и Вольтерра в первой трети века, восходят к з. д. м.

---

[5] Чтобы не попасть впросак, надо твердо помнить мудрость научного фольклора: чем хуже эксперимент, тем больше интересных эффектов.

А. Лотка, описывая динамику двух взаимодействующих популяций, исходил из моделей химической кинетики. Биологи не всегда это вспоминают [6].

Фундаментальное понятие химической кинетики — это механизм реакции. В широком смысле слова механизм («детальный», «интимный» механизм) — это содержательная интерпретация опытных данных, являющаяся квинтэссенцией всех накопленных сведений о протекании сложной реакции. В таком механизме должны быть вычленены отдельные этапы и стадии реакции, приведены характеристики промежуточных продуктов, описаны переходные состояния отдельных стадий, даны энергетические уровни веществ и т. д. Применительно к каталитическим реакциям должны быть охарактеризованы свойства поверхности, исследован характер адсорбции и т. п. «Хочу все знать» о сложной химической реакции — так следует понимать химика, когда он говорит о своем намерении исследовать детальный механизм. Возможно ли осуществить такое благое намерение на современном теоретическом и экспериментальном уровне — это уже другой вопрос.

В практике химической кинетики употребительно и другое, узкое понимание механизма как совокупности ста-

---

[6] В качестве курьеза приведем применение з. д. м., далеко выходящее за пределы здравого смысла. Гигантскую популярность в предреволюционные годы имела книга Отто Вейнингера «Пол и характер (принципиальное исследование)». Нам попалось в руки 6-е издание (Спб., 1914). Мы читаем: «Закон полового сродства представляет еще много аналогий с одним известным законом теоретической химии — правда, при наличии больших отклонений (?). Он аналогичен явлениям, связанным с «законом влияния масс» ...Далее идет формулировка (с. 37). Вначале автор определяет долю («концентрацию») мужского (М) и женского (Ж) начал в существе X через α и α_1 соответственно, а в существе Y через β и β_1 (α, β, α_1, $\beta_1 < 1$). «...Сила взаимного притяжения выражается так: $A = [K/(K - \beta)]f(t)$, где $f(t)$ — какая-нибудь эмпирическая или аналитическая функция, во время которой (?) индивидуумы могут действовать друг на друга, время реакции, как мы его называем, K есть тот фактор пропорциональности, в который мы вкладываем все известные и неизвестные законы полового сродства. K, кроме того, зависит от степени видового, расового и фамильного родства, а также от здоровья и отсутствия повреждения у обоих индивидуумов... Если в формуле $K = \beta$, то $A = \infty$; это крайний случай». На с. 41 делается окончательный вывод: «Итак, вполне ясно, что я хочу сказать: чувственное влечение двух организмов, долго находящихся вместе, или, лучше выражаясь, вместе запертых, может развиться даже там, где сначала было отвращение,— подобно химическому процессу, который требует много времени, пока наличность его станет заметной». Хотя Вейнингер и замечает: «Ясно, что нельзя придавать большой ценности аналогиям полового сродства с мертвым химизмом», этому как-то не верится.

дий. Каждая стадия состоит из прямой и обратной реакций. Если стадии предполагаются простыми, то они состоят из элементарных реакций, в качестве кинетического закона которых принимается закон действия масс или закон действующих поверхностей — для каталитических реакций.

Именно таким понятием механизма оперирует формальная кинетика, исследующая кинетические модели — системы дифференциальных и алгебраических уравнений, соответствующих механизму.

По Лейдлеру, элементарная реакция — это реакция, осуществляющаяся с преодолением одного энергетического барьера. Один барьер — одна элементарная реакция. Элементарный акт химической реакции можно определить и как химическое превращение, происходящее за время между двумя соударениями [10, с. 19].

Известный японский физикохимик Дзюро Хориути в работе «Как найти кинетическое уравнение обратной реакции?» чрезвычайно выпукло обрисовывает взаимоотношение сложного и простого в химической кинетике. «Мы имеем право написать сколько угодно химических уравнений для одной и той же реакции,— утверждает он,— и каждому будет отвечать некоторая константа равновесия. Может быть, приятно писать химическое уравнение так, чтобы оно имело наименьшие целые коэффициенты, но мы не имеем основания отдать предпочтение в аспекте нашего обсуждения такому химическому уравнению и отвечающей ему константе равновесия.

В старые времена, когда теорема $\vec{k}/\overleftarrow{k} = K$ была установлена, такого рода трудности не могли ощущаться. Будучи студентами, мы верили, что эта теорема строго выводится на классических примерах образования сложных эфиров и образования иодистого водорода. Химические уравнения с наименьшими целыми коэффициентами принимались представляющими один акт перегруппировки межатомных связей, т. е. одну элементарную реакцию, причем это считалось само собой разумеющимся. Важно, что теорема, о которой идет речь, действительно верна до тех пор, пока рассматривается единичная элементарная реакция. Мы теперь знаем, однако, что химические уравнения пишутся просто для того, чтобы описать экспериментальные результаты, относящиеся к материальному балансу, без всякой претензии на передачу истинного механизма атомных перегруппировок. Утратив возвышенную функцию передачи механизма, химические уравнения остались просто выражением эквивалентности совокупностей веществ слева и справа от знака равенства в соответствии с сохранением атомов, подобно тому

как курсы валют выражают сохранение ценности. Уравнения обмена денег, такие как «четыре рубля за один доллар» или «один рубль за четверть доллара», отличаются коэффициентами, но это отличие — вопрос удобства вычислений, не больше. Так же обстоит дело с химическими уравнениями, это нас ставит лицом к лицу с поднятым выше вопросом: о какой, собственно, константе равновесия идет речь в обсуждаемой теореме» [14].

Далее Дзюро Хориути цитирует американского химика Ф. Даниэльса: «Несмотря на Эйринга и Аррениуса, химическая кинетика — это сплошная неразбериха. Но сквозь всю путаницу усложнений просвечивает мощный луч надежды. Многочисленные последовательные, конкурирующие и обратные реакции сами по себе являются простыми мономолекулярными или бимолекулярными реакциями, которые в принципе подчиняются простым законам. Мы боремся, следовательно, не столько с первичными стадиями, сколько с задачей их взаимной увязки для того, чтобы объяснить наблюдаемые факты и сделать практические предсказания» [14].

Такого рода соображения высказывались химиками чрезвычайно давно.

В 1789 г.[7] дублинский профессор химии и минералогии В. Хиггинс впервые использовал понятие «промежуточное вещество» в книге «Сравнительный взгляд на флогистонную и антифлогистонную теорию» при исследовании взаимодействия железа с хлористой кислотой. Несколько лет спустя англичанка мисс Фульгем пришла к выводу, что через промежуточные соединения осуществляются гидролитические реакции. Клеман и Дезорм в 1806 г. показали, что сжигание серы в присутствии селитры (тогдашний способ получения серной кислоты) — реакция сложная: она ускоряется образующимися в ходе реакции окислами азота[8].

В период после выхода «Etudes de dynamique chimique» быстро развилось исследование многостадийных химических реакций. Появились работы В. Оствальда и В. А. Кистяковского, перекисная теория Баха — Энглера, теория сопряженных реакций Р. Лютера и Н. А. Шилова. Убеждение, что

---

[7] Таким образом, год великой французской революции оказался знаменательным для химической кинетики. 150 лет спустя Н. Н. Семенов вообще определил химическую кинетику как «химию промежуточных соединений» (1939 г.).

[8] По мнению Л. А. Чугаева, работа Клемана и Дезорма была вторым свидетельством о возможности нового класса реакций (каталитических). Первым свидетельством была работа голландских химиков о разложении этилового спирта на воду и этилен в присутствии кремнезема или глинозема.

«реакция — не одноактная драма» (Х. Шенбайн), стало всеобщим.

Важнейшее значение имел выдвинутый В. Оствальдом принцип независимости протекания отдельных реакций (1887 г.). Позднее Е. Христиансен сравнит задачу выяснения механизма сложной реакции с задачей решения кроссворда [15]. Однако есть и другие истоки этой идеологии. Как известно, ученые XVIII—XIX вв., и химики в том числе, были преисполнены почтения перед достижениями механики. Лавуазье в 1783 г. в работе «Сродство кислородного начала» писал: «Быть может, однажды точность имеющихся данных будет доведена до такой степени, что геометр (в данном случае это математик-механик) сможет рассчитывать в своем кабинете явления, сопровождающие любое химическое соединение, тем же, так сказать, способом, коим он рассчитывает движение небесных тел. Взгляды, имеющиеся на этот счет у г. де Лапласа, и эксперименты, которые мы запроектировали на основании его идей, чтобы выразить числами силы средства, уже позволяют не рассматривать эту надежду как некую химеру» (цит. по [16]). И по К. Бертолле «химическое сродство также подчиняется условиям, которые механика выводит для явлений, зависящих от действия масс» (цит. по [17]). Несомненно, что Гульдберг и Вааге основывались на механической интерпретации химических законов. Прежде всего это относится к их первым работам (1864—1867 гг.), где дается «равновесная» формулировка закона действия масс ($kpq = k'p'q'$). «В химии, как и в механике,— писали Гульдберг и Вааге,— наиболее естественным методом будет определение сил в их состоянии равновесия» (цит. по [18, с. 341]).[9]

В историко-химической литературе (см., например, [3, 17]), как правило, указывается на то, что химическая кинетика в начальном своем развитии существенно использовала механические аналогии. При этом обращается внимание на те аналогии, которые использовались при выводе основного закона химической кинетики (з. д. м.). Однако остается в тени обстоятельство более очевидное: термин «механизм сложной реакции» имеет вполне очевидное «механическое» происхождение (точнее, он связан с механикой прикладной). До сих пор термин «механизм» понимается так: «механизм от греческого ("mechane") — машина, предназначенная для

---

[9] Следует сказать, что в своей ранней работе 1864 г. Гульдберг и Вааге использовали выражение, близкое по виду в привычной ныне динамической формулировке ($v = kp^{\alpha}q^{\beta}r^{\gamma}$), однако в работе «Исследования о химическом сродстве» (1867 г.) они решили, что достаточно использовать равновесную формулу $kpq = k'p'q'$.

преобразования движения одного или нескольких тел в требуемые движения других тел»[10].

В БСЭ не дается иного смысла термина «механизм». Парадоксально, но факт: в «Краткой химической энциклопедии» не нашлось места для понятия «механизм». Интересно, что биологи второй половины прошлого века активно использовали термин «механизм» в современном смысле слова «механицизм». В. Фаусек в 1903 г. преобразовал в русском языке термин «механизм» в «механицизм». В 1879 г. понимание сложных систем как механических очень образно представлено Максвеллом: «В обычном перезвоне каждый колокол имеет канат, который опускается через отверстие в полу в комнату звонаря. Но представим себе, что каждый канат вместо того, чтобы приводить в действие один колокол, участвует в движении многих частей механизма и что движение каждого колокола определяется не движением одного только каната, а движением нескольких; далее предположим, что весь этот механизм закрыт и совершенно не знаком людям, стоящим у канатов, которые могут видеть только дыры в потолке над ними» [19, с. 268][11]. Этот образ, стоящий в ряду таких известных образов, как «пещера» Платона и «черный ящик», отвечал общенаучному настроению того периода. Пути научных терминов извилисты. Только специальное исследование может привести к выводу (не обязательно однозначному), откуда пришел термин — из развитой и престижной соседней науки или из широкого общенаучного и даже гуманитарно-метафорического контекста. Нам сейчас представляется правильным предположить, что как результаты теоретической механики явились стимулом построения основного закона кинетики (з. д. м.), так и успехи прикладной механики побуждали к тому, чтобы разобрать и «сложную» химическую реакцию на простые детали («по винтикам»). В конечном итоге это привело к построению конструктивного понятия — «механизм реакции». Кстати говоря, было бы интересно узнать, кто первым из химиков и когда употребил это понятие[12].

В нормативный язык химика это понятие вошло в XX в. благодаря энергии М. Боденштейна. По мнению Н. Н. Семе-

---

[10] «Есть еще механицизм — односторонний метод познания и миропонимания, основывающийся на представлении, будто механическая форма движения есть единственно объективная» (БСЭ, 3-е изд., т. 16. М.: Сов. энциклопедия, 1974, с. 539 и 558).

[11] Именно в 1879 г. появилась работа Гульдберга и Вааге с динамической формулировкой з. д. м.

[12] Термин «химическая кинетика» в отечественной литературе, по-видимому, первым ввел в употребление Н. А. Меншуткин в книге «Очерки развития химических воззрений» (1889 г.).

нова, само понимание того, что, как бы сложно ни шла реакция, закон элементарного акта достаточно прост,— такое понимание является исключительной заслугой, «гениальным предвидением Вант-Гоффа, хотя сам он это не вполне отчетливо сознавал» [7, с. 6]. Хотя эпитет «гениальный» по отношению к Якобу Генриху Вант-Гоффу справедлив, все же ситуация не вполне поддается реконструкции. С одной стороны, Вант-Гофф, по-видимому, принципиально отказался от анализа сложных реакций, не удовлетворяющих закономерностям «нормальных превращений». Очевидно, поэтому в «Этюдах» практически не исследуются реакции этерификации (см. по этому поводу [20]). Вант-Гофф исследует такие простые реакции, как разложение дибромянтарной кислоты и реакцию хлорацетата натрия с едким натром (соответственно моно- и бимолекулярные реакции). Мы уже упоминали, что Вант-Гофф специально не рассматривает вторичных превращений. С другой стороны, он недвусмысленно заявляет: «В качестве теоретической основы я принял не понятие действующих масс (это понятие я должен был оставить по ходу моих опытов)» [6, с. 39].

Не до конца понятно, с чем связано это высказывание, тем более, что новая величина, названная Вант-Гоффом концентрацией, использовалась в ранних работах Гульдберга и Вааге («Количества этих веществ, отнесенные к одному и тому же объему») [18]. Можно еще раз заключить, что историко-научная ситуация, как и историческая, не всегда поддается реконструкции.

*
* *

К началу нашего века уже существовала самостоятельная область физической химии — химическая кинетика. М. И. Темкин определяет химическую кинетику как науку о скоростях химических реакций, а под кинетикой реакции понимает «зависимость скорости данной реакции от концентрации веществ, температуры и других параметров, например потенциала электрода в электрохимических реакциях» [21]. Н. Н. Семенов дает определение химической кинетики как учения «не только о скоростях, но и механизме химических реакций» [7, с. 9].

В последнее время при исследовании нестационарного поведения химических систем используется термин «динамика» (см., например, [22]). Он употребляется в двояком смысле. Во-первых, динамика, как известно, — это раздел механики, изучающий движение материальных тел под дей-

ствием приложенных к ним сил. В этом смысле говорят о динамике взаимодействия реагирующих молекул [23].

Во-вторых, есть и более широкий смысл этого термина — развитие во времени[13], и в этом смысле термины «нестационарный» и «динамический» можно употреблять как синонимы. Термин «динамическая система» относится к физической системе, описываемой системой дифференциальных уравнений вида $\dot{x} = f(x)$ или даже просто к системе дифференциальных уравнений независимо от ее происхождения[14].

Под динамикой химических реакций понимается раздел общей теории, изучающий эволюцию химических систем на основе кинетических уравнений и динамических уравнений математической физики [22]. Правомерность применения термина «динамика химических реакций» обусловливается прежде всего тем, что за ним стоит активное использование разработанных физиками и математиками методов исследования динамических систем. Надо сказать, что Вант-Гофф в «Etudes de dynamique chimique» придавал термину «динамика» именно такой смысл («ход химического превращения»).

Мы выделили ранее две существенные исходные концепции химической кинетики:

— закон действия масс как закон простой реакции;

— сложность механизма химической реакции.

Эти концепции определили развитие двух линий, долженствующих дополнять друг друга:

1. Исследование кинетических закономерностей элементарного акта.

2. Построение теории кинетики сложных реакций.

Первая линия выразилась в разработке теорий столкновений, позволившей оценивать предэкспоненциальные множители констант скоростей реакции, и прежде всего в создании теории абсолютных скоростей [25].

Основываясь на квантовой и статической механике, эта теория давала оценки параметров аррениусовских зависимостей — энергия активации и предэкспоненциального множителя. Теория абсолютных скоростей использовала предположение о выполнении максвелл-больцмановского распределения энергии реагирующих молекул по степеням свободы. В последние годы получила развитие теория и практика исследования элементарного акта. С помощью техники скрещенных молекулярных пучков впервые стали определять

---

[13] По-видимому, произошло слияние значений «движение под действием сил» и «движение во времени».

[14] Существует и более общее значение термина «динамическая система» (см., например, [24]).

микроскопические параметры (сечения реакций и неупругих молекулярных столкновений), варьировать распределение энергии по отдельным степеням свободы в исходных частях и регистрировать его влияние на вероятность химического превращения и распределение энергии в продуктах реакций.

В настоящее время разработана теория неравновесных реакций. В отличие от теории абсолютных скоростей она не пользуется предположением о выполнении максвелл-больцмановского распределения. Расчеты ведутся на мощных ЭВМ, позволяющих получить обширную информацию о динамике элементарных химических актов. Нынешняя ситуация хорошо отражена в трудах двух симпозиумов, прошедших недавно в США [26—27].

Что касается химической кинетики сложных реакций, то важной вехой здесь явилось создание Боденштейном, Семеновым, Хиншельвудом теории цепных реакций, по существу, первой теории сложных химических реакций. Крупным достижением, несомненно, было то, что роль свободных атомов и радикалов была понята на основе анализа кинетических зависимостей. Химики-кинетики стали мыслить структурными «механизменными» единицами — «цепь», «цикл».

Еще в начале века были преодолены трудности при исследовании кинетических моделей, соответствующих циклическим схемам (Р. Вегшайдером в 1902 г. на примере механизма 1) $A_1 \rightleftharpoons A_2$; 2) $A_3 \rightleftharpoons A_4$; 3) $A_2 + A_3 \rightleftharpoons A_1 + A_4$).

Долгое время говорили о «парадоксе Вегшайдера». В 1931 г. Ларе Онзагер, оттолкнувшись от идеи детального равновесия в химических реакциях («Химики пользуются очень интересным приемом»), вывел известное соотношение взаимности — соотношения Онзагера. Таким образом, эти соотношения имеют своим источником анализ циклических механизмов сложных реакций. Не все химики, в том числе и страдающие от «комплекса неполноценности» (наша наука не строгая), знают об этом.

Несомненно и общенаучное значение теории цепных химических реакций. Известно, что она оказала стимулирующее воздействие на развитие теории ядерных реакций.

Дальнейшим этапом развития теории сложных реакций явилось создание в 50—60-х гг. теории Хориути — Темкина (теория стационарных реакций). Ее детальная характеристика будет дана ниже. В эпоху ЭВМ кинетика сложных реакций исследуется с помощью моделирования. Моделирование можно определить как исследование процессов на моделях. Опустив 20 известных нам определений (из них несколько философских), ограничимся лишь одним: «объект

М является моделью объекта А относительно некоторой системы характеристик (свойств), если М строится (или выбирается) для имитации А по этим характеристикам». И далее: «Математической моделью может служить число, геометрический образ, функция, система уравнений и т. п.» [28, с. 106].

Математические модели химической кинетики, о которых и пойдет далее речь, представляют собой математические описания, дающие возможность получить зависимость скорости химического превращения от параметров реакции — температуры, концентрации реагентов и т. д. В том и состоит цель этих моделей, которые называются кинетическими [29].

Кинетическая модель является основой математического моделирования химических реакций. Существует цепочка моделей, которую необходимо пройти для расчета крупного каталитического агрегата: «кинетическая модель» — «модель зерна катализатора» — «модель слоя катализатора» — «модель контактного аппарата» — «модель агрегата». В этой иерархии моделей, предложенной и детально разработанной Г. К. Боресковым и М. Г. Слинько [30, 31], кинетическая модель представляет исходный уровень. Ни один из сколько-нибудь интересных в технологическом отношении расчетов не может быть выполнен без кинетической модели.

Что нужно знать перед «строительством» любой модели, в том числе и кинетической? Во-первых, ее основные элементы; во-вторых, основные законы и принципы процессов, которые модель должна отразить; в-третьих, алгоритм строения модели, инструкцию, как ее строить. Для кинетических моделей основными элементами являются химические вещества и элементарные стадии, основными законами — законы действия масс и закон действующих поверхностей, алгоритмами построения модели — метод вывода кинетических уравнений, предложенный М. И. Темкиным, методы поиска констант кинетических уравнений и т. д.

При исследовании кинетических моделей сформулированы и решаются прямая и обратная кинетические задачи.

Прямая кинетическая задача — это расчет состава многокомпонентной реагирующей смеси и скорости реакции на основе заданной кинетической модели, стационарной и нестационарной, с известными ее параметрами. Надежность решения прямой задачи всецело зависит от того, находятся ли в нашем распоряжении достоверные величины этих параметров, полученные из теоретических соображений или из специальных экспериментов. Нынешние ЭВМ в состоянии решать задачи высокой размерности: в США и в СССР

рассчитывалась кинетика для механизмов с более чем сотней стадий (реакции окисления углеводородов). Большой опыт такого рода расчетов представлен в трудах уже упомянутого американского симпозиума 1977 г., специально посвященного этой проблеме [26]. Требуется лишь «малое» — надежные константы моделей.

Как известно, одной из наиболее изученных сложных реакций является реакция газофазного окисления водорода. По словам В. И. Кондратьева и Е. Е. Никитина, эту реакцию следует рассматривать «как модельную..., в той или иной мере представляющую реакцию горения вообще». Для реакции горения водорода, где число участвующих веществ не столь уж велико (H_2, O_2, H_2O, H, O, OH, H_2O_2, «третье тело» M), имеет смысл построить максимально полный механизм, включающий все возможные стадии, лишь бы они отвечали естественным стехиометрическим ограничениям (число реагирующих молекул не более 3). Такого рода максимальный механизм дан в работе В. И. Димитрова [32]. Здесь же приведены и оценки констант скоростей реакции. На основе кинетической модели, соответствующей этому механизму, В. И. Димитров предпринял численное исследование системы $H_2 + O_2$ [33].

Обратная кинетическая задача — это восстановление на основе экспериментальных (стационарных и нестационарных) данных вида кинетической модели и ее параметров. Универсального метода решения обратной задачи не существует. Ее решение чаще всего находят, перебирая серию прямых задач. При этом математической обработке предшествует качественный анализ экспериментальных данных. Цель этого анализа — резко сократить число рассматриваемых гипотез.

Сейчас совершенно ясно, что численное моделирование на ЭВМ не является панацеей при исследовании сложных реакций. Актуальна задача выяснения качественного влияния структуры механизма сложной реакции на ее кинетические характеристики. Эта задача тесно связана с проблемой классификации механизмов.

Н. Н. Семенов еще в 1934 г. говорил, что «классификация реакций по их кинетическим закономерностям, хотя и несравненно более сложная, чем решенная Менделеевым задача классификации элементов по их свойствам (периодический закон), но все же, по-видимому, возможна» [34, с. 538].

«Повторить путь химии в кинетическом аспекте» — так была сформулирована задача. Однако в 30-е годы «рациональный классификационный принцип», появление которого

ожидал Н. Н. Семенов, по нашему мнению, не мог быть создан. Решение этой проблемы стало реальным лишь в последнее время на основе идей теории графов и качественной теории дифференциальных уравнений. Анализ влияния структуры механизма на кинетические особенности каталитических реакций — одна из основных связующих тем настоящей работы.

Заметим, что эта проблематика в отличие от вопросов, связанных с выяснением кинетических закономерностей элементарного акта, не слишком популярна, в частности у химиков-кинетиков.

Почему так получилось? По причинам скорее историческим и психологическим. Надо надеяться, что положение изменится в ближайшем будущем; понять, как происходит «сборка» сложной системы из простых «элементов», столь же важно и должно быть столь же престижно, как и выяснение природы «элемента»[15].

Наиболее важные результаты в химической кинетике были получены при взаимопроникновении физико-химических и математических идей. Как это достигалось?

Прежде всего, в контакте ученых разного склада. Химик-теоретик и прикладной математик К. Гульдберг, никогда не занимавшийся экспериментом, и скрупулезный химик-экспериментатор П. Вааге дали формулу закона действия масс. «Гульдберг и Вааге указали путь применения математических законов в химической науке»,— так их современник — английский химик И. Мюир оценил работу «о химическом сродстве» сразу же после выхода (цит. по [18, с. 347]).

Почти одновременно с ними эту формулу дали математик Ф. Харкурт и химик П. Эссон.

В наше время при расшифровке гомогенных кинетических колебаний плодотворным было сотрудничество биофизика А. М. Жаботинского и математика М. Д. Корзухина. Возможно, конечно, и счастливое сочетание различных ипостасей в одном лице. Образец — Вант-Гофф («Это двойное влечение к математике, с одной стороны, и к химии, с другой,— проявилось во всех моих научных стремлениях»). Д. А. Франк-Каменецкий, Дз. Хорнути, Н. Н. Семенов,

---

[15] Химическая кинетика не исключение. По свидетельству В. А. Энгельгардта, в современной биологии пока доминирует редукционизм, т. е. подход элементаристский («разделяй и познавай»). Однако сейчас центр тяжести должен быть перенесен на целое, должен развиваться интегратизм. «Пришло время сказать, что интегратизм — не только путь, но и цель» — такова мысль В. А. Энгельгардта [35].

М. И. Темкин являют собой примеры такого сочетания[16].

Нам представляется неоспоримым, что именно оно соответствует духу химической кинетики.

§ 2. РАЗВИТИЕ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Развитие кинетики гетерогенных каталитических реакций представляется нам обусловленным взаимодействием двух взаимодополняющих программ.

1. Программа создания кинетических моделей гетерогенных каталитических реакций, аналогичных общепринятым моделям химической кинетики. Эта общекинетическая программа нашла свое отражение в модели идеального адсорбированного слоя.

2. Программа создания кинетических моделей, учитывающих специфику гетерогенного катализа. Эта специфическая программа нашла свое отражение в различных теориях: теории неоднородности катализатора (М. И. Темкин, С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович), концепции воздействия реакционной среды на катализатор (Г. К. Боресков) и т. д. Здесь можно говорить о модели реального адсорбированного слоя.

2.1. Модель идеального адсорбированного слоя

Фундамент гетерогенной каталитической кинетики заложен в классических работах Ленгмюра [36—39] и Темкина [40]. Отсюда и берет начало модель идеального адсорбированного слоя, базирующаяся на аналогии с представлениями гомогенной кинетики. Эта модель использует следующие предположения: 1) равноценность всех участков поверхности катализатора и независимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности различными адсорбентами; 2) неизменность катализатора и независимость его свойств от состава реакционной смеси и ее воздействия на катализатор; 3) равновесное распределение энергии.

Закон действующих поверхностей, выведенный М. И. Темкиным на основе теории абсолютных скоростей [40], имеет вид

$$w = Ae^{-\varepsilon_0/KT} z_1^{\beta_1} z_2^{\beta_2} \ldots p_1^{b_1} p_2^{b_2} \ldots z_0^{m_i - \sum \beta_j},$$

[16] «Новая область,— писал Н. Н. Семенов в 1934 г.,— может быть построена совместными усилиями физиков и химиков» [7, с. 5]. Впрочем, он же и опасался «обвинения со стороны химиков в излишнем формализме». Есть все основания поверить в обоснованность этих опасений.

где A — предэкспоненциальный множитель; ε_0 — избыток энергии активированного комплекса над энергией исходных частиц; k — константа Больцмана; z_j — доля поверхности, занятой адсорбированными частицами j-го сорта; z_0 — доля свободной поверхности; p_i — парциальные давления газообразных веществ; m_l — число элементарных площадок, занимаемых активированным комплексом. Выражение для расчета предэкспоненциального множителя A дано в работе [40] [17].

В качестве основного фактора, определяющего кинетические зависимости, вначале рассматривался фактор вытеснения, «борьбы» компонентов реакционной смеси за места на поверхности катализатора. При этом принималось дополнительное предположение о высокой скорости адсорбционных и десорбционных стадий по сравнению с собственно химическими превращениями.

Последующие исследования показали существенную ограниченность этих предположений. Тем не менее Хиншельвудом, Швабом, Хоугеном, Ватсоном и другими на их основе получены уравнения, удовлетворительно описывающие конкретный кинетический эксперимент в определенном интервале изменения параметров.

Типовая форма кинетического уравнения, соответствующего этим предположениям, имела вид

$$W = \left(k \prod_{i=1}^{N} c_i\right) \Big/ \left(1 + \sum_{i=1}^{N} K_{pi} c_i\right), \qquad (1.4)$$

где W — скорость реакции; k — константа ее скорости; c_i — концентрация i-го реагента газофазной среды; K_{pi} — константа равновесия стадии адсорбции i-го газового компонента на поверхности катализатора.

В последующем стало ясно, что концентрации поверхностных веществ надо рассматривать не как равновесные, а как квазистационарные относительно концентраций веществ в газовой фазе. По Боденштейну, квазистационарность промежуточного вещества — это равенство скоростей его образования и расходования (строгий анализ понятия «квазистационарность», в частности для каталитических

---

[17] Обоснование и вывод закона действующих поверхностей (по М. И. Темкину) можно также найти в монографии [61]. Оценки интервалов изменений предэкспоненциальных множителей даны в работе О. В. Крылова [64]. Можно использовать методы расчета A, предложенные Г. И. Голоцом и В. А. Ройтером [65]. Для расчета скорости гетерогенной каталитической реакции необходима также оценка числа активных центров. Она дается в работах Маатмана [66, 67], см. также [62, 64].

реакций, будет дан ниже). Предположение о квазистационарности, на основе которого получены кинетические уравнения для большинства промышленных процессов, привело к кинетическим уравнениям, типовая форма которых практически совпала с (1.4). Разница состояла в том, что параметры знаменателя здесь являлись уже не константами равновесия адсорбционно-десорбционных стадий, а в общем случае были суммами произведений констант скоростей элементарных реакций детального механизма. Параметры этих уравнений для некоторых типовых механизмов будут проанализированы ниже.

Наиболее общее описание кинетики сложных реакций в рамках модели идеального адсорбированного слоя дано в теории стационарных реакций Хориути — Темкина [41—46].

Поясним основные положения этой теории. Дзюро Хориути ввел понятия: независимые промежуточные вещества, стехиометрическое число, маршрут реакции, независимые маршруты реакции. Поясним их, взяв для иллюстрации пример — модельную реакцию изомеризации с детальным механизмом (эту реакцию мы в дальнейшем будем часто анализировать):

$$\begin{array}{ll} 1) & A + Z \rightleftarrows AZ \\ 2) & AZ \rightleftarrows BZ \qquad (A) \\ 3) & BZ \rightleftarrows B + Z \\ \hline & A \rightleftarrows B \end{array}$$

Стехиометрические числа — это числа, выбранные таким образом, что после умножения химических уравнений каждой стадии на соответствующее стехиометрическое число и последующего сложения уравнений все промежуточные вещества сокращаются. Получаемое при этом уравнение будем называть брутто-уравнением (итоговым). Каждый набор стехиометрических чисел, приводящий к исключению промежуточных веществ, называется маршрутом реакции. Рассмотрим более сложный случай — детальный механизм синтеза винилхлорида на катализаторе «сулема — активированный уголь» [47]:

$$\begin{array}{lll} & & \mathrm{I} \quad \mathrm{II} \\ 1) & HgCl_2 \cdot HCl + C_2H_2 \rightleftarrows HgCl_2 \cdot C_2H_2 \cdot HCl & 1 \quad 0 \\ 2) & HgCl_2 \cdot HCl + HCl \rightleftarrows HgCl_2 \cdot 2HCl & 0 \quad 1 \qquad (Б) \\ 3) & HgCl_2 \cdot C_2H_2 \cdot HCl + HCl \rightarrow C_2H_3Cl + HgCl_2 \cdot HCl & 1 \quad 0 \\ 4) & HgCl_2 \cdot 2HCl + C_2H_2 \rightarrow C_2H_3Cl + HgCl_2 \cdot HCl & 0 \quad 1 \\ \hline & C_2H_2 + HCl = C_2H_3Cl & \end{array}$$

В этом механизме исходный каталитический центр — комплекс $HgCl_2 \cdot HCl$, а степень покрытия поверхности угля чистой сулемой принята пренебрежимо малой. Здесь можно получить брутто-уравнение $C_2H_2 + HCl = C_2H_3Cl$ двумя независимыми способами сложения стадий детального механизма. Вектор-столбцы стехиометрических чисел стоят справа от уравнений стадий.

Стехиометрические числа не следует путать со стехиометрическими коэффициентами, которые указывают число молекул реагента, участвующего в реакции.

Стехиометрические числа должны удовлетворять уравнению

$$\mathbf{v}^{\mathrm{T}}\mathbf{\Gamma}_{\text{пр}} = 0, \tag{1.5}$$

где $\mathbf{v}^{\mathrm{T}}$ — транспонированная матрица стехиометрических чисел; $\mathbf{\Gamma}_{\text{пр}}$ — матрица стехиометрических коэффициентов промежуточных веществ. Размеры матрицы $\mathbf{v}^{T}(P \times S)$, а матрицы $\mathbf{\Gamma}_{\text{пр}}(S \times J_{\text{общ}})$, где S — число стадий, $J_{\text{общ}}$ — общее число независимых промежуточных веществ, P — число маршрутов. Поскольку существует закон сохранения (по крайней мере, один) количества катализатора, число линейно-независимых промежуточных веществ будет

$$J = J_{\text{общ}} - 1. \tag{1.6}$$

Умножение матрицы $\mathbf{v}^{\mathrm{T}}(P \times S)$ на матрицу $\mathbf{\Gamma}_{\text{пр}}(S \times J_{\text{общ}})$ дает матрицу $\mathbf{v}^{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{\Gamma}_{\text{пр}}$ размером $(P \times J_{\text{общ}})$. Вектор-столбец матрицы стехиометрических чисел $\mathbf{v}(S \times P)$ называется маршрутом сложной реакции. Ранг матрицы $\Gamma_{\text{пр}}$ не может быть выше $(S - P)$. Это осуществляется в силу того, что, согласно (1.6), имеется P линейно-независимых строк $\Gamma_{\text{пр}}$ обычно

$$rg\mathbf{\Gamma}_{\text{пр}} = S - P. \tag{1.7}$$

С другой стороны, при единственном законе сохранения по катализатору

$$rg\mathbf{\Gamma}_{\text{пр}} = J = J_{\text{общ}} - 1. \tag{1.8}$$

Подставив (1.8) в (1.7), получим $P = S - J_{\text{общ}} + 1$. Это соотношение для определения числа линейно-независимых маршрутов носит название стехиометрического правила Хориути. Применим его. Для реакции изомеризации (механизм А) $S = 3$, $J = 3$, следовательно, $P = 1$. Реакция является одномаршрутной.

В реакции синтеза винилхлорида (механизм Б) три промежуточных вещества ($HgCl_2 \cdot HCl$, $HgCl_2 \cdot 2HCl$, $HgCl_2 \cdot C_2H_2 \cdot HCl$) и четыре стадии: $J_{\text{общ}} = 3$; $S = 4$; $P = 4 - 3 + 1 = 2$. Таким образом, здесь два независимых маршрута.

В рассмотренных нами детальных механизмах в каждой элементарной реакции участвует не более чем одна молекула промежуточного вещества. М. И. Темкин назвал такие механизмы линейными, так как в них скорости стадий зависят от концентраций промежуточных веществ линейно.

Рассмотрим пример нелинейного механизма, где есть элементарная реакция, в которой участвуют две молекулы промежуточного вещества. Вероятный механизм реакции синтеза аммиака на железном катализаторе [44]:

$$
\begin{array}{lll}
1) & Z + N_2 = ZN_2 & 1 \\
2) & ZN_2 + H_2 = ZN_2H_2 & 1 \\
3) & ZN_2H_2 + Z = 2ZNH & 1 \\
4) & ZNH + H_2 = Z + NH_3 & 2 \\
\hline
 & N_2 + 3H_2 = 2NH_3 &
\end{array}
\qquad (B)
$$

Нелинейной здесь является третья стадия. Промежуточных веществ в реакции четыре; число маршрутов $P = 4 - 4 + 1 = 1$. В отличие от механизмов А и Б не все ненулевые стехиометрические числа равны между собой.

Маршруты — векторы, и с ними можно делать все, что и с векторами. Их можно множить на произвольные числа. Если умножить вектор $\boldsymbol{a} = (1; 1; 1)$, являющийся маршрутом детального механизма А на произвольное число m, то получим вектор $m\boldsymbol{a}$. Этот вектор также является маршрутом реакции. Ему соответствует итоговое уравнение $m\mathrm{A} = m\mathrm{B}$. Очевидно, что выбор стехиометрических чисел неоднозначен. Можно образовать бесконечно большое количество маршрутов, получая их как линейные комбинации маршрутов, входящих в базис — максимальную совокупность линейно-независимых маршрутов. Так, для детального механизма синтеза винилхлорида, суммируя линейно-независимые маршруты реакции I и II, получим линейно-зависимый маршрут III со стехиометрическими числами (1; 1; 1; 1). Далее в качестве базиса маршрутов могут быть выбраны любые два из этой совокупности.

По каким же маршрутам в действительности идет химическая реакция? Этот вопрос схоластический. Механизм сложной реакции полностью описывается совокупностью стадий, в то время как совокупность маршрутов выбирается неоднозначно. Реально идут стадии, а маршруты — один из способов химической «бухгалтерии».

В теории стационарных реакций вводятся понятия «пробег стадии», «пробег по маршруту» и «скорость реакции по базисному маршруту». Определим их согласно [46]. Под

числом пробегов стадии понимается разность числа актов элементарной реакции в прямом и обратном направлениях. Тогда скорость простой стадии равна числу ее пробегов за единицу времени в единичном реакционном пространстве. Один пробег по маршруту означает, что произошло столько пробегов каждой из стадий, каково ее стехиометрическое число для данного маршрута. В том случае, когда образование молекулы промежуточного вещества в одной из стадий скомпенсировано расходованием этой молекулы в иной стадии, реализуется стационарный режим реакции. Если в ходе этой стадии образуется не конечный продукт, а новое промежуточное вещество, то и оно должно расходоваться в другой стадии. Полная компенсация образования и расходования промежуточных веществ и означает завершение пробега по какому-либо маршруту.

Таким образом, скорость стационарной реакции определяется отдельными пробегами по всевозможным маршрутам. Однако каждый маршрут можно представить как линейную комбинацию базисных маршрутов, а следовательно, и пробег по этому маршруту можно представить как линейную комбинацию пробегов по базисным маршрутам. В соответствии с этим составляющие реакцию пробеги по небазисным маршрутам заменяются эквивалентными пробегами по базисным маршрутам. В результате все пробеги стадий за данное время окажутся однозначно определенными через базисные маршруты. Скоростью реакции по базисному маршруту называется число пробегов по базисному маршруту в единицу времени в единичном реакционном пространстве при условии, что все пробеги стадий распределены по маршрутам данного базиса. Скорость реакции в целом задается скоростями по базисным маршрутам точно так же, как вектор задается его компонентами по осям координат.

Использование понятия «скорость по базисному маршруту» дает возможность сформулировать условия квазистационарности в виде, отличном от обычной формулировки: «скорость образования промежуточного вещества равна скорости его расходования» (детальный анализ квазистационарности см. в гл. 2). Применяя матричную символику, запишем уравнения, которые М. И. Темкин предложил называть условиями стационарности стадий:

$$\nu W = w, \tag{1.9}$$

где ν — стехиометрическая матрица; W и w — соответственно вектор-столбец скоростей по базисным маршрутам и вектор-столбец скоростей стадий. Таким образом, скорость каж-

дой стадии представляется в виде линейной комбинации скоростей по базисным маршрутам. Можно воспользоваться и простой гидродинамической аналогией. Пусть стадия — труба. Общий поток жидкости, протекающий по ней,— скорость реакции. Этот поток состоит из отдельных ручейков — скоростей по маршрутам.

Можно показать, что условие (1.9) эквивалентно тому, что скорости образования и расходования промежуточных веществ равны, т. е. условию квазистационарности в его обычной формулировке.

В единицу времени в единичном пространстве образуется $\mathbf{\Gamma}_{\text{пр}}\boldsymbol{w}$ молекул промежуточного вещества. Напомним, что размерность матрицы $\mathbf{\Gamma}^{\text{т}}_{\text{пр}}\,(J_{\text{общ}}\times S)$. Подставив $\boldsymbol{w}$ из (1.9), получим

$$\mathbf{\Gamma}^{\text{т}}_{\text{пр}}\boldsymbol{w} = \mathbf{\Gamma}^{\text{т}}_{\text{пр}}\,(\boldsymbol{\nu}W) = \left(\mathbf{\Gamma}^{\text{т}}_{\text{пр}}\boldsymbol{\nu}\right)W. \tag{1.10}$$

Из (1.5) следует, что $\mathbf{\Gamma}^{\text{т}}_{\text{пр}}\cdot\boldsymbol{\nu} = \mathbf{0}$. Следовательно, и $\mathbf{\Gamma}^{\text{т}}_{\text{пр}}\cdot\boldsymbol{w} = \mathbf{0}$, что и требовалось доказать.

В тождестве вида

$$(w_{+1} - w_{-1})w_{+2}w_{+3}\ldots + w_{-1}(w_{+2} - w_{-2})w_{+3}\ldots + \\ + w_{-1}w_{-2}(w_{+3} - w_{-3})\ldots + \ldots = w_{+1}w_{+2}w_{+3} - \ldots - w_{-1}w_{-2}w_{-3} \tag{1.11}$$

М. И. Темкин представил величины скоростей стадий согласно уравнению (1.9) $w_s = w_{+s} - w_{-s} = \sum\limits_p \nu_s^{(p)}W^{(p)}$ и получил уравнение, которое назвал «уравнением стационарных реакций»:

$$W^{(1)}\left(\frac{\nu_{+s_1}}{w_{+s_1}} + \frac{w_{-s_1}\nu_{+s_2}}{w_{+s_1}w_{+s_2}} + \frac{w_{-s_1}w_{-s_2}\nu_{+s_3}}{w_{+s_1}w_{+s_2}w_{+s_3}} + \ldots\right) + \\ + W^{(2)}\left(\frac{\nu_{+s_1}}{w_{+s_1}} + \frac{w_{-s_1}\nu^{(2)}_{s_2}}{w_{+s_1}w_{+s_2}} + \frac{w_{-s_1}w_{-s_2}\nu_{+s_3}}{w_{+s_1}w_{+s_2}w_{+s_3}} + \ldots\right) + \ldots = \\ = 1 - \frac{w_{-s_1}w_{-s_2}w_{-s_3}\ldots}{w_{+s_1}w_{+s_2}w_{+s_3}\ldots} \tag{1.12}$$

Уравнение (1.12) не зависит от порядка, в котором пронумерованы стадии. С помощью (1.12) облегчается вывод кинетических уравнений в явном виде для линейных механизмов и в некоторых случаях — для нелинейных.

Существенное упрощение алгоритма вывода кинетических уравнений связано с применением методов, заимствованных из теории графов. Об этом будет рассказано в гл. 3.

2.2. Модели реального адсорбированного слоя

Гетерогенная каталитическая реакция представляет собой совокупность взаимосвязанных физических и химических элементарных актов в системе «реакционная смесь — катализатор». При этом надо различать кинетику на микро- и макроскопическом уровнях.

В соответствии с этим кинетические модели можно разделить на микро- и макроскопические. Связь этих моделей устанавливается соотношениями статистической физики. Микроскопические модели используют понятия сечения реакции (дифференциального и полного) и микроскопических констант скорости. Строгий расчет сечений реакции представляет собой задачу статистической механики. Макроскопические модели используют макроскопические скорости.

Для определения последних необходимо знать функцию распределения молекул по энергиям. Подробное изложение о соотношениях между макро- и микроскопическими параметрами можно найти в работах [48—49].

Довольно давно осознано то обстоятельство, что скорость химической реакции должна зависеть от закона распределения энергии между реагирующими молекулами. По-видимому, первым на это обратил внимание Марселен в 1915 г. [48, с. 149]. Опыты с молекулярными пучками, проведенные в 60—70-х годах, показали, что в газофазных системах имеются целые классы реакций, которые нельзя интерпретировать, не учитывая существенное нарушение равновесного распределения энергии по степеням свободы [50—51]. Важной задачей здесь является выяснение степени неравновесности функции распределения по энергиям во время химической реакции [18].

---

[18] Оценка неравновесной поправки в константе скорости реакции имеется в ряде работ. Приведем ее в виде, данном недавно В. П. Ждановым для бимолекулярной реакции $A + A \rightarrow B + C$ [52]. Квазистационарная функция распределения по скоростям определялась из уравнения Больцмана в виде $f(v) = f_0(v) + f_1(v)$, где $f_0(v)$ — максвелловская функция, $f_1(v)$ — малая поправка. Константа скорости реакции: $K = K_0(1 - \eta)$, где K_0 — константа скорости реакции, вычисленная с максвелловской функцией распределения по скоростям; η — характеристика неравновесности $K_0 = \sigma_r^0 \bar{v} \exp(-E_a/kT)$, где σ_r^0 — сечение реакции при максвелловской функции распределения; $\bar{v} = \left(\frac{4kT}{\pi m}\right)^{1/2}$, m — масса молекулы, E_a — энергия активации. $\eta = \frac{81\sqrt{3}}{8\pi} \frac{\sigma_r^0}{\sigma_e} \left(\frac{kT}{E_a}\right)^2 \frac{v_0}{\bar{v}} \exp(-E_a/3kT)$, где σ_e — сечение упругого рассеяния, v_0 — минимальная скорость относительного движения двух молекул, при которой возможна реакция.

Степень неравновесности определяется соотношением между микроскопическими скоростями реакции и релаксации. Под релаксацией здесь понимается восстановление больцмановского распределения. Это восстановление обусловливается протеканием различных физических процессов обмена энергией.

Что же касается реакций в твердых телах, реакций гетерогенного катализа в частности, то здесь существует дополнительный канал релаксации — твердое тело. Скорость обмена энергией с твердым телом достаточно велика. В принципе можно согласиться с мнением Е. Е. Никитина [50], что представление о сохранении равновесного распределения здесь достаточно хорошее.

В недавней работе В. П. Жданова и К. И. Замараева [111] исследовалась возможность возникновения неравновесных эффектов для ряда типовых поверхностных реакций. Были выделены конкретные причины того, почему в молекулярных и бимолекулярных реакциях, протекающих на поверхности твердого тела, эти эффекты, как правило, малы.

Этапы каталитической реакции. Основные этапы сложной гетерогенно-каталитической реакции: 1) взаимодействие между компонентами реакционной смеси и поверхностью катализатора — адсорбция и десорбция атомов и молекул; ударные взаимодействия молекулы газообразного вещества и молекулы, адсорбированной на поверхности; 2) процессы на поверхности катализатора — взаимодействие в адсорбированном слое между различными поверхностными веществами, миграция атомов и молекул, изменение состояния поверхности в ходе реакции и т. д.; 3) процессы переноса веществ в объем катализатора; растворение веществ в приповерхностном слое; 4) фазовые и структурные превращения катализатора; 5) энергетические процессы: обмен энергией между реагирующими веществами и катализатором.

Модели, учитывающие неоднородность катализатора. Модель идеального адсорбированного слоя, рассмотренная нами ранее,— лишь первое, но необходимое приближение для построения теории, описывающей кинетические закономерности реакций гетерогенного катализа. Прежде всего, оказалось, что существенно ограниченно предположение о равноценности всех участков поверхности катализатора. В 1930—1940 годах совокупностью калориметрических, изотопных и других методов доказана неоднородность даже однокомпонентных катализаторов. Еще ранее Тейлор указал значение этого обстоятельства для катализа

[53, 54]. Установлено, что в большей части случаев теплоты адсорбции и энергии активации десорбции существенно зависят от степени покрытия поверхности адсорбированным веществом. Причина этого может заключаться, во-первых, в первоначальном различии расположения атомов на поверхности (различные кристаллографические индексы, ребра, углы, дислокации, дефекты, примеси), а во-вторых, в результате взаимодействия между собой адсорбированных частиц или из-за влияния ранее адсорбированных частиц на электронные свойства катализатора. Первый фактор определяют как биографическую неоднородность катализатора, второй — индуцированную неоднородность. Термины эти принадлежат С. З. Рогинскому.

Неоднородность существенно влияет на равновесие и кинетические зависимости адсорбционно-десорбционного процесса. Для биографически неоднородной поверхности модель идеального адсорбированного слоя применяется лишь к бесконечно малой доле участков поверхности, характеризующейся одинаковыми свойствами. Затем принимается некоторое распределение неоднородности и осуществляется интегрирование по всем видам участков катализатора. Отечественная школа (М. И. Темкин, С. З. Рогинский, Я. Б. Зельдович) посвятила большое число исследований вопросу зависимости формы равновесных и кинетических закономерностей адсорбции от характера хемосорбции. Решались две задачи: 1) прямая — анализ влияния заданного характера неоднородности на вид равновесных адсорбционных изотерм и кинетических уравнений; 2) обратная — нахождение функций распределения неоднородности по экспериментальным данным. Так, М. И. Темкин, принимая линейный характер неоднородности, показал, что изотерма Ленгмюра заменяется уравнением логарифмической изотермы (изотерма Темкина) [55]. Предположив, что изменение энергии активации адсорбции для различных участков поверхности составляет одинаковую долю теплоты адсорбции, М. И. Темкин в работе [56] вывел уравнение для скорости адсорбции, оказавшееся тождественным эмпирическому уравнению Зельдовича — Рогинского [57]. Ранее Я. Б. Зельдович показал [58], что экспоненциальный характер неоднородности приводит к изотерме Фрейндлиха.

На основе предположения о линейной энергетической неоднородности выведены кинетические уравнения для некоторых промышленно важных каталитических процессов, прежде всего известное уравнение Темкина — Пыжева для синтеза аммиака [59]. Теория адсорбционных и каталитических процессов на неоднородных поверхностях дана в мо-

нографии С. З. Рогинского [60]. Современное состояние вопроса и, самое главное, опыт использования кинетических моделей, учитывающих биографическую неоднородность катализатора, отражены в монографиях Ю. С. Снаговского и Г. М. Островского [61] и С. Л. Кипермана [62, 63]. Отклонения от закона действующих поверхностей в моделях, учитывающих биографическую неоднородность, сказываются прежде всего в том, что кинетические уравнения имеют степенной вид, а показатель степени — дробный, не изменяющийся в широком диапазоне параметров. Сводку кинетических моделей, учитывающих биографическую неоднородность, можно найти в [61] и ранее в [63].

Что касается моделей, учитывающих индуцированную неоднородность, то в них используются различные физические представления о взаимодействии между собой адсорбированных частиц. Так, в электростатической модели Будара [68] слой хемосорбированных частиц описывается как заряженный конденсатор. Разность потенциалов между обкладками этого конденсатора зависит от степени покрытия поверхности. В модели диполь-дипольного взаимодействия, восходящей к Ленгмюру [69] и де Буру [70], учитывается взаимодействие дискретных зарядов адсорбированных частиц. Наконец, в модели поверхностного электронного газа, разработанной М. И. Темкиным [71], принимается, что адсорбция газа на поверхности катализатора меняет электронную плотность в слое, непосредственно прилегающем к поверхности. Вследствие этого с ростом заполнения меняется энергия активации. Учет изменения теплоты реакции и ее энергии активации с ростом степени покрытия — отличительная черта моделей индуцированной неоднородности. Эти модели используются при трактовке критических эффектов, обнаруживаемых экспериментально в кинетических зависимостях реакций окисления.

2.3. Модели, отражающие фазовые и структурные превращения катализатора

Создание теории, отражающей неоднородность катализатора, обусловлено наличием большого массива экспериментальных данных (калориметрических, изотопных и др.), свидетельствующих об этой неоднородности. В настоящее время накоплен громадный, качественно новый экспериментальный материал, нуждающийся в теоретическом осмыслении [73—75].

2.3.1. Феноменологическая модель

Прежде всего стало ясно, что реакционная среда влияет на катализатор, меняя его свойства. При этом следует выделить работы академика Г. К. Борескова и его школы. В этих работах представлена концепция воздействия реакционной среды на катализатор. Согласно Г. К. Борескову, процессы воздействия могут и не быть стадиями сложной реакции на поверхности. Большое количество экспериментальных фактов, свидетельствующих об изменениях свойств катализатора при вариациях состава реакционной смеси, приводилось в работах [76, 77].

Внимание исследователей привлекает изменение каталитической активности единицы доступной поверхности, или удельной каталитической активности (УКА). Г. К. Бересков в 50-х гг. сформулировал правило приблизительного постоянства УКА. Согласно этому правилу, для ряда металлических и окисных катализаторов УКА приблизительно постоянна при значительной вариации величины поверхности, размера кристаллитов и условий приготовления. Это постоянство Г. К. Бересков объяснял тем, что под воздействием реакционной среды катализатор приходит в одинаковое стационарное состояние независимо от исходного состояния поверхности, определяемого условиями приготовления и предварительной обработки. В дальнейшем были найдены и существенные отклонения от правила приблизительного постоянства УКА. Будар, исследуя зависимость УКА металлов от их дисперсности [77], обнаружил изменения УКА на два порядка и выделил класс структурно-чувствительных реакций. Однако анализ, сделанный Г. К. Бересковым [78], привел его к выводу, что, несмотря на начальное различие УКА различных граней металлов, влияние реакционной среды сказывается, как правило, в нивелировании каталитических свойств этих граней. Структура поверхности реконструируется в направлении достижения того стационарного состояния, которому соответствует минимум свободной энергии.

Проблема воздействия реакционной среды важна для понимания действия промышленных катализаторов. Так, для большей части реакций каталитического окисления на окисных катализаторах в зависимости от состава реакционной смеси существенно меняется содержание кислорода и заряд катионов катализатора, что приводит к изменению их активности и селективности [79, 80]. Наблюдалась медленная релаксация скорости реакции окисления этилена на

серебре, обусловленная изменением содержания кислорода в приповерхностном слое [81]. Изменения состава часто сопровождаются перестройкой структуры поверхности [82] и, наконец, изменением фазового состава катализатора [83].

Обзор последних исследований морфологических изменений металлических катализаторов см. в [160].

Г. К. Боресков предложил феноменологическое уравнение, качественно характеризующее воздействие реакционной среды [78]: $W = f(c, \theta)R(c)$, где $f(c, \theta)$ — кинетическая характеристика при постоянном составе катализатора, $R(c)$ — характеристика изменения свойств под воздействием реакционной смеси; c, θ — концентрации газообразных и поверхностных веществ соответственно. Следует отметить, что при описании кинетики реакций с изменяющейся активностью катализатора широко пользуются моделями, в которых выделены две составляющие: 1) не зависящая от состояния катализатора, 2) зависящая от него.

Так, при построении кинетической модели синтеза винилхлорида на катализаторе «$HgCl_2$ — уголь» использовались следующие положения: а) вид кинетического уравнения не зависит от содержания активной соли; б) изменение активности катализатора в любом случае (дезактивация $HgCl_2$, унос сулемы и т. д.) можно рассматривать просто как изменение содержания активной соли [84].

Кинетическая модель, удовлетворяющая этим требованиям, имеет вид

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = k\left(c_{HgCl_2}\right) f(x, T);$$

$$\frac{\partial k}{\partial t}\left(c_{HgCl_2}\right) = \Psi\left[x, T, k\left(c_{HgCl_2}\right)\right],$$

где x — степень превращения по ацетилену; T — температура; c_{HgCl_2} — концентрация активной соли; τ — условное время контакта; t — астрономическое время.

Уравнение, предложенное Г. К. Боресковым, отражает наличие в каталитической системе двух масштабов времени — «быстрого», обусловленного протеканием поверхностных химических превращений, и «медленного», обусловленного процессами воздействия реакционной среды на катализатор. (Следует сказать, что вряд ли в общем случае возможно разделить составляющие так, как это сделано в этом феноменологическом уравнении.)

Несомненна актуальность построения феноменологических моделей, отражающих фазовые и структурные изменения катализатора. Однако ситуация существенно изменилась в том смысле, что появился принципиально новый

экспериментальный материал. Он был получен в течение последних 20 лет с помощью различных физических методов — термодесорбции, ЭПР, ИК- и Оже-спектроскопии, дифракции медленных электронов (ДМЭ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, или электронной спектроскопии для химического анализа (РФЭС, или ЭСХА), и т. д. Сейчас можно даже отвечать на вопрос: каков элементный состав поверхности? Сама постановка такого вопроса еще недавно была немыслима.

Методы исследования поверхности, основанные преимущественно на электронной и ионной спектроскопии, становятся все более совершенными.

Именно широкое применение новых физических методов и определяет современный этап науки о поверхности („surface science"). По мнению Ч. В. Копецкого [85], эта наука находится сейчас в положении, близком к тому, которое занимала физика конденсированного состояния в начале XX в., а физика полупроводников — в период 1945—1950 гг.

Развитие «surface science» качественно представлено на диаграмме (рис. 1.1) из работы Бонзеля [86]. В настоящее время существует разрыв между той областью параметров (прежде всего областью высоких разрежений), в которой развивается сейчас «surface science», «идеальная» или «рас-

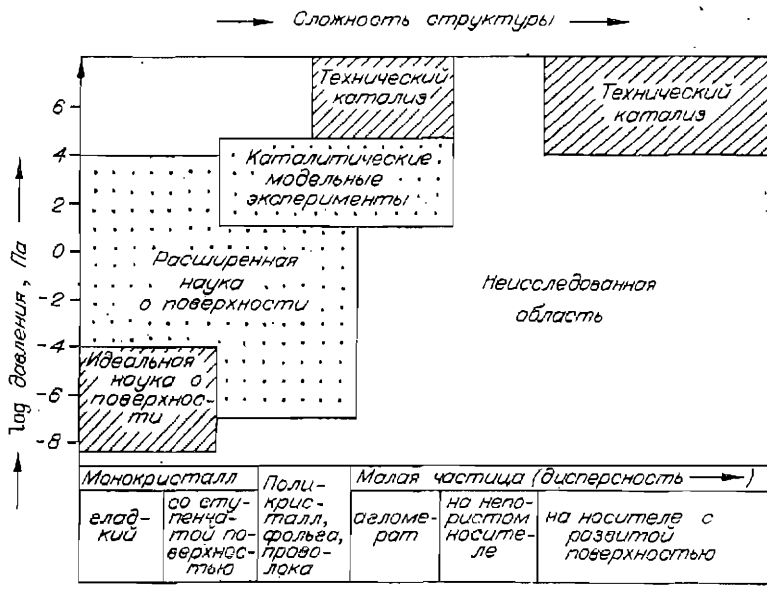

Рис. 1. 1. Развитие «surface science» (по [86]).

ширенная», и областью промышленного катализа, где работают с нормальными и высокими давлениями. Говорят о «pressure gap», т. е. о разрыве, существующем между этими областями. Однако разрыв этот сокращается. Этому способствует ясно выраженная в последнее время тенденция сочетать в одном приборе различные методы, комбинация которых позволяет исследовать каталитическую реакцию в широком интервале параметров ($10^{-8} \div 10^{5}$ тор).

Один из наиболее интересных фактов, полученных «surface science»,— это явление упорядоченного расположения адсорбированных атомов и молекул (см., например, [87—90]). В многочисленных экспериментах по ДМЭ показано, что на дифракционных картинах для частично заполненных поверхностей появляются дополнительные пятна (дополнительные по сравнению с отсутствием адсорбата). Эти пятна соответствуют новым структурам.

Атлас структур, полученных в эксперименте, дан в работе [91].

2.3.2. Модель Изинга

Для понимания процессов на поверхности катализатора, в частности образования структур, в последнее время активно привлекаются теории, учитывающие взаимодействие адсорбированных атомов. Важной микроскопической моделью такого рода является модель Изинга[19]. Ее отличительная черта состоит в том, что эта модель учитывает взаимодействие ближайших на поверхности молекул (латеральные взаимодействия). Именно такая модель использована в работах [92, 99]. Их следует особо выделить как оказавшие большое влияние на интерпретацию экспериментов по термодесорбции. Модель Изинга используется, например, в цикле работ Ю. К. Товбина и В. К. Федянина [93—95], посвященном кинетике хемосорбции и реакций на поверхности катализатора. В рамках этой модели могут быть поняты наблюдаемые в эксперименте сложные зависимости скоростей реакций с изменением степени покрытия [96—98]. Модель Изинга используется для понимания перехода

---

[19] Учет взаимодействия между адсорбированными частицами предпринимался и в рамках некоторых моделей индуцированной неоднородности (см. ранее), например в модели диполь-дипольного взаимодействия де Бура [70]. Однако по сравнению с моделью Изинга их следует считать полуэмпирическими. Полуэмпирическую же модель коллективного взаимодействия адсорбированных частиц с поверхностью катализатора предложил Ю. С. Снаговский [61].

«порядок — беспорядок» диффузии на поверхности катализатора [98—109]. Наконец, эта модель, как указывалось, важна при расшифровке термодесорбционных спектров. Она дает возможность расшифровки термодесорбционных спектров.

Наиболее общие формулы для описания влияния латерального взаимодействия между адсорбированными молекулами на константы скоростей различных процессов на поверхности твердого тела получены в работах [110, 72]. В частности, константа бимолекулярной реакции Ленгмюра — Хиншельвуда $A + B \rightarrow C$ определяется уравнениями [72]

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{dt} = -K(\theta_A, \theta_B) N_0; \qquad (1.13)$$

$$K = \frac{kT}{2\pi\hbar} \frac{F_{A^*B^*}}{F_A F_B} \frac{z}{2} \sum_i P_{AB,i} \exp\left(-\frac{E_A + \Delta\varepsilon_i}{kT}\right), \qquad (1.14)$$

где N_A и N_B — концентрации молекул A и B на поверхности; N_0 — число элементарных ячеек на единицу поверхности; F_A, F_B и $F_{A^*B^*}$ — неконфигурационные статистические суммы молекул A, B и активированного комплекса A^*B^*; z — число соседних ячеек ($z = 4$ в случае квадратной решетки); $P_{AB,i}$ — вероятность того, что две соседние ячейки заняты парой AB и что эта пара имеет окружение, отмеченное индексом i; E_A — разность энергий между парой AB и активированным комплексом A^*B^* при условии, что ближайшие к паре AB и активированному комплексу ячейки не заняты; $\Delta\varepsilon_i$ — разность между энергиями взаимодействия активированного комплекса с окружением и пары AB с окружением. Предполагается, что молекулы A и B занимают одну элементарную ячейку, а активированный комплекс занимает две элементарные ячейки.

Точный расчет вероятностей, входящих в формулы (1.13), (1.14), невозможен. Наиболее удобным методом приближенного расчета вероятностей различных конфигураций является квазихимическое приближение, которое представляет собой простейший вариант кластерного приближения. Последнее предполагает: 1) выделение кластера, состоящего из нескольких ячеек; 2) замену взаимодействия молекул кластера с окружающими молекулами средним взаимодействием; 3) применение распределения Гиббса для расчета числа и распределения частиц в кластере. В квазихимическом приближении кластер минимален — две ячейки. Согласно этому приближению, вероятности $P_{AB,i}$ выражаются через вероятности P_{AA}, P_{AB} и т. д., где P_{AA} — вероятность

того, что две соседние ячейки заняты парой АА и т. д. Эти вероятности удовлетворяют следующей системе уравнений [72]:

$$P_{AA}+P_{AB}+P_{AO}+P_{BB}+P_{BO}+P_{OO}=1;$$
$$2P_{AA}+P_{AB}+P_{AO}=2\theta_A,\ 2P_{BB}+P_{AB}+P_{BO}=2\theta_B;$$
$$P_{AA}P_{OO}/P_{AO}^2=0{,}25\exp(-\varepsilon_{AA}/kT); \qquad (1.15)$$
$$P_{BB}P_{OO}/P_{BO}^2=0{,}25\exp(-\varepsilon_{BB}/kT);$$
$$P_{AA}P_{BB}/P_{AB}^2=0{,}25\exp((-\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}-2\varepsilon_{AB})/kT).$$

Уравнения (1.15) естественно обобщают хорошо известные уравнения квазихимического приближения для адсорбированных молекул одного вида.

По квазихимическому приближению различные пары считаются независимыми, следовательно, вероятность того, что, например, вблизи частицы А расположено n частиц А и m частиц В:

$$P_{A,nm}=\frac{z!}{n!m!\,(z-n-m)!}\,\frac{P_{AA}^n\overline{P}_{AB}^m\overline{P}_{AO}^{z-n-m}}{(P_{AA}+\overline{P}_{AB}+\overline{P}_{AO})^z},$$

где $\overline{P}_{AB}=0{,}5P_{AB}$ и $\overline{P}_{AO}=0{,}5P_{AO}$ [72]. Отсюда легко получить сумму, входящую в формулу (1.14):

$$\sum_i P_{AB,i}\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_i}{kT}\right)=P_{AB}\times$$
$$\times\left(\frac{P_{AA}\exp[(\varepsilon_{AA}-\varepsilon_{A*A})/kT]+\overline{P}_{AB}\exp[(\varepsilon_{AB}-\varepsilon_{A*B})/kT]+\overline{P}_{AO}}{P_{AA}+\overline{P}_{AB}+\overline{P}_{AO}}\right)^{z-1}\times$$
$$\times\left(\frac{P_{BB}\exp[(\varepsilon_{BB}-\varepsilon_{B*B})/kT]+\overline{P}_{AB}\exp[(\varepsilon_{AB}-\varepsilon_{B*A})/kT]+\overline{P}_{BO}}{P_{BB}+\overline{P}_{AB}+\overline{P}_{BO}}\right)^{z-1}, \qquad (1.16)$$

где ε_{AA} и т. д. — энергии латерального взаимодействия.

Формулы, аналогичные формулам (1.13), (1.14) и (1.16), получены в [110] для описания мономолекулярной адсорбции и десорбции, диссоциативной адсорбции и ассоциативной десорбции, бимолекулярной реакции Или — Ридила. В [110] исследована зависимость констант скоростей этих процессов от покрытий, обсуждаются различные приближения, использованные ранее для описания влияния латерального взаимодействия адсорбированных молекул на константу скорости десорбции, рассмотрено влияние латерального взаимодействия на предэкспоненциальный фактор

констант скоростей различных процессов, а также в рамках модели «предадсорбционного состояния» влияние упорядочения адсорбированных молекул на коэффициент прилипания и константу скорости мономолекулярной десорбции.

Скорость диссоциативной адсорбции (например, O_2 на различных металлах [98, 102, 106, 107]) обычно быстро уменьшается с ростом покрытия. Это объясняют, как правило, тем, что для диссоциативной адсорбции необходимы две свободные ячейки, т. е. коэффициент прилипания $S(\theta) = S(\theta_0)P_{00}(\theta)$. Если на поверхности твердого тела адсорбированы лишь молекулы А, то в квазихимическом приближении имеем следующую систему:

$$P_{AA} + P_{A0} + P_{B0} = 1; \tag{1.17}$$

$$2P_{AA} + P_{A0} = 2\theta; \tag{1.18}$$

$$P_{AA}P_{00}/P_{A0}^2 = (1/4)\exp\left(-\frac{E_{AA}}{kT}\right). \tag{1.19}$$

Из системы (1.17)—(1.19) получаем

$$P_{00}(\theta) = 1 - \theta - 1/2\left(1 - \left[1 - 4\left(1 - \exp\left(-\frac{E_{AA}}{kT}\right)\right)\times\right.\right.$$
$$\left.\left.\times\theta(1-\theta)\right]^{1/2}(1 - \exp(-E_{AA}/kT)). \tag{1.20}$$

Формула (1.20) получена в работах [98] и [102]. Точное решение имеется лишь для квадратной решетки, и $\theta = \frac{1}{2}$ [108].

В случае отталкивания вероятность

$$P_{00}(1/2,\ E_{AA}/kT) = (1 - F(x))/4, \tag{1.21}$$

где

$$F(x) = \begin{cases} (1+x)^{1/2}\left(\frac{1-x}{\pi}K(x) + 1/2\right), & x = \mathrm{sh}^{-2}\left(\frac{E_{AA}}{kT}\right), \quad T < T_c, \\ \left(\frac{1+x}{x}\right)^{1/2}\left(\frac{x-1}{\pi}K(x) + 1/2\right), & x = \mathrm{sh}^{2}\left(\frac{E_{AA}}{kT}\right), \quad T > T_c, \end{cases}$$

$$\mathrm{sh}\left(\frac{E_{AA}}{2kT_c}\right) = 1,$$

$$K(x) = \int_0^{\pi/2} (1 - x^2\sin^2\varphi)^{1/2}d\varphi, \tag{1.22}$$

где T_c — критическая температура.

Квазихимическое приближение дает только качественный результат. Особенно грубым оно оказывается при тем-

пературах ниже точки фазового перехода «порядок — беспорядок» $T = 0{,}567 \cdot E_{AA}$ при $\theta = 1/2$.

Таким образом, можно сделать вывод, что модель Изинга, учитывающая взаимодействие соседних молекул,— лишь первый этап в изучении влияния взаимодействия адсорбированных частиц на скорость гетерогенных каталитических реакций.

Реальное же взаимодействие хемосорбированных молекул может быть весьма сложным [89, 100]. В частности, параметры взаимодействия соседних молекул могут меняться при изменении степеней покрытия вследствие коллективного взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностью твердого тела. Поэтому модель Изинга, которая использует небольшое число параметров, не может даже качественно описать все разнообразие процессов на поверхности. Тем не менее отдельные важные закономерности, например характер изменения скорости реакции с ростом степени покрытия, влияние фазового перехода на скорость реакции, могут быть качественно поняты на основе модели Изинга.

В работах Ю. К. Товбина и В. К. Федянина [92—95] приводятся и анализируются различные приближения этой модели: приближение молекулярного расщепления, квазихимическое приближение, хаотическое приближение, приближение молекулярного поля. В частности, квазихимическое приближение для кинетики хемосорбции имеет вид

$$\frac{d\theta_A}{dt} = K_A (1-\theta)\left(\frac{1+xt}{1+x_1 t}\right)^z - K_D\theta\,(1+xt)^z;$$

$$t = 1 - \frac{2(1-\theta)}{1+\delta}; \quad \delta = \{(1-2\theta)^2 + 4\theta(1-\theta)\exp(\beta\varepsilon)\}^{1/2};$$

$$K_A = w_A \exp(-\beta\varepsilon_A(\theta)) = \frac{J^* P}{J_0 \hbar\sigma}\exp[-\beta(\varepsilon_A + A\theta(1-\gamma))];$$

$$K_D = w_D \exp(-\beta\varepsilon_D(\theta)) = \frac{J^*}{J_a \hbar\sigma\beta}\exp[-\beta(\varepsilon_D - A\theta\gamma)],$$

где J^*, J_0, J_a — статистические суммы молекулы активированного комплекса, молекулы в газовой фазе и адсорбированного атома (адатома); ε_A, ε_D — энергии активации адсорбции и десорбции; σ — площадь локализации адатома; $\hbar$ — постоянная Планка; ε_1, ε — параметры взаимодействия активированный комплекс — адатом и адатом — адатом ($\varepsilon < 0$ — отталкивание и $\varepsilon > 0$ — притяжение); A — вклад в полный перепад теплоты адсорбции ΔQ электронной подсистемы (в модели двумерного газа свободных электронов) $x = \exp\beta(\varepsilon_1 - \varepsilon) - 1$, $x_1 = x(\varepsilon_1 = 0)$; $\beta = 1/kT$ (k — констан-

та Больцмана); γ — коэффициент, связывающий изменение энергий активации с изменением теплоты адсорбции (подробнее об этом см. в [92—95]).

В приведенных уравнениях отражается локальное взаимодействие адсорбированных частиц между собой и их коллективное взаимодействие с поверхностью катализатора.

Перспективно исследование модели Изинга на ЭВМ методом статистических испытаний (методом Монте-Карло). Такого рода расчеты проводились начиная с середины 60-х гг. (см., например, [73 и 112]). Расчеты для адсорбции газов на металле см. в работах [113—117]. Однако систематического применения методов Монте-Карло для гетерогенных каталитических реакций не было: это еще впереди.

2.3.3. Топохимические модели

В последнее время в гетерогенном катализе для описания процессов с фазовыми превращениями используются модели топохимической кинетики [118—122]. Эти модели заимствованы из химии твердого тела, где они разрабатывались для реакций «газ — твердое». Образующиеся в таких реакциях продукты также являются твердыми веществами. При соприкосновении газа с исходным твердым телом скорость реакции ничтожна. Однако по мере образования зародышей фазы нового продукта возникает поверхность раздела твердых фаз. Величина этой поверхности растет во времени прежде всего из-за роста зародышей (идет также медленный процесс образования новых ядер). Скорость реакции вначале мала, а затем возрастает. Кинетические зависимости имеют характерный S-образный вид. Затем происходит слияние ядер и наблюдаемая скорость реакции проходит через максимум.

В работе [119] ясно изложена простая топохимическая модель роста на поверхности Ni островков NiO при реакции кислорода с кристаллом Ni (111). Рассматриваются три случая, когда лимитирует соответственно: а) поступление кислорода из газовой фазы (диффузия на поверхности быстрая); б) поверхностная диффузия кислорода; в) внедрение кислорода по границе островка.

Чтобы получить выражение для кинетики роста, сделаны следующие предположения: 1) на поверхности существует физически адсорбированный кислород. Его коэффициент прилипания близок к единице, среднее время жизни τ, коэффициент поверхностной диффузии D_s; 2) вероятность диссоциации кислорода мала всюду, кроме границы островка; 3) островки NiO круглые; 4) среднее время жиз-

ни адсорбированного вещества и коэффициент диффузии для поверхности, покрытой хемосорбированным кислородом и NiO, те же самые; 5) время зарождения островков мало по сравнению с общим временем их роста.

Площадь единичного круглого островка, который зарождается в момент η и далее растет, в момент t будет

$$a_\eta = \pi u^2 (t - \eta)^2,$$

где $u = dr/dt$ — линейная радиальная скорость роста островков $u = \text{const}$.

Площадь всех островков, если предположить, что островки не перекрываются и в тех местах, где возникла фаза NiO, новые зародыши не возникают, представляется

$$\theta_\eta = \int_0^t \pi u^2 (t - \eta)^2 i \, d\eta,$$

где i — скорость образования зародышей новой фазы на единице поверхности. Можно показать [118], что общая степень покрытия поверхности кислорода без учета таких предположений имеет вид

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_\eta) = 1 - \exp\left(-\int_0^t \pi u^2 (t - \eta)^2 i \, d\eta\right). \quad (1.23)$$

Для того чтобы проинтегрировать (1.23), необходимы выражения для величин u, i. Рассмотрим вначале скорость роста островка u.

Мы предположили, что τ и D_s одинаковы для поверхности, покрытой хемосорбированным кислородом и NiO. Если бы скорость процесса лимитировалась соударением молекул кислорода из газовой фазы с поверхностью, то она была бы постоянна. Однако в эксперименте [119] постоянная скорость реакции не наблюдалась, поэтому этот предельный случай не рассматривался.

Предположим далее, что рост новой окисной фазы лимитируется поверхностной диффузией. Число ударов молекул кислорода на единицу поверхности I, [1/см^2 · с]: число ударов на один центр поверхности IA, где A — площадь, приходящаяся на 1 центр.

Предполагая блуждание по поверхности беспорядочным, получим число молекул, достигающих границы островка за счет поверхностной диффузии, $4IA^{1/2}(D_s\tau)^{1/2}$.

Скорость поступления молекул кислорода из газовой фазы на место вблизи границы островка определяется $IA^{1/2}h$, где h — высота островка. Скорость изменения радиуса островка в том случае, когда рост лимитируется поверхност-

ной диффузией, $u_r = (8AI/n)(D_s\tau)^{1/2} + (2AhI/n)$, где n — число окисных слоев в островке.

Рассмотрим, наконец, случай, когда лимитирует процесс внедрения кислорода по границе островка. Константа скорости этого внедрения k. Скорость внедрения кислорода $Ik\tau A$. Предполагая также прямое поступление молекул на места вблизи границы, имеем $u = (4A^{3/2}/n)Ik\tau + (2AhI/n)$.

Коэффициенты D_s, τ и k определяются как $D_s = z\alpha^2\nu_1 \exp(-E_d/RT)$; $\tau = (1/\nu_2)\exp(E_a/RT)$; $k = \nu_1 \times \exp(-E_{вн}/KT)$, где ν_1 и ν_2 — частоты колебаний параллельно и перпендикулярно поверхности; α — средняя длина одного прыжка; z — величина, обратная числу ближайших соседей-мест, на которых осуществляется адсорбция. Следовательно, выражения, соответствующие обоим рассматриваемым случаям, могут быть записаны:

$$u_i = \left(K_i^{1/2}/\pi^{1/2}\right) P,$$

где $K_i^{1/2} = 2(A/n)\, I\, [2B_1 \exp(E_i/RT) + h)]$; $B_1 = 2(z\alpha^2\nu_1/\nu_2)^{1/2}$, $E_1 = 1/2(E_a - E_d)$ и $B_2 = A^{1/2}\nu_1/\nu_2$, $E_2 = E_a - E_{вн}$, E_a, E_d, $E_{вн}$ — энергии активации соответственно физической адсорбции кислорода, его диффузии и внедрения его по границе островка.

Число ударов молекул газа на единицу поверхности определяется для идеального газа соотношением $I = (2mkT_g)^{-1/2}$, где T_g — температура газа.

Ранее мы предположили, что время образования зародышей намного меньше времени эксперимента. В момент $t = 0$ существует N_0 мест, вероятность зародышеобразования в единицу времени на единичном месте ν. Скорость зародышеобразования в момент времени η

$$i = \frac{dN}{dt} = N_0\nu \exp(-\nu\eta).$$

Подставляя выражение для величин u и i в уравнение для определения степени покрытия кислородом и интегрируя его по частям, получим (полагая, что νt очень велико) $1 - \theta = \exp\left(-K_i N_0 p_{O_2}^2 t^2\right)$, где p_{O_2} — парциальное давление кислорода.

Оценка концентрации дефектов на поверхности составляет 10^{11} дефектов/см^2.

В топохимической модели [119] предполагается, что в островке может быть n окисных слоев. Очевидно, эта модель может быть применена в случае роста хемосорбированной двумерной фазы, что и сделано в работе [156].

*
* *

Вопросы влияния структуры металла и фазообразования на кинетику каталитических реакций окисления детально рассмотрены В. И. Савченко с сотр. (см., например, [123]). В поверхностном слое металла могут идти как процессы перестройки самого металла (фасетирование), так и процессы, связанные с образованием поверхностных окислов. При этом могут образовываться, во-первых, хемосорбционные структуры (без нарушения связи Me—Me), во-вторых, двумерные поверхностные окислы. Наконец, образуются и трехмерные приповерхностные окислы. Важную роль играет такая характеристика, как температура разупорядочения адсорбированного слоя.

Анализируя пример реакции окисления водорода на никеле, авторы [123] пришли к выводу, что если температура реакции выше температуры разупорядочивания адсорбированного слоя (в данном случае слое кислорода), то вполне корректно пользоваться моделями, основанными на законе действующих поверхностей. В противном случае необходимо учитывать «островковый» характер взаимодействия.

Следует сказать, что сейчас крайне мало работ, в которых были бы представлены кинетические модели, отражающие топохимический характер процессов на поверхности катализатора. К таким следует причислить работы [154, 155]. В [154] для реакции окисления водорода на платине дана кинетическая модель, учитывающая взаимодействие как на участках, практически свободных от адсорбатов, так и на границах пятен, образованных хемосорбированным кислородом. В [155] дана кинетическая модель окисления водорода на грани Ni (110), соответствующая детальному механизму

1) $O_2 + Z \rightarrow 2ZO$; 2) $H_2 + 2Z \rightleftharpoons 2ZH$;

3) $ZO + ZH \rightarrow ZOH + Z$; 4) $ZOH + ZH \rightarrow 2Z + H_2O$

и учитывающая топохимический характер взаимодействия OH-групп и атомов водорода, которые адсорбированы на поверхности.

Подчеркнем следующее обстоятельство: в литературе, как правило, нет строгого разделения между структурами, возникающими на микроуровне, и макроскопическими структурами. Важно понимать, к чему относятся термины «структура», «упорядоченность», «островки» — к микро- или макроуровню. Так, модель Изинга имеет своей целью отразить возникновение микроструктур, особенности термодесорбционных спектров и др.

Топохимические же модели описывают зарождение и рост макрообразований. В принципе можно было бы строить кинетические модели, отражающие кинетику образования кластеров (или зародышей) как модель системы обратимых последовательных реакций [121, 161]: 1) $A + A \rightleftharpoons A_2$; 2) $A_2 + A \rightleftharpoons A_3$; 3) $A_{i-1} + A \rightleftharpoons A_i$; 4) $A_к + A \rightarrow A_{к+1}$, где индекс «к» относится к критическому кластеру. Общий вид соответствующих микроскопических уравнений дан в работе [162]. Однако можно констатировать, что сейчас отсутствуют модели каталитических реакций, которые бы отражали зарождение и рост кластеров и были построены на основе корректного микроскопического описания. Создание таких моделей — дело будущего.

2.4. Модели, учитывающие диффузионный перенос массы

Процессы диффузионного перемещения вещества могут быть весьма существенными в сложном каталитическом процессе. В литературе детально исследована роль диффузии внутрь пористого зерна катализатора, ее влияние на наблюдаемую скорость реакции, энергию активации и т. д. (см., например, [124] и фундаментальную работу Ариса [142]). Однако до сих пор имеются лишь отдельные работы, в которых даются модели, отражающие диффузию вещества по поверхности катализатора и обмен веществ между поверхностью и объемом. Приведем лишь некоторые макроскопические модели, учитывающие диффузию (не претендуя на исчерпывающий анализ всех таких моделей, описанных в литературе).

а) Модели, учитывающие поверхностную диффузию. Одна из таких моделей рассматривалась при изложении топохимической модели [119]. Корректное математическое описание процессов многокомпонентной диффузии в твердом теле, полученное на основе методов термодинамики необратимых процессов, можно найти в работах [125—127].

В таком описании отражается, во-первых, то, что из-за независимости элементарных актов диффузии атомов различных веществ их диффузионная подвижность определяется несовпадающими парциальными коэффициентами диффузии; во-вторых, то, что диффузия атомов и молекул, адсорбированных на поверхности, происходит за счет их «перескоков» на соседние свободные места (вакансии).

Так, для реакции окисления CO на металлической нити модель, учитывающая поверхностную диффузию, имеет вид [128]

$$\dot{x} = W_{\text{адс},O_2} - W_{\text{дес},O_2} - W_{\text{ркц}};$$

$$\dot{y} = W_{\text{адс, CO}} - W_{\text{дес, CO}} - W_{\text{ркц}} + D(z\Delta y - y\Delta z),$$

где x, y, z — концентрации соответственно MeO, MeCO, Me($z = 1 - x - y$); $W_{\text{адс},O_2}$ и $W_{\text{адс, CO}}$ — скорости адсорбции на катализаторе O_2 и CO соответственно; $W_{\text{дес},O_2}$, $W_{\text{дес, CO}}$ — скорости десорбции; $W_{\text{ркц}}$ — скорость реакции между адсорбированными формами; D — коэффициент диффузии; Δ — оператор Лапласа, в одномерном случае, $\Delta x = \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2}$; $\Delta y = \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2}$; $\Delta z = \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2}$; ξ — координата нити.

Эта модель отразит прежде всего расплывание в ходе реакции локальных «пятен» активности. Однако в моделях такого рода возможно образование и периодических пространственных структур «диссипативных структур» (цит. по Пригожину [129]), интерес к которым в последнее время очень велик.

В работе [130] исследуется влияние поверхностной диффузии на селективность каталитической реакции A → B → → C. При этом предполагается, что места α-фазы (принимается, что они круглые) равномерно распределены по β-фазе. Реакция A → B протекает только на α-фазе, а B → → C — только на β-фазе. Вещество B, получающееся на α-фазе, транспортируется к β-фазе либо за счет поверхностной диффузии, либо с помощью адсорбционно-десорбционных процессов.

Таким представлениям отвечает достаточно просто выписываемая модель — система трех дифференциальных уравнений (два балансных уравнения для веществ A и B на α-фазе и одно уравнение для вещества B на β-фазе).

Показано, что от поверхностной диффузии может сильно зависеть селективность реакций. Интересен результат, полученный при исследовании модели [130], зависимость селективности от размеров кристаллита α-фазы.

В цикле работ В. А. Каминского, А. А. Овчинникова, П. А. Врупова, С. Ф. Тимашева [131—134] для описания временных зависимостей гетерогенных процессов, в которых участвуют мигрирующие на поверхности реагенты, используются уравнения диффузионной кинетики. Параметры же, которые определяют вероятности элементарных хи-

мических актов, входят в соответствующие граничные условия.

Так, в [134] рассматривается кинетика мономолекулярной поверхностной реакции, протекающей на границе неподвижных активных центров (кругов радиуса r_0), которые образуют на поверхности квадратную решетку с постоянной L. Коэффициент диффузии D представляется $D = pa^2$, где p — вероятность перескока в единицу времени, a — соответствующий параметр с размерностью решетки.

В работе [134] получен критерий, при выполнении которого диффузию можно считать быстрой и не учитывать при рассмотрении кинетики поверхностной реакции $k/(ap)\left(\ln\frac{L}{r_0} - 1{,}39\right) \ll 1$, где k — константа взаимодействия адсорбированных веществ с активными центрами.

Очевидно, что при $L \sim r_0$ это соотношение выполняется. Оно и является условием применимости кинетики идеального адсорбированного слоя. Однако следует помнить все ограничения, при которых такое соотношение получено (реакция мономолекулярна, активные центры образуют квадратную решетку).

б) Модели, отражающие обмен веществ между поверхностью и объемом катализатора. В настоящее время накоплено большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих о влиянии процессов переноса вещества в глубь твердого тела катализатора на протекание каталитических реакций [135—137].

Простейшая модель такого процесса, учитывающая поверхностные реакции и диффузию только одного вещества [138—139]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{L^2}\frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2}, \quad 0 < \xi < 1$$

$$\xi = 0: \ \frac{\partial c}{\partial \xi} = 0; \ \xi = 1: \ c = \frac{C_z}{C_V} H x_1;$$

$$\frac{dx_1}{dt} = f_1(x_1, \ldots, x_m) - \frac{DC_V}{LC_z}\left[\frac{dc}{d\xi}\right]_{\xi=1}; \tag{1.24}$$

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, \ldots, x_m), \ldots \quad i = 2, \ldots, m;$$

$$t = 0: \ x_i = x_1^0, \ i = 1, \ldots, m; \ c = c_0(\xi);$$

здесь ξ — безразмерная координата; x_i — безразмерные концентрации веществ на поверхности катализатора; c — безразмерная концентрация вещества, диффундирующего в объем

катализатора; D — коэффициент диффузии этого вещества, см^2/с; L — толщина слоя, в котором происходит диффузия, см; C_z — число активных центров на единице поверхности катализатора, молек/см^2; C_V — максимально возможное число частиц диффундирующего реагента в единице объема катализатора, молек/см^3; H — параметр, связанный с геометрией кристаллической решетки, 1/см.

В том случае, когда идет диффузия более чем одного вещества, уравнение $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{L^2} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2}$, строго говоря, нельзя применять. Следует пользоваться корректным описанием многокомпонентной диффузии в твердом теле [125—126]. В работе [141] массообменный процесс представляют как обратимый обменный процесс между поверхностью и объемом тела. Такие модели могут быть модифицированы: диффузия предстанет как обратимый процесс обмена веществом между последовательностью слоев, первый из которых — поверхность катализатора.

В этих моделях нет нужды пользоваться упрощенным соотношением $c = C_z/C_V \cdot Hx_i$, позволяющим переходить от объемных концентраций к поверхностным; эти концентрации находятся в ходе решения задачи.

Проводилось детальное исследование модели (1.24) для реакции окисления CO на поликристаллической Pt [139]. Как показывают численные эксперименты, влияние диффузии на объем катализатора на нестационарное поведение реакции достаточно разнообразно и определяется следующими факторами: 1) начальный состав поверхности катализатора и его объема; 2) стационарное состояние поверхности и объема; 3) положение области медленных релаксаций кинетического происхождения (см. [139]).

Как правило, диффузия замедляет установление стационарного состояния, но возможна и ситуация, когда движение к стационарному состоянию ускоряется диффузией.

Таким образом, рассмотрев некоторые модели, учитывающие диффузию на поверхности катализатора или в его объеме, можно сказать, что систематического опыта использования таких моделей еще нет.

2.5. Модели гетерогенно-гомогенной каталитической реакции

Представления о гомогенно-гетерогенном протекании сложных реакций сложились благодаря циклу исследований М. В. Полякова и его учеников [163], а также

А. А. Ковальского. Результаты исследований гомогенно-гетерогенных реакций имеются в работах [143, 144].

С другой стороны, благодаря недавним работам В. В. Азатяна (см., например, [145, 146]) стало ясно, что в ходе разветвленно-цепных процессов осуществляется значительное изменение твердой фазы, контактирующей с реакционной смесью. Сильно изменяются также механизмы и кинетика гетерогенной гибели активных центров. Ранее считалось, что «константа скорости» гетерогенного обрыва цепей на стенках постоянна в ходе процесса горения. Теперь же следует полагать, что гетерогенный обрыв цепей представляет собой сложную реакцию, катализируемую стенкой.

Поверхность катализатора при определенных условиях может быть источником промежуточных веществ, уходящих в газовую фазу. Эти промежуточные вещества могут инициировать цепные реакции.

Таким образом, логика исследований вынуждает учитывать гомогенную составляющую в гетерогенной каталитической реакции, а гетерогенную — в реакции гомогенной.

Что касается моделей, отражающих эти представления, то их построение и исследование только начинается. Развитие этих моделей, несомненно, тормозится отсутствием данных о детальном механизме реакции и об ее параметрах. В качестве исключения укажем на работы [147, 148], где строится нестационарная модель гомогенно-гетерогенной реакции и проводится ее анализ применительно к реакции окисления циклогексана на цеолитах. Цель исследования — объяснить экспериментально найденные автоколебания. Модель строится в соответствии с законом действия масс.

Отметим также работу [149], где на численной модели исследуется влияние материала стенки как катализатора на протекание реакции в химически реагирующих потоках пограничного слоя (рассматривался пограничный слой на входе камеры сгорания сверхзвуковой ракеты). Модель здесь также составляется согласно закону действия масс.

2.6. Феноменологическая модель разветвленно-цепной реакции на поверхности катализатора

В 50-х гг. Н. Н. Семенов и В. В. Воеводский [150] предприняли попытку применения идей теории разветвленно-цепной реакции к кинетике гетерогенного катализа. Они использовали понятие о свободных валентностях, блуждающих по поверхности катализатора, и о «полухемосорбиро-

ванных» радикалах. Эта попытка подверглась критике (см., например, работу М. И. Темкина [151], в которой на примере реакции гидрогенизации этилена на палладии экспериментально показывалась неприменимость представлений цепной теории).

В последнее время В. В. Барелко [152] дал новый вариант этой теории. Им предложен механизм разветвленно-цепного процесса, основанный на представлениях о существовании на поверхности твердого тела двумерного газа адсорбированных атомов (адатомов), находящихся в равновесии с собственной кристаллической решеткой. По предлагаемой гипотезе активным центром является адатом. Энергия, выделяющаяся в ходе реакционного акта на адатоме, может быть использована на вырывание из решетки другого атома, т. е. на образование нового активного центра. Этот процесс представляет собой стадию разветвления. Гибель же активного центра происходит в результате возвращения адатома в решетку.

Сейчас пока нет экспериментальных доказательств этой гипотезы, выдвинутой для интерпретации критических эффектов, которые были найдены в каталитических реакциях окисления. Что же касается самой модели, то она имеет вид [153], аналогичный уравнению цепной реакции:

$$\frac{dn}{dt} = W_0 + F(n) - G(n), \quad n|_{t=0} = n_0,$$

где n и n_0 — текущая и начальная концентрации активных центров; W_0 — скорость инициирования; $F(n)$ и $G(n)$ — скорости генерации и гибели активных центров.

*

* *

В заключение выскажем некоторые простые соображения, представляющиеся нам важными. Гетерогенная каталитическая реакция является сложным процессом, обусловленным взаимодействием различных факторов. В зависимости от условий процесса следует пользоваться разными моделями различной степени сложности. И это вполне естественно. Подобная идеология последовательно проводится, например, при моделировании каталитических процессов и реакторов [164].

Сейчас, по нашему мнению, отсутствует развитая система моделей для описания этапов сложной каталитической реакции. Приведенная в этом разделе совокупность част-

ных моделей вполне закономерно носит и отрывочный, и незаконченный характер.

Следует сказать, что детальное моделирование гетерогенных каталитических реакций сталкивается со специфическими трудностями. По сравнению с системами гомогенными, в этих системах менее ясны пределы области, в которой можно корректно пользоваться аналогом закона действия масс (законом действующих поверхностей). Куда менее надежны величины констант элементарных стадий. Тем не менее мы считаем, что, несмотря на сложность «реальной кинетики», не следует недооценивать важность исследования моделей, удовлетворяющих закону действия масс. Эти модели описывают собственно химическую составляющую сложного каталитического процесса, и, с другой стороны, они необходимый этап, играющий роль первого приближения. Наша работа посвящается анализу именно таких моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чугаев Л. А.** Эволюция учения о катализе.— В кн.: Новые идеи в химии. Вып. 8. Пг.: Культурно-просветительное трудовое товарищество «Образование», 1920.
2. **Бенфи О. Т.** Концепция времени в химии.— В кн.: Методические проблемы современной химии. М.: Прогресс, 1967, с. 182—191.
3. **Крицман В. А.** Развитие кинетики органических реакций. М.: Наука, 1970. 152 с.
4. **Оствальд В.** Эволюция основных проблем химии. М., 1906.
5. **Митташ А., Тейс Э.** От Дави и Деберейнера до Дикона. 50 лет в области гетерогенного катализа. Харьков: Гос. науч.-техн. изд-во Украины, 1934. 232 с.
6. **Вант-Гофф Я. Г.** Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ — ХИМТЕОРЕТ, 1936. 178 с.
7. **Семенов Н. Н.** Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. 96 с.
8. **Кондратьев В. Н.** Очерк истории развития кинетики химических реакций.— Вопр. истории естествознания и техники, 1956, вып. 2, с. 3—49.
9. **Крицман В. А., Родный Н. И.** О периодизации истории науки (на примере химической кинетики).— Там же,— 1971, вып. 2 (35), т. 15—25.
10. **Полак Л. С.** Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.
11. **Кузьмин В. И., Лебедев Б. Д., Чуев Ю. В.** Пути совершенствования аналитических моделей развития.— Проблемы кибернетики, 1971, вып. 24, с. 5—17.
12. **Свирежев Ю. М., Логофет Д. О.** Устойчивость биологических сообществ. М.: Наука, 1978. 352 с.
13. **Печуркин Н. С.** Популяционная микробиология. Новосибирск: Наука, 1978. 280 с.
14. **Хориути Дз.** Как найти кинетическое уравнение обратной реакции.— В кн.: Проблемы физической химии. М.: Госхимиздат, 1953, с. 39—55.

15. **Христиансен Е.** Выяснение механизма реакций при помощи метода промежуточных соединений в квазистационарных концентрациях.— В кн.: Катализ. Исследование гетерогенных процессов. М.: ИЛ, 1956, с. 135—237.
16. **Дорфман Я. Г.** Лавуазье. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 262 с.
17. **Крицман В. А.** Структурно-кинетические закономерности. Исторический очерк. М.: Наука, 1974. 192 с.
18. **Кипнис А. Я.** К. Гульдберг и его вклад в развитие физической химии.— В кн.: Очерки по истории химии. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 329—369.
19. **Максвелл Дж. К.** Статьи и речи. М.: Наука, 1968. 422 с.
20. **Добротин Г. Б., Соловьев Ю. И.** Вант-Гофф. М.: Наука, 1977. 274 с.
21. **Темкин М. И.** Кинетика химическая.— В кн.: Краткая химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1962.
22. **Слинько М. Г., Яблонский Г. С.** Динамика гетерогенных каталитических реакций.— В кн.: Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978, с. 154—169.
23. **Никитин Е. Е.** Неравновесные химические реакции.— В кн.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973, с. 51—60.
24. **Нитецки З.** Введение в дифференциальную динамику. М.: Наука, 1975. 304 с.
25. **Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г.** Теория абсолютных скоростей реакций. М.: ИЛ, 1948. 583 с.
26. **Symposium** on reaction mechanisms. Models and computers.— J. Phys. Chem., 1977, v. 81, N 25, p. 2309—2586.
27. **Symposium** on current status of kinetics of elementary gas reactions. Predictive power of theory and accuracy of measurements, 1978.— J. Phys. Chem., 1979, v. 83, N 1, p. 1—207.
28. **Блехман И. И., Мышкис А. Д., Пановко Я. Г.** Прикладная математика: предмет, логика, особенности подходов. Киев: Наукова думка, 1976. 270 с.
29. **Яблонский Г. С., Спивак С. И.** Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977. 64 с.
30. **Боресков Г. К., Слинько М. Г.** Моделирование каталитических процессов.— Вестн. АН СССР, 1961, № 10, с. 29—35.
31. **Боресков Г. К., Слинько М. Г.** Моделирование химических реакторов.— Теор. осн. хим. технол., 1967, т. 1, № 1, с. 5—16.
32. **Dimitrov V. I.** The maximum kinetic mechanism and rate constants in the H_2—O_2 system.— React. Kinet. Catal. Lett., 1977, v. 7, N 1, p. 81—86.
33. **Димитров В. И.** Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982. 382 с.
34. **Семенов Н. Н.** Цепные реакции. Л.: Госхимиздат, 1934. 555 с.
35. **Энгельгардт В. А.** О некоторых атрибутах жизни: иерархия, интеграция, «узнавание».— Вопросы философии, 1976, № 7, с. 65.
36. **Langmuir I.** Chemical reactions at low pressures.— J. Am. Chem. Soc., 1915, v. 37, p. 1139—1167.
37. **Langmuir I.** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. P. 1. Solids.— J. Am. Chem. Soc., 1916, v. 38, p. 2221—2295.
38. **Langmuir I.** Chemical reactions on surface.— Trans. of Faraday Soc., 1922, v. 17, N 3, p. 607—620.
39. **Langmuir I.** The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions $2CO+O_2=2CO_2$ and $2H_2+O_2=2H_2O$.— Trans. of Faraday Soc., 1922, v. 17, N 3, p. 621—654.

40. **Темкин М. И.** Переходное состояние в поверхностных реакциях.— Журн. физ. химии, 1938, т. 11, № 2, с. 169—189.
41. **Horiuti J.** Stoichiometrische Zahlen und die Kinetik der chemischen Reactionen.— J. Res. Inst. Catal., Hokkido University, 1957, v. 5, N 1, p. 1—26.
42. **Horiuti J., Nakamura T.** Stoichiometric number and the theory of steady reaction.— Z. Phys. Chem., Neue Folge, 1957, Bd 11, S. 358—365.
43. **Темкин М. И.** Кинетика стационарных реакций.— Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1, с. 156—159.
44. **Темкин М. И.** Кинетика сложных реакций.— В кн.: Всесоюзная конференция по химическим реакторам. Новосибирск: Наука, 1966, т. 4, с. 628—646.
45. **Темкин М. И.** Кинетика стационарных сложных реакций.— В кн.: Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970, с. 57—72.
46. **Темкин М. И.** Кинетика гетерогенных каталитических реакций.— Журн. ВХО, 1975, т. 20, № 1, с. 7—14.
47. **Гельбштейн А. И., Слинько М. Г., Щеглова Г. Г. и др.** Динамическая кинетическая модель процесса газофазного гидрирования ацетилена.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 709—718.
48. **Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е.** Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
49. **Кинетические** процессы в газах и плазме/Под ред. А. Хохштима. М.: Атомиздат, 1972. 368 с.
50. **Никитин Е. Е.** Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
51. **Полак Л. С.** Основные положения обобщенной неравновесной химической кинетики. Препринт № 1. М.: ИНХ СО АН СССР, 1972.
52. **Жданов В. П.** О нарушении максвелловского распределения по скоростям в бимолекулярных реакциях.— Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 3, с. 522—523.
53. **Taylor H. S.** A theory of the catalytic surface.— Proc. Roy. Soc., 1925, v. A108, p. 105—111.
54. **Taylor H. S.** Fourth report of the Commitee on contact catalysis.— J. Phys. Chem., 1925, v. 30, N 1, p. 145—171.
55. **Темкин М. И.** Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между адсорбированными молекулами.— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 296—332.
56. **Темкин М. И.** О кинетике гетерогенных каталитических процессов.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 9, с. 1153—1160.
57. **Roginsky S. Z., Zeldovich Ya. B.** Die katalytische Oxydation von Kohlenmonoxyd auf Mangandioxyd.— Acta phys.— chim., USSR, 1934, v. 1, N 3, p. 554—594.
58. **Zeldovich Ya. B.** On the theory of Freundlich adsorption isotherm.— Acta phys.-chim., USSR, 1935, v. 1, N 6, p. 961—974.
59. **Темкин М. И., Пыжев В. М.** Кинетика синтеза аммиака на промотированном железном катализаторе.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 7, с. 857—867.
60. **Рогинский С. З.** Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 643 с.
61. **Спаговский Ю. С., Островский Г. М.** Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976. 248 с.
62. **Киперман С. Л.** Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
63. **Киперман С. Л.** Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 607 с.

64. **Крылов О. В.** Элементарные акты катализа и их константы скоростей.— В кн.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М.: Наука, 1973, с. 115—130.
65. **Голодец Г. И., Ройтер В. А.** Кинетические уравнения гетерогенно-каталитических процессов как источник информации о составе и свойствах активированных комплексов.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 590—597.
66. **Maatman R. W.** Enzyme and solid catalyst efficiencies and solid catalyst site densities.— Catal. Rev., 1973, v. 8, N 1, p. 1—26.
67. **Maatman R. W.** Using the calculated site density as a criterion in choosing a catalytic slow step.— J. Catal., 1976, v. 43, N 1, p. 1—17.
68. **Boundart M.** Heterogenity of metal surface.— J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, N 14, p. 3556—3561.
69. **Langmuir I.** Vapor pressures, evaporation, condensation and adsorption.— J. Am. Chem. Soc., 1932, v. 54, N 7, p. 2798—2832.
70. **Де Бур Я. Х.** Явления адсорбции.— В кн.: Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций. М.: ИЛ, 1979, с. 18—176.
71. **Темкин М. И.** Теоретические модели кинетики гетерогенных каталитических реакций.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 555—565.
72. **Zhdanov V. P.** Lattice-gas model of bimolecular reaction on surface.— Surface Sci., 1981, v. 102, p. L35—L40.
73. **Новое** в исследовании твердого тела/Под ред. Т. Джайядевайя, Р. Ванселова и др. Вып. 1. М.: Мир, 1977. 315 с.
74. **Новое** в исследовании твердого тела/Под ред. Т. Джайядевайя, Р. Ванселова и др. Вып. 2. М.: Мир, 1977. 371 с.
75. **Методы** анализа поверхностей. М.: Мир, 1979. 582 с.
76. **Боресков Г. К.** Влияние изменений состава катализатора на кинетику реакций гетерогенного катализа.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 543—554.
77. **Boudart M., Aldag A. W., Ptak L. D., Benson J. E.** On the selectivity of platinum catalysts.— J. Catal., 1968, v. 11, N 1, p. 35—45.
78. **Боресков Г. К.** Удельная каталитическая активность металлов.— В кн.: Теоретические проблемы катализа. Новосибирск: Наука, 1977, с. 113—120.
79. **Штырков В. Н., Козлова Г. А., Каюмов Р. П. и др.** Кинетические закономерности окислительного аммонолиза пропилена в нестационарных условиях.— В кн.: Матер. Всесоюз. конф. по кинетике каталитических реакций. «Кинетика-2». Т. 1. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1975, с. 119—126.
80. **Максимовская Р. И., Веньяминов С. А., Боресков Г. К.** Исследование методов ЭПР взаимодействия с бутиленом бинарных окисных катализаторов.— Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 6, с. 1389—1392.
81. **Левченко Л. П., Кулькова Н. В., Темкин М. И.** Переходные процессы при окислении этилена на серебре.— Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 6, с. 1542—1547.
82. **Садыков В. А., Цырульников П. Г.** Каталитическое разложение перекиси водорода на окислах марганца. I. Применение метода электродных потенциалов.— Там же, № 3, с. 618—625.
83. **Веньяминов С. А., Питаев А. Н., Баранник Г. Б. и др.** Исследование железовисмутовых молибденовых катализаторов. I. Фазовый состав.— Кинетика и катализ. 1977, т. 18, № 2, с. 456—641.
84. **Быков В. И., Федотов А. В., Матрос Ю. Ш. и др.** Оптимизация промышленных процессов с изменяющейся активностью ката-

лизатора.— Теор. основы хим. технологии, 1974, т. 8, № 3, с. 378—386.
85. **Копецкий Ч. В.** О развитии фундаментальных и прикладных исследований в области физико-химических и механических свойств поверхности.— Вестн. АН СССР, 1979, № 9, с. 10—15.
86. **Bonzel H. P.** The role of surface science experiments in understanding heterogeneous catalysis.— Surface Sci., 1977, v. 68, N 1, p. 236—258.
87. **Somorjai G. A.** Surface chemistry.— Ann. Rev. Phys. Chem., 1968, v. 19, N 1, p. 251—271.
88. **Schmidt L. D.** Interactions on metal surfaces/Ed. by Gomer R., Berlin — Heidelberg, Springer Verlag, 1975, N 4. 224 p.
89. **Большов Л. А., Напартович А. П., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.** Субмонослойные пленки на поверхности металлов.— Успехи физ. наук, 1977, т. 122, № 1, с. 125—184.
90. **Устинов Ю. К.** Фазовые переходы в субмонослойных пленках на поверхности переходных металлов. Препринт № 636. Л.: изд. Физико-технического ин-та им. А. Ф. Иоффе, 1979.
91. **Castner D. G., Somorjai G. A.** Surface structures of adsorbed gases on solid surfaces. A tabulation of data reported by low — energy electron diffraction studies.— Chem. Rev., 1979, v. 79, N 3, p. 233—252.
92. **Goymour G. G., King D. A.** Chemisorption of carbon monoxide on tungsten.— J. Chem. Soc. Faraday I, 1973, v. 69, N 4, p. 736—748.
93. **Товбин Ю. К., Федянин В. К.** Кинетика хемосорбции в системе взаимодействующих молекул. I. Общие формулы для скоростей адсорбции и десорбции; II. Скорости адсорбции и десорбции в разных приближениях учета взаимодействия.— Кинетика и катализ, 1978, т. 19, I — № 4, с. 989—996; II — № 5, с. 1202—1207.
94. **Товбин Ю. К.** Описание механизмов реакций типа Ленгмюр — Хиншельвуда на неоднородной поверхности.— Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 6, с. 1453—1462.
95. **Товбин Ю. К.** Кинетика хемосорбции в системе взаимодействующих молекул.— Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 5, с. 1226—1234.
96. **Zhdan P. A., Boreskov G. K., Egelhoff N. F., Weinberg W. H.** The application of XPS to the determination reactions over the Ir (111).— Surface Sci., 1976, v. 61, N 2, p. 377—390.
97. **Engel T., Ertl G.** A molecular beam investigation of the catalytic oxydation of CO on Pd (111).— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, N 3, p. 1267—1281.
98. **Taylor J. L., Ibbotson D. E., Weinberg W. H.** A transient study of the CO-absorption and reaction CO and oxygen on Ir (110).— Surface Sci., 1979, v. 90, N 1, p. 37—56.
99. **Adams D. L.** Consequences of absorbate interactions for thermal desorption and LEED measurments.— Surface Sci., 1974, v. 42, N 1, p. 12—36.
100. **Товбин Ю. К.** Двумерная конденсация адсорбированных атомов на неоднородной поверхности.— Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 3, с. 679—682.
101. **De Oliveira M. G., Griffiths R. B.** Lattice-gas model of multiple layer adsorption.— Surface Sci., 1978, v. 71, N 3, p. 687—694.
102. **Wilf M., Dawson P. T.** The absorption and desorption of oxygen on the Pt (110) surface; a thermal desorption and LEED/AES study.— Surface Sci., 1977, v. 65, N 2, p. 399—418.
103. **Doyen G., Ertl G.** Order-disorder phenomena in adsorbed layers described by a lattice gas model.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 8, p. 2957—2960.

104. **Roelofs L. D., Park R. L., Einstein T. L.** Adlayer-induced LEED beams near order — disorder transitions.— J. Vac. Sci Technol., 1979, v. 16. N 2, p. 478—482.
105. **Bowker M., King D. A.** Adsorbate diffusion on single srystal surfaces. 1. The influence of lateral interactions.— Surface Sci., 1978, v. 71, N 3, p. 583—598.
106. **Bonzel H. P., Ku R.** On the kinetics of oxygen absorption on a Pt (111) surface.— Surface Sci., 1973, v. 40, N 1, p. 85—101.
107. **Wang C., Gomer R.** Sticking coefficients of CO, O_2 and Xe on the (110) and (100) planes of tungsten.— Surface Sci., 1979, v. 84, N 2, p. 329—354.
108. **Монтролл Э.** Лекции по модели Изинга.— В кн.: Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973, с. 373—395.
109. **Einstein T. L.** Theory of indirect interaction between chemisorbed atoms.— Sol. State Mat. Sci., 1978, v. 7, p. 261—286.
110. **Zhdanov V. P.** Lathce-gas model for description of the absorbed molecules of two kinds.— Surface Sci., 1981, v. 111, N 1. p. 63—79.
111. **Жданов В. П., Замараев К. И.** Колебательные релаксации на поверхности твердых тел. Механизмы и проявления в химических реакциях. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1980.
112. **Young R. D., Schubert D. C.** Condensation of tungsten on tungsten in atomic detail: Monte Carlo and statistical calculations as experiment.— J. Chem. Phys., 1965, v. 42, N 11, p. 3943—3950.
113. **Гилев С. Е., Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С.** Имитационное моделирование процессов на поверхности катализатора.— Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 6, с. 1413—1416.
114. **Ertl G., Schillinger D.** Interaction between chemisorbed atoms: Oxygen on W (110).— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, N 6, p. 2563—2573.
115. **Binder K., Landau D. P.** Multicritical phenomena at surface.— Surface Sci., 1976, v. 61, N 3, p. 577—602.
116. **Williams E. D., Cunningham S. L., Weinberg W. H.** A determination of adatom — adatom oxygen chemisorbed on the tungsten (110) surface.— J. Chem. Phys., 1978, v. 60, N 10, p. 4688—4693.
117. **Lu D. M.** Ising model for order — disorder trasition in an adatom overlayer.— Surface Sci., 1980, v. 93, p. L111—L116.
118. **Дельмон Б.** Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
119. **Holloway P. H., Hudson J. B.** Kinetics of the reaction of oxygen with clean nickel single crystal surfaces. 1. Ni (100) surface.— Surface Sci., 1974, v. 43, N 1, p. 123—140.
120. **Розовский А. Я.** Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.
121. **Берман А. Д., Крылов О. В.** Особенности кинетики гетерогенных реакций с фазовыми превращениями на поверхности катализаторов.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978, с. 102—115.
122. **Ерофеев Б. В.** Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ.— Докл. АН СССР, 1946, т. 52, № 6, с. 515—518.
123. **Савченко В. И., Иванов В. П., Дадаян К. А.** Структура, химическое состояние поверхности металлов и реакции окисления.— В кн.: V Советско-японский семинар по катализу (материалы семинара). Ташкент: Изд-во ФАН УзССР, 1979, с. 244—251.
124. **Satterfield C. N., Sherwood T. K.** The role of diffusion in catalysis. Reading Massachusets: Addison-Wesley, 1965. 118 p.

125. **Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д. и др.** Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 359 с.
126. **Гегузин Я. Е.** Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 343 с.
127. **Мариенгоф В. Я., Тараненко Ю. А.** Математическая модель начальных стадий реакции газа с твердым телом.— В кн.: Химия поверхности окисных катализаторов. М.: Наука, 1979, с. 83—95.
128. **Gorban A. N., Bykov V. I., Yablonskii G. S.** Macroscopic clusters induced by diffusion in catalytic oxydation reaction.— Chem. Eng. Sci., 1980, v. 35, N 11, p. 2351—2352.
129. **Гленсдорф П., Пригожин И.** Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
130. **Kung H. H., Kung M. C.** Effect of surface diffusion on the selectivity of catalytic reactions.— Chem. Eng. Sci., 1978, v. 33, N 5, p. 1003—1008.
131. **Врунов П. А., Каминский В. А., Тимашев С. Ф.** О кинетике рекомбинации активных центров.— Теор. и экспер. химия, 1974, т. 10, № 3, с. 380—383.
132. **Овчинников А. А., Тимашев С. Ф.** О диффузионной кинетике поверхностных химических процессов.— Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 3, с. 643—646.
133. **Врунов П. А., Каминский В. А., Тимашев С. Ф.** О кинетике гетерогенных физико-химических процессов с учетом поверхностной диффузии.— Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 5, с. 1295—1299.
134. **Каминский В. А., Окунев Б. Н., Овчинников А. А.** Кинетика мономолекулярной реакции на активных центрах с учетом поверхностной диффузии.— Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 3, с. 636—639.
135. **Темкин М. И.** Релаксация скорости двухстадийной каталитической реакции.— Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 5, с. 1095—1099.
136. **Бальжинимаев Б. С., Шмелева М. А., Тимошенко В. И., Котельников Г. Р.** Кинетическая модель реакции дегидрирования н-бутана на алюмохромовом катализаторе.— В кн.: Труды II Всесоюзной конференции по кинетике каталитических реакций. Т. 3. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1975, с. 85—91.
137. **Campbell C. T., Fogt D. C., White J. M.** Oxygen penetration into the bulk of palladium.— J. Phys. Chem., 1977, v. 81, N 5, p. 491—494.
138. **Chang H. C., Weinberg W. H.** An analysis of modulated molecular beam mass spectromentry applied to coupled diffusion and chemical reaction.— Surface Sci., 1977, v. 65, N 1, p. 153—165.
139. **Махоткин О. А., Елохин В. И., Яблонский Г. С.** Численное исследование влияния объемной диффузии на релаксационные характеристики каталитической реакции.— В кн.: Математические методы в химии. Матер. 3-й Всесоюз. конф. Т. 1. Численные методы. М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1980, с. 77—85.
140. **Beck D. E., Miyazaki E.** Molecular adsorption: analysis of the kinetics of the adsorption experiment at constant pressure with bulk diffusion.— Surface Sci., 1975, v. 48, p. 473—485.
141. **Мержанов А. Г., Блошенко В. И.** О связи диффузионных процессов в конденсированной среде с кинетикой адсорбции.— Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 5, с. 1118—1121.
142. **Aris R.** The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts. Oxford: Clarendon Press, 1975, v. 1, 442 p.; v. 2, 217 p.
143. **Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В.** Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев: Техника, 1972. 204 с.

144. **Марголис Л. Я.** Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 327 с.
145. **Азатян В. В., Семенов Н. Н.** Нелинейный обрыв цепей в разветвленно-цепных процессах.— В кн.: Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1980, с. 5—21.
146. **Азатян В. В.** Новые закономерности в газофазных разветвленных процессах. Автореф. докт. дис. М.: изд. Ин-та химической физики АН СССР, 1978.
147. **Елинек А. В., Ухарский А. А., Берман А. Б., Крылов О. В.** Математическая модель колебательных режимов при окислении циклогексана на цеолитах.— В кн.: Всесоюзная школа-семинар по нестационарным процессам и методам исследования в нестационарном катализе. Нестационарный катализ — 1. Черноголовка: изд. Ин-та химической физики, 1979, с. 27—30.
148. **Берман А. Д., Елинек А. В.** О динамике гомогенно-гетерогенных реакций.— Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 3, с. 643—647.
149. **Оегбезан А., Альгермиссен И.** Тепломассообмен в диссоциированном пограничном слое воздуха с учетом конечной скорости химических реакций.— В кн.: Тепломассообмен в химически реагирующих системах. Т. 2. Минск: изд. Ин-та тепломассообмена им. А. В. Лыкова АН БССР, 1976, с. 126—127.
150. **Семенов Н. Н., Воеводский В. В.** Влияние поверхности на гомогенные цепные реакции и возможность гетерогенных цепных процессов.— В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955, с. 233—256.
151. **Темкин М. И.** Механизм каталитических реакций по кинетическим исследованиям.— Изв. на Отделението за хим. науки, 1968, т. 1, кн. 3, с. 65—72.
152. **Барелко В. В.** Процессы самопроизвольного распространения гетерогенно-каталитической реакции по поверхности катализатора. Препринт. Черноголовка: изд. ОИХФ АН СССР, 1977.
153. **Барелко В. В., Володин Ю. Е.** О возможности разветвленно-цепного процесса гетерогенно-каталитической реакции.— Докл. АН СССР, 1976, т. 216, № 5, с. 1080—1083.
154. **Колчин А. М., Колчина З. Ф., Малахов В. Ф.** О роли топохимических процессов в реакции каталитического окисления водорода на платине.— В кн.: Материалы Второй Всесоюзной конференции по кинетике каталитических реакций. Кинетика-2. Т. 3. Новосибирск, 1975, с. 51—57.
155. **Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И., Садовская Е. М.** Реакция окисления водорода на грани Ni (110).— Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 3, с. 795—798.
156. **Боресков Г. К., Савченко В. И., Дадаян К. А. и др.** Адсорбция кислорода и взаимодействие его с водородом на монокристалле никеля с ориентацией (100).— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978, с. 115—127.
157. **King D. A., Goymour C. G.** Chemisorption of carbon monoxyde on tungsten. Part 2. Lateral interaction model for desorption kinetics.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973, v. 69, pt. 1, N 4, p. 749—760.
158. **Toya T.** Adsorption state of hydrogen on metals.— J. Vac. Sci., technol., 1972, v. 9, N 2, p. 890—899.
159. **Ално М., Фюси Ж., Кассюто А.** Адсорбированный кислород на платине. Модели адсорбции.— В кн.: Материалы IV советско-французского семинара «Применение математических методов и ЭВМ в каталитических исследованиях». Новосибирск: изд. Ин-та

катализа, 1979, с. 17—29.
160. **Flytzani — Stephanopoulos M., Schmidt L. D.** Morphology and etching processes on macroscopic metal catalysts.— Progress in Surface Sci., 1979, v. 9, p. 83—111.
161. **Dunning W. J.** Nucleation. N. Y., Marcel Dekker, 1969.
162. **Робертсон Д., Паунд Г. М.** Гетерогенное образование зародышей и рост пленок.— В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела. Вып. 1. М.: Мир, 1977, с. 64—151.
163. **Поляков М. В.** Влияние катализаторов на гомогенно-гетерогенные реакции.— В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Гос. науч.-тех. изд. хим. лит., 1955, с. 271—280.
164. **Слинько М. Г.** Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968. 98 с.