

СТАЦИОНАРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ЛИНЕЙНЫМИ МЕХАНИЗМАМИ

Современное состояние теории кинетики стационарных каталитических реакций освещалось нами уже ранее — в гл. 1. Подведем итог сказанному. С одной стороны, в работах Хориути и Темкина [1—6] была предложена новая формулировка условий квазистационарности в виде «уравнений стационарности стадий»:

$$\sum_{p=1}^P v_s^{(p)} W^{(p)} = w_{+s} - w_{-s}, \quad s = 1, \dots, S, \quad (3.1)$$

где s — номер стадии и соответствующей ей дуги графа; S — число стадий; P — число независимых маршрутов; $W^{(p)}$ — скорость по p -му маршруту; w_{+s} и w_{-s} — скорости стадии в прямом и обратном направлениях соответственно.

Для определения скоростей по маршруту $W^{(p)}$ необходимо решать систему уравнений стационарности (3.1). М. И. Темкин разработал общую методику [3—6] вывода кинетических уравнений на основе детального механизма.

С другой стороны, для построения стационарных кинетических моделей каталитических реакций с линейными механизмами применение методов теории графов оказалось особенно плодотворным. М. И. Темкин применил эти методы для построения системы уравнений стационарных реакций.

Методы теории графов эффективно и независимо от М. И. Темкина использовали М. В. Волькенштейн и Б. Н. Гольдштейн в цикле работ 60-х гг. [7—9]¹⁾. Здесь широко использовано соотношение

$$x = C \cdot D_x / D, \quad (3.2)$$

где x — концентрация промежуточного вещества; C — общее количество промежуточных веществ; D_x — базовый определитель графа реакции с базой в узле X ; D — сумма всех базовых определителей графа реакции (определение терминов, взятых из теории графов, будет дано ниже). Это соотношение было введено М. В. Волькенштейном и Б. Н. Гольдштейном по аналогии с соотношением, известным в электро-

¹⁾ Впервые методы теории графов применены к линейным ферментативным механизмам Кингом и Алтманом [40].

технике как правило Мэсона. Однако строгого обоснования ни само соотношение, ни эта аналогия, на наш взгляд, не имели. Наконец, в работе М. В. Клибанова и др. [11] был дан алгоритм вывода кинетических уравнений, основанный на теории стационарных реакций Хориути — Темкина и в то же время включающий элементы формализма Волькенштейна — Гольдштейна. В результате получено выражение, позволяющее определить уравнение сложной реакции по p -му маршруту.

Цель нашей работы — дальнейшее развитие теории кинетики стационарных реакций. На основе методов теории графов будут получены и исследованы структурированные формы стационарных кинетических уравнений сложных каталитических реакций с линейными механизмами. Такого рода представления дают возможность легко получать кинетические уравнения непосредственно по графу сложной реакции. Особое значение имеет детальное исследование общей формы кинетического уравнения сложной каталитической реакции с многомаршрутным линейным механизмом. Выводу этого представления кинетического уравнения будет предшествовать строгое обоснование соотношения, введенного Волькенштейном и Гольдштейном по аналогии с правилом Мэсона.

§ 1. УПРОЩЕННАЯ ФОРМА ЗАПИСИ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СЛОЖНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ОДНОМАРШРУТНЫМ МЕХАНИЗМОМ

Кратко дадим основные определения, используемые обычно при применении теории графов для вывода кинетических зависимостей.

Вес дуги графа ²⁾, соответствующего механизму реакции, определяется в виде

$$b_s = w_s/x_i, \quad (3.3)$$

где b_s — вес дуги (элементарной реакции s -й стадии детального механизма); w_s — скорость s -й элементарной реакции; x_i — концентрация промежуточного вещества, участвующего в s -й реакции (рассматриваются только механизмы, линейные относительно промежуточных веществ). Выражение w_s

²⁾ Эту характеристику, представляющую собой скорость элементарной реакции при единичной концентрации участвующего в ней промежуточного вещества, называют «частотой реакции» [12, с. 65] или «кинетическим коэффициентом» (по А. А. Баландину).

записывается обычно согласно закону действующих поверхностей:

$$w_s = k_s x_i \prod_{j=1}^M c_j^{\gamma_{js}}, \quad (3.4)$$

где k_s — константа скорости s -й реакции; c_j — концентрация j -го наблюдаемого (газообразного) вещества; M — общее число наблюдаемых веществ; γ_{js} — стехиометрический коэффициент j -го реагента в s -й реакции. Как правило, в детальных механизмах каталитических реакций $\gamma_{js} = 0$ или 1. Уравнение (3.4) приобретает вид

$$w_s = k_s x_i c_j \text{ или } w_s = k_s x_i. \quad (3.5)$$

Вес дуги представляется согласно (3.3) и (3.5):

$$b_s = k_s c_j \text{ или } b_s = k_s \quad (3.6)$$

в зависимости от того, участвует ли в s -й реакции наблюдаемое вещество. Каркас (максимальное дерево) вершины — незамкнутая последовательность дуг, проходящая через все вершины и входящая в данную вершину.

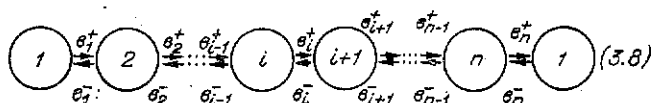
Вес каркаса определяется произведением весов дуг, его образующих $B_K = \prod_s b_s$, где b_s — вес дуги, входящей в данный каркас. Сумма всех весов каркасов, входящих в вершину, есть базовый определитель вершины.

Согласно работе [11], уравнение скорости сложной реакции по q -му маршруту можно записать в виде

$$W^{(q)} = \left(b_s^+ \sum_{k=1}^{N_i} B_{K,i} - b_s^- \sum_{k=1}^{N_{i+1}} B_{K,i+1} \right) / \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{N_i} B_{K,i}, \quad (3.7)$$

где b_s^+ , b_s^- — веса дуг, отвечающих прямой и обратной реакциям s -й стадии соответственно (s -я стадия выбирается таким образом, что она входит только в данный маршрут) [11]; $B_{K,i}$ и $B_{K,i+1}$ — веса каркасов соответственно i -й и $(i+1)$ -й вершин, которые отвечают промежуточным веществам с номерами i и $(i+1)$ данной s -й стадии; N_i и N_{i+1} — число каркасов для соответствующих вершин.

Предполагая все стадии обратимыми, граф однопутной сложной каталитической реакции представим следующим образом:



Легко видеть, что в каждую из n вершин входит n каркасов. В этом случае выражение (3.7) примет вид

$$W = \left(b_i^+ \sum_{k=1}^n B_{k,i} - b_i^- \sum_{k=1}^n B_{k,i+1} \right) / \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n B_{k,i}. \quad (3.9)$$

Среди каркасов выделим прямые, обратные и смешанные каркасы. Прямыми и обратными будем называть каркасы, составленные из дуг, которые обходятся только в прямом или обратном направлениях соответственно. Смешанные каркасы — каркасы, содержащие дуги, которые обходятся как в прямом, так и в обратном направлении. Число прямых или обратных каркасов графа (3.8) есть $C_n^{n-1} = n$. В каждую вершину входит один прямой, один обратный и $n-2$ смешанных каркасов. Общее число каркасов графа (3.8) есть n^2 . Оно складывается из n прямых, n обратных и $n(n-2)$ смешанных каркасов: $n^2 = n + n + n(n-2)$. Выражение для веса k -го каркаса i -й вершины, который получается устранением из цикла k -й стадии, имеет вид

$$B_{k,i} = \prod_{j=k+1}^{i-1} b_j^+ \prod_{i=i}^{k-1} b_j^- \quad k, i = 1, 2, \dots, n, \quad (3.10)$$

где в силу определения каркаса и цикличности графа (3.8) естественно предполагается, что

$$\prod_{j=i}^{i-1} b_j^\pm = 1, \quad b_{n+j}^\pm = b_j^\pm, \quad j = 0, 1, \dots \quad (3.11)$$

Из (3.10) и (3.11), в частности, следует, что для весов прямых, обратных и смешанных каркасов имеют место выражения

$$B_{\text{пр.}i} = B_{i,i} = \prod_{j=i+1}^{i-1} b_j^+ \prod_{j=1}^{i-1} b_j = b_{i+1}^+ b_{i+2}^+ \dots b_n^+ b_1^+ \dots b_{i-1}^+;$$

$$B_{\text{обр.}i} = B_{i-1,i} = \prod_{j=1}^{i-1} b_j^+ \prod_{j=i}^{i-2} b_j^- = b_1^- b_{i+1}^- \dots b_n^- b_1^- \dots b_{i-2}^-;$$

$$B_{\text{см.}i} = B_{k,i}, \quad k = 1, 2, \dots, n, \quad k \neq i, \quad i = 1.$$

Заметим, что смешанные каркасы существуют лишь при $n \geq 3$. В выражении для скорости реакции (3.9) числитель можно представить в виде

$$b_i^+ \sum_{k=1}^n B_{k,i} - b_i^- \sum_{k=1}^n B_{k,i+1} = b_i^+ B_{\text{пр.}i} + b_i^+ \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^n B_{k,i} -$$

$$\begin{aligned}
& - b_i^- \cdot B_{обр.i} - b_i^- \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq i}} B_{K,i+1} = b_i^+ B_{пр.i} - B_{обр.i+1} \cdot b_i^- + \\
& + \sum_{\substack{K=1 \\ K \neq i}}^n (b_i^+ B_{K,i} - b_i^- B_{K,i+1}) = \prod_{i=1}^n b_i^+ - \prod_{i=1}^n b_i^-,
\end{aligned}$$

так что с учетом (3.10)

$$\begin{aligned}
b_i^+ B_{K,i} &= b_i^+ \prod_{j=K+1}^{i-1} b_j^+ \prod_{j=1}^{K-1} b_j^- = \prod_{j=K+1}^i b_j^+ \prod_{j=1}^{K-1} b_j^-; \\
b_i^- B_{K,i+1} &= b_i^- \prod_{j=K+1}^i b_j^+ \prod_{j=i+1}^{K-1} b_j^- = \prod_{j=K+1}^i b_j^+ \prod_{i=j}^{K-1} b_j^- = b_i^+ B_{K,i}.
\end{aligned}$$

Таким образом, выражение (3.9) можно преобразовать следующим образом:

$$W = \left(\prod_{i=1}^n b_i^+ - \prod_{i=1}^n b_i^- \right) / \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^n B_{K,i}. \quad (3.12)$$

Знаменатель в (3.12) удобно будет перегруппировать:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^n B_{K,i} = \sum_{i=1}^n B_{пр.i} + \sum_{i=1}^n B_{обр.i} + \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^n B_{см.i},$$

где

$$\begin{aligned}
& \sum_{i=1}^n B_{пр.i} = \\
& = \underbrace{b_1^+ b_2^+ \dots b_{n-2}^+ b_{n-1}^+ + b_2^+ b_3^+ \dots b_{n-1}^+ b_n^+ + \dots + b_1^+ b_2^+ \dots b_{n-2}^+ b_n^+}_{n \text{ слагаемых}}, \\
& \sum_{i=1}^n B_{обр.i} = \\
& = \underbrace{b_1^- b_2^- \dots b_{n-2}^- b_{n-1}^- + b_2^- b_3^- \dots b_{n-1}^- b_n^- + \dots + b_1^- b_2^- \dots b_{n-2}^- b_n^-}_{n \text{ слагаемых}},
\end{aligned}$$

т. е. сумма всех прямых (обратных) каркасов определяется как сумма всевозможных произведений $(n-1)$ -го порядка из n прямых (обратных) весов дуг. Аналогично на основе комбинаторного подхода может быть выписана и сумма всех весов смешанных каркасов $\sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^n B_{см.i}$. Последняя содержит $n(n-2)$ мономов $(n-1)$ -го порядка, составленных из $n-1$ сомножителей $b_i^\pm$, $= 1, 2, \dots, n$. Окончательно ста-

ционная скорость одномаршрутной сложной каталитической реакции выражается

$$W = \left(\prod_{i=1}^n b_i^+ - \prod_{i=1}^n b_i^- \right) / \left(\sum_{i=1}^n V_{\text{пр.}i} + \sum_{i=1}^n V_{\text{обр.}i} + \sum_{i=1}^n \sum V_{\text{см.}i} \right). \quad (3.13)$$

Отличительной чертой кинетического уравнения (3.13) является то, что оно может быть записано непосредственно, без промежуточных этапов, осуществляемых в различных алгоритмах [7—9, 12—15]. Для получения кинетического уравнения (3.13) необходимо лишь знать веса стадий, которые однозначно определяются заданным механизмом реакции.

Выражение для скорости реакции значительно упрощается, если имеется хотя бы одна необратимая стадия ($b_j^- = 0$). В этом случае из (3.13) получаем

$$W = \left(\prod_{i=1}^n b_i^+ \right) / \left(\sum_{i=1}^n V_{\text{пр.}i} + \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j} V_{\text{см.}i} + \prod_{i=1}^n b_i^- \right).$$

Если есть две и более необратимых стадий, то общее выражение скорости имеет вид

$$W = \left(\prod_{i=1}^n b_i^+ \right) / \left(\sum_{i=1}^n V_{\text{пр.}i} + \sum_{i=1}^n \sum V_{\text{см.}i} \right).$$

Для наиболее простой ситуации, когда все стадии необратимы, имеем

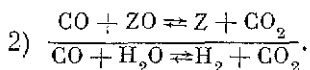
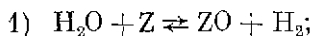
$$W = \left(\prod_{i=1}^n b_i^+ \right) / \sum_{i=1}^n V_{\text{пр.}i}.$$

Проанализируем структуру уравнения (3.12). Его числитель отвечает брутто-уравнению, полученному сложением всех стадий детального механизма с единичными стехиометрическими числами³⁾. Заметим, что такое брутто-уравнение не обязательно имеет минимальные целочисленные коэффициенты. Таким образом, числитель (3.12) представляет кинетическое уравнение брутто-реакции, как если бы она была стадией и состояла из элементарных реакций, для которых справедлив закон действия масс. Знаменатель же характеризует «неэлементарность», отражая торможение скорости сложной каталитической реакции исходными веществами и продуктами.

³⁾ В дальнейшем такого рода брутто-уравнение получит название «естественного».

Рассмотрим некоторые примеры использования предложенного алгоритма.

Пример 1. Двухстадийная реакция. К классу двухстадийных каталитических реакций, выделенному Темкиным [16] и детально рассмотренному Бударом [17], относятся многие промышленные реакции. Например:

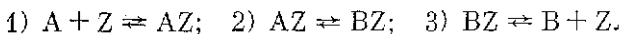


В данном случае набор весов стадий следующий: $b_1^+ = k_1^+ [\text{H}_2\text{O}]$, $b_1^- = k_1^- [\text{H}_2]$, $b_2^+ = k_2^+ [\text{CO}_2]$, $b_2^- = k_2^- [\text{CO}_2]$ и скорость реакции записывается в виде

$$W = \frac{b_1^+ b_2^+ - b_1^- b_2^-}{b_1^+ + b_2^+ + b_1^- + b_2^-} = \frac{k_1^+ k_2^+ [\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}] - k_1^- k_2^- [\text{H}_2] [\text{CO}_2]}{k_1^+ [\text{H}_2\text{O}] + k_2^+ [\text{CO}] + k_1^- [\text{H}_2] + k_2^- [\text{CO}_2]}.$$

Полученное выражение тождественно приведенному в работе [16].

Пример 2. Трехстадийная реакция изомеризации:



Детальный механизм однозначно задает веса стадий:

$$b_1^+ = k_1^+ [\text{A}]; \quad b_1^- = k_1^-;$$

$$b_2^+ = k_2^+; \quad b_2^- = k_2^-;$$

$$b_3^+ = k_3^+; \quad b_3^- = k_3^- [\text{B}].$$

Согласно общему подходу, необходимо сформировать

$$\prod_{i=1}^n b_i^+, \quad \prod_{i=1}^n b_i^-, \quad \sum_{i=1}^n B_{\text{пр.}, i}, \quad \sum_{i=1}^n \sum B_{\text{см.}, i}, \quad \sum_{i=1}^n B_{\text{обр.}, i}.$$

Для рассмотренной схемы имеем

$$\prod_{i=1}^3 b_i^+ = k_1^+ [\text{A}] k_2^+ k_3^+, \quad \prod_{i=1}^3 b_i^- = k_1^- k_2^- k_3^- [\text{B}],$$

$$\sum_{i=1}^3 B_{\text{пр.}, i} = b_1^+ b_2^+ + b_2^+ b_3^+ + b_1^+ b_3^+ = k_1^+ [\text{A}] k_2^+ + k_2^+ k_3^+ + k_3^+ k_1^+ [\text{A}],$$

$$\sum_{i=1}^3 B_{\text{обр.}, i} = b_1^- b_2^- + b_2^- b_3^- + b_3^- b_1^- = k_1^- k_2^- + k_2^- k_3^- [\text{B}] + k_3^- [\text{B}] k_1^-,$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^3 \sum B_{\text{см.}, i} &= b_1^+ b_2^- + b_2^+ b_3^- + b_3^+ b_1^- = k_1^+ [\text{A}] k_2^- + \\ &+ k_2^+ k_3^- [\text{B}] + k_3^+ k_1^-. \end{aligned}$$

Значит,

$$W = (k_1^+ k_2^+ k_3^+ [A] - k_1^- k_2^- k_3^- [B]) / (k_1^+ k_2^+ [A] + k_2^+ k_3^+ + k_1^+ k_3^+ [A] + k_1^+ k_2^- [A] + k_2^+ k_3^- [B] + k_3^+ k_1^- + k_1^- k_2^- + k_2^- k_3^- [B] + k_3^- k_1^- [B]).$$

Таким образом, для одномолекулярной сложной каталитической реакции найдена упрощенная форма записи стационарной скорости (3.13). Явный метод построения W на основе соотношения (3.10) позволяет значительно упростить процедуру выписывания соответствующего выражения для стационарной скорости реакции. Возможности таких обобщений будут использованы нами в дальнейшем. Полученное выражение позволит нам детально анализировать структуру кинетического уравнения и исследовать влияние параметров процесса на его кинетические характеристики.

§ 2. АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СЛОЖНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ (линейный одномолекулярный механизм)

Сложную каталитическую реакцию можно записать в матричном виде

$$\Gamma_A A + \Gamma_X X = 0, \quad (3.14)$$

где Γ_A и Γ_X — матрицы стехиометрических коэффициентов наблюдаемых и промежуточных веществ соответственно.

Для одномолекулярного механизма, которому соответствует один цикл по промежуточным веществам, существует вектор-столбец стехиометрических чисел $\mathbf{v}$ такой, что

$$\mathbf{v} \Gamma_X = 0. \quad (3.15)$$

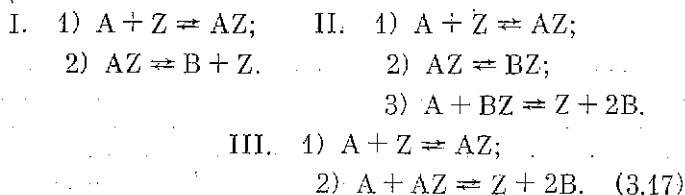
Для линейного одномолекулярного механизма $\mathbf{v}$ -вектор с равными компонентами. При умножении совокупности стадий (3.14) на вектор $\mathbf{v}$ с учетом (3.15) получаем уравнение брутто-реакции

$$\mathbf{v} \Gamma_A A = 0 \quad \text{или} \quad \sum_{j=1}^M n_j A_j \rightleftharpoons \sum_{j=1}^M m_j A_j, \quad (3.16)$$

где n_j , m_j — стехиометрические коэффициенты соответственно исходных веществ и продуктов (наблюдаемых веществ); M — число наблюдаемых веществ.

Если $\mathbf{v}$ — единичный вектор, то (3.16) просто получить сложением стадий. Полученное таким образом брутто-урав-

нение, как уже отмечалось, в принципе может и не иметь минимальные целочисленные коэффициенты. Так, реакция каталитической изомеризации может протекать согласно следующим схемам:



Если сложить стадии механизмов, умножив их на единичные стехиометрические числа, то механизму I соответствует брутто-уравнение $A \rightleftharpoons B$, а механизмам II и III — уравнение $2A \rightleftharpoons 2B$. Брутто-уравнение, полученное сложением стадий детального механизма с единичными стехиометрическими числами, будем называть «естественным» брутто-уравнением. Обратим внимание на то, что брутто-уравнение обязательно писать со стрелками, указывающими направление протекания реакции.

Ранее, в § 1, дана упрощенная форма записи уравнения стационарной скорости одномаршрутной каталитической реакции с линейным механизмом. Эта форма и будет анализироваться здесь. Она может быть записана в виде

$$W = \left(K^+ \prod_{j=1}^M c_j^{n_j} - K^- \prod_{j=1}^M c_j^{m_j} \right) / \Sigma, \quad (3.18)$$

где $K^+ = \prod k_i^+$, $K^- = \prod k_i^-$; k_i^+ , k_i^- — константы скорости i -й реакции, прямой и обратной соответственно; c_j — концентрации исходных веществ и продуктов, участвующих в брутто-реакции (наблюдаемых веществ); $n_j = \sum_{i=1}^s \alpha_{ij}^{(A)}$, $m_j =$

$= \sum_{i=1}^s \beta_{ij}^{(A)}$ — суммарный кинетический порядок по этим веществам; Σ — концентрационный полином, равный сумме весов всех каркасов (прямых, обратных и смешанных). Поскольку в элементарной реакции, как правило, участвует не более одной молекулы наблюдаемого вещества, n_j , m_j — числа стадий, где j -е вещество реагирует⁴⁾.

Кроме того, в общем случае

$$n_j = \kappa m_j^*, \quad n_j = \kappa n_j^*, \quad j = 1, 2, \dots, N_A. \quad (3.19)$$

⁴⁾ Следует отметить, что в работе [19] в качестве одного из признаков для классификации механизмов каталитических реакций взято число стадий, в которых участвует данное вещество.

где n_j^* , m_j^* — стехиометрические коэффициенты брутто-уравнения с минимальными целочисленными коэффициентами.

Величина κ может быть названа кратностью брутто-реакции.

Уравнение (3.18) представляется в виде $W = W^+ - W^- = W^+ \cdot (1 - W^-/W^+)$, где W^+ , W^- — скорость сложной реакции соответственно в прямом и обратном направлениях.

Учитывая (3.19), имеем

$$W = W^+ [1 - (\varphi(c)/K_{p,\kappa})^\kappa], \quad (3.20)$$

где c — вектор концентраций наблюдаемых веществ

$$W^+ = K^+ \left(\prod_{j=1}^M c_j^{n_j^*} \right)^\kappa / \sum, \quad \varphi(c) = \prod_{j=1}^M c_j^{m_j^* - n_j^*}, \quad (3.21)$$

$K_{p,\kappa} = (K^+/K^-)^{1/\kappa}$ — константа равновесия брутто-реакций с минимальными целочисленными коэффициентами. Уравнение (3.20) является аналогом уравнения, предложенного Г. К. Боресковым (см., например, [20]).

Какой смысл приобретает традиционное понятие молекулярности по Г. К. Борескову в свете сказанного выше? Как известно, существуют разные способы определения этого понятия. Прежде всего молекулярность по j -му веществу определяется как разность показателей степеней, в которых концентрация вещества входит в уравнение скорости прямой и обратной реакций (эта разность относится к стехиометрическому коэффициенту этого вещества: он обычно принимается равным единице). Молекулярность, таким образом, представляется

$$\begin{aligned} M_j(c) &= \partial \ln W^+ / \partial \ln c_j - \partial \ln W^- / \partial \ln c_j = \\ &= \partial \ln \left(K^+ \prod_{j=1}^M c_j^{n_j} \right) / \partial \ln c_j - \partial \ln \left(K^- \prod_{j=1}^M c_j^{m_j} \right) / \partial \ln c_j, \end{aligned} \quad (3.22)$$

где c_j — концентрация j -го вещества. Очевидно, $M_j(c) = n_j^{(5)}$. Молекулярность здесь представляет собой стехиометрический коэффициент j -го вещества в «естественном» брутто-уравнении или общее число молекул этого вещества, принимающих участие во всех стадиях сложной реакции. Обратим внимание на то, что здесь совершенно не обязательно полагать какую-либо стадию лимитирующей. Кроме того,

⁵⁾ В предположении, что в брутто-уравнении исходные вещества и продукты различаются между собой. В противном случае $M_j(c) = n_j - m_j$.

суммарное число молекул вещества, принимающих участие во всех стадиях реакции, может быть больше числа его молекул, входящих в активированный комплекс: см. схему 2 в (3.17), где вещество A участвует в 1-й и 3-й стадиях, а активированный комплекс этих стадий содержит только одну молекулу A .

Интересно отметить следующее. Если одномолекулярный механизм представляет собой совокупность необратимых стадий и в некоторых из них участвует j -е исходное вещество, то $\partial \ln W / \partial \ln c_j = \sum_i \theta_{ij}$, где θ_{ij} — концентрации i -х промежуточных веществ, с которыми реагирует j -е исходное вещество. Если последнее участвует во всех стадиях, то, очевидно, $\partial \ln W / \partial \ln c_j = 1$. Если j -е исходное вещество реагирует лишь в одной стадии, то $\partial \ln W / \partial \ln c_j = \theta_j$. Аналогичное соотношение для простых степенных кинетических зависимостей получено в работе [21]. В дальнейшем эти соотношения проанализируем детально.

Рассмотрим и другое определение молекулярности по j -му веществу. Разность между обратной и прямой наблюдаемыми энергиями активации представляется:

$$\begin{aligned} E^- - E^+ &= -R \left[\partial \ln W^- / \partial (1/T) - \partial \ln W^+ / \partial (1/T) \right] = \\ &= -R \left[\partial \ln \left(\prod_{i=1}^s k_i^- \prod_{j=1}^M c_j^{m_j} \right) \right] \partial (1/T) - \partial \ln \left(\prod_{i=1}^s k_i^+ \prod_{j=1}^M c_j^{m_j} \right) \partial (1/T) = \\ &= \sum_{i=1}^s E_i^- - \sum_{i=1}^s E_i^+, \end{aligned} \quad (3.23)$$

где E_i^- , E_i^+ — наблюдаемая энергия активации i -й реакции, обратной и прямой соответственно.

Тепловой эффект, определяемый (3.23), отвечает брутто-уравнению (3.16). Если далее определить $M_j(T) = (E^- + E^+) / (-\Delta H_{p,j})$, где $(-\Delta H_{p,j})$ — тепловой эффект, соответствующий брутто-уравнению реакции с единичным стехиометрическим коэффициентом при j -м веществе, то, очевидно, и $M_j(T) = M_j(c) = n_j$.

Приведенная форма кинетического уравнения дает возможность проанализировать его структуру, прежде всего структуру концентрационного полинома Σ , стоящего в знаменателе выражения (3.18). В общем случае, когда все S стадий обратимы, Σ содержит S^2 слагаемых $B_{k,i}$, образованных различными комбинациями из $2S$ по $S-1$ сомножителей $b_j^\pm$ и определяемых по формулам:

$$B_{k,j} = \prod_{j=k+1}^{i-1} b_j^+ \prod_{j=1}^{k-1} b_j^-, \quad i = 1, 2, \dots, S, \quad (3.24)$$

$$\prod_{j=i}^{i-1} b_j^+ = 1, \quad b_{S+j}^+ = b_j^+, \quad j = 0, 1, 2, \dots$$

Таким образом, в общем случае можно говорить, что базис каркасов имеет размерность $2S$, все остальные $S^2 - 2S$ каркасов будут зависимыми. Для весов каркасов $B_{k,i}$ эти зависимости можно представить, например, в виде

$$B_{k,i} = \prod_{j=k+1}^{i-1} (B_{j,j}/B^+) \prod_{j=1}^{k-1} B_{j-1,j}/B^-, \quad k, i = 1, 2, \dots, S, \\ (k \neq i, i-1), \quad (3.25)$$

где $B^+ = \left(\prod_{j=1}^S B_{j,j} \right)^{1/(S-1)}$, $B^- = \left(\prod_{j=1}^S B_{j-1,j} \right)^{1/(S-1)}$, поскольку, согласно определению $B_{k,i}$, имеют место зависимости

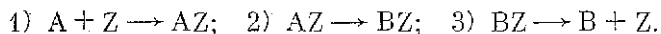
$$b_j^+ = B_{j,j}/B^+, \quad b_j^- = B_{j-1,j}/B^-.$$

В качестве независимых выбраны веса прямых $B_{j,j}$ и обратных $B_{j-1,j}$ каркасов. Все смешанные каркасы выражаются через них по формулам (3.24). Зависимость каркасов приводит к зависимости параметров концентрационного полинома Σ . Выделив любые $2S$ членов полинома, соответствующих $2S$ независимым каркасам, всегда можно построить члены полинома, соответствующие каркасам зависимым. Кроме того, следует учитывать связь $K_p = \prod k_{ji}^+ / \prod k_j^-$, где K_p — константа равновесия брутто-реакции, $K_p = (K_{p,c})^{\kappa}$.

Хорошо известна зависимость констант равновесия, появляющаяся в том случае, когда какая-либо стадия представляет линейную комбинацию других. Вследствие этого зависимыми оказываются и константы скоростей реакции. На иную, нетривиальную зависимость параметров кинетического уравнения стационарной реакции было указано ранее, например в работе [11]. Был предложен метод определения числа независимых параметров. Он состоял в численной оценке ранга некоторой матрицы Якоби⁶⁾, однако не были выделены физико-химические причины появления зависимых параметров. Только что было указано на одну из них: это наличие путей превращения, являющихся линейной комбинацией независимых реакционных путей. Зависимые пути превращения, определяемые обратимостью достаточно большого числа стадий, обуславливают зависимость параметров.

⁶⁾ Как известно, эта процедура может сопровождаться значительной ошибкой.

Назовем и вторую причину появления зависимых параметров. Пусть механизм сложной реакции включает несколько реакций с однотипным кинетическим законом, например с участием одного и того же газообразного вещества, либо реакций, где газообразные вещества вовсе не реагируют. Веса такого рода реакций имеют одинаковый вид. В концентрационном полиноме знаменателя тогда появляются подобные члены, в данном случае представляющие собой суммы различных произведений констант элементарных стадий, и в силу этого они не должны подчиняться обычной аррениусовской зависимости $k = k_0 \exp(-E/RT)$. Поясним это на простом примере, приведенном в [22]:



Соответствующее кинетическое уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} W &= k_1 k_2 k_3 [A] / (k_2 k_3 + k_1 [A] (k_2 + k_3)) = \\ &= k_1 [A] / (1 + k_1 [A] (k_2 + k_3) / (k_2 k_3)). \end{aligned}$$

Этот механизм содержит две однотипные реакции 2) и 3) с весами k_2 и k_3 соответственно. На основе изотермического эксперимента оказывается невозможным определить константы скорости этих реакций порознь. Из трех параметров приведенной простой модели мы в состоянии определить лишь два, причем один из них $k = (k_2 + k_3) / (k_2 k_3)$ не аррениусовский. Однако само существование неаррениусовских параметров может и не быть помехой для определения всех констант скоростей стадий по данным изотермического эксперимента. Важно лишь, чтобы число аррениусовских параметров в концентрационном полиноме знаменателя было не меньше числа определяемых параметров стадий и среди слагаемых знаменателя можно было бы выбрать базис весов каркасов.

Рассмотрим более сложный пример — каталитическую конверсию метана [18]: 1) $\text{CH}_4 + \text{Z} \rightleftharpoons \text{ZCH}_3 + \text{H}_2$; 2) $\text{H}_2\text{O} + \text{ZCH}_3 \rightleftharpoons \text{ZCH}_2\text{OH} + \text{H}_2$; 3) $\text{ZCH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{ZCO} + \text{H}_2$; 4) $\text{ZCO} \rightleftharpoons \text{Z} + \text{CO}$ с брутто-уравнением $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$. Так же как и ранее, здесь не учтена равновесная стадия $\text{Z} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZO} + \text{H}_2$, ведущая к «висячей» вершине ZO. Уравнение для стационарной скорости реакции, полученное ранее, представим в виде

$$\begin{aligned} W &= (k_1 k_2 k_3 k_4 [\text{CH}_4] [\text{H}_2\text{O}] - k_{-1} k_{-2} k_{-3} k_{-4} [\text{CO}] [\text{H}_2]^3) / \Sigma; \\ \Sigma &= K_1 [\text{H}_2\text{O}] + K_2 [\text{CH}_4] + K_3 [\text{H}_2] + K_4 [\text{CH}_4] [\text{H}_2\text{O}] + \\ &+ K_5 [\text{CO}] [\text{H}_2] + K_6 [\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}] + K_7 [\text{CH}_4] [\text{H}_2] + K_8 [\text{H}_2]^2 + \end{aligned}$$

$$+ K_9 [\text{CO}] [\text{H}_2]^2 + K_{10} [\text{CH}_4] [\text{H}_2]^2 + K_{11} [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}_2] [\text{CO}] + \\ + K_{12} [\text{CH}_4] [\text{H}_2\text{O}] [\text{O}_2] + K_{13} [\text{H}_2]^2,$$

где

$$K_1 = k_2 k_3 k_4; K_2 = k_2 k_4 k_1; K_3 = k_3 k_4 k_{-1}; K_4 = k_1 k_2 (k_3 + k_4); \\ K_5 = k_3 k_{-4} k_{-1}; K_6 = k_2 k_3 k_{-4}; K_7 = k_4 k_1 k_{-2}; K_8 = k_4 k_{-1} k_{-2}; \\ K_9 = k_{-4} (k_{-2} k_{-3} + k_{-3} k_{-4} + k_{-1} k_{-2}); K_{10} = k_4 k_{-2} k_{-3}; \\ K_{11} = k_2 k_{-3} k_{-4}; K_{12} = k_1 k_2 k_{-3}; K_{13} = k_{-1} k_{-2} k_{-3}.$$

Если бы механизм не содержал однотипных реакций, концентрационный полином Σ имел бы $4^2 = 16$ членов, среди которых не было бы подобных. Коэффициенты при членах полинома были бы произведениями констант скоростей стадий и подчинялись бы аррениусовской зависимости. Однако в данном случае есть две однотипные прямые реакции (+3) и (+4), идущие без участия веществ в газовой фазе, и три однотипные обратные реакции (-1), (-2), (-3), идущие при участии газообразного водорода. Поэтому в полиноме Σ лишь 13 членов. Среди них два с коэффициентами, не удовлетворяющими аррениусовской зависимости. Из оставшихся 11 аррениусовских комплексов могут быть выделены 8 независимых комплексов (в соответствии с числом неизвестных параметров). Например, выбирая в качестве независимых $K_3, K_5, K_6, K_7, K_8, K_{10}, K_{11}, K_{12}$, остальные аррениусовские параметры можно представить в виде

$$K_1 = K_3 K_6 / K_5, K_2 = K_3 K_7 / K_8, K_{13} = K_8 K_{10} / K_7.$$

Неаррениусовские параметры можно определить по соотношениям:

$$K_9 = K_5 K_8 / K_1 + K_5 K_{11} / K_6 + K_{10} K_{11} / K_{12}, \\ K_4 = K_6 K_{12} / K_{11} + K_7 K_{12} / K_{10}.$$

Пусть

$$K^\pm = (K_3 K_5 K_6 K_7 K_8 K_{10} K_{11} K_{12})^{1/3} = k_1 k_2 k_3 k_4 k_{-1} k_{-2} k_{-3} k_{-4}, \\ K^+ = K_3 K_5 K_7 K_{12} / K^\pm = k_1 k_2 k_3 k_4, \\ K^- = K_5 K_8 K_{10} K_{11} / K^\pm = k_{-1} k_{-2} k_{-3} k_{-4}.$$

Тогда параметры стадий определяются по формулам:

$$k_1 = K^+ / K_1; k_2 = K^+ / K_2; K_{-4} = K^- / K_{13}; k_3 = K_6 / (k_2 k_{-4}); \\ k_{-3} = K_{12} / (k_1 k_2); k_{-2} = K_{10} / (k_1 k_3); k_4 = K_1 / (k_1 k_3); \\ k_{-1} = K_{13} / (k_{-2} k_{-3}).$$

Таким образом, здесь, несмотря на то, что механизм реакции сложнее, чем в предыдущем примере, и в кинетическом уравнении также есть аррениусовские параметры, тем не менее даже на основании изотермического эксперимента удастся определить все константы скоростей стадий. Причина этого в том, что есть достаточное число аррениусовских параметров. Подобного рода анализ в конечном итоге должен дать ответ на вопрос: сколько параметров полинома зависимых, какие из них аррениусовские и сколько констант скоростей стадий может быть определено на основе изотермического эксперимента.

§ 3. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ НА СТАЦИОНАРНУЮ СКОРОСТЬ *n*-СТАДИЙНОЙ ОДНОМАРШРУТНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ (линейный механизм)

Влияние параметров реакции на ее стационарную скорость исследовалось в ряде работ. В последнее время эти вопросы детально рассматривались С. Л. Киперманом с соавторами [1—3]. Однако результаты такого рода анализа не ставились в соответствие с детальным механизмом, и тем более не ставилась задача дать полную совокупность кинетических характеристик того или иного класса реакций. Именно такого рода исследование будет проведено нами. В качестве объекта возьмем вначале «простейшую» из сложных каталитических реакций — одномаршрутную с механизмом, линейным относительно промежуточных веществ. Будем исследовать влияние параметров реакции — температуры, парциальных давлений реагентов, общего давления реакционной смеси на ее стационарную скорость.

3.1. Зависимость скорости реакции от температуры

Сложные температурные зависимости скоростей химических реакций, обнаруженные в реакции окисления пропана [26], довольно часто наблюдаются в гомогенных реакциях [27—29]. В гетерогенных каталитических реакциях также наблюдаются аналогичные зависимости [30—34]. В частности, в реакции окисления СО на редкоземельном катализаторе температурная зависимость стационарной скорости реакции имеет ярко выраженный максимум в достаточно узком температурном интервале (не более 100°C). Аналогич-

ные зависимости наблюдались в реакциях изотопного обмена кислорода на этих же катализаторах.

Для стационарной кинетической реакции, стадии которой линейны относительно промежуточных веществ, уравнение скорости реакции по q -му маршруту (W_q) имеет вид

$$W_q(c, T) = F_1(c, T)/F_2(c, T), \quad (3.26)$$

где c — вектор концентраций наблюдаемых веществ; T — температура; $F_1(c, T)$, $F_2(c, T)$ — алгебраические суммы произведений констант скоростей реакций на концентрационные функции. Константы скоростей реакции подчиняются аррениусовской зависимости $k_i(T) = k_{i,0} \exp(-E_i/RT)$.

Для оценки числа экстремумов функции $W(c, T)$ воспользуемся алгоритмом, предложенным в работах [35, 36], применительно к задаче теоретической оптимизации.

Обозначив $x = \exp(-1/RT)$, можно записать (3.26) следующим образом:

$$W(x) = g_1(x)/g_2(x),$$

где $g_1(x)$ и $g_2(x)$ — полиномы со степенями, образованными суммами энергий активаций, и с коэффициентами, составленными из c и $k_{i,0}$: $g_1 = \sum_i a_i x^{\alpha_i}$; $g_2 = \sum_j b_j x^{\beta_j}$.

Проанализируем вначале упрощенную форму записи кинетического уравнения сложной реакции с одномолекулярным линейным механизмом. Это выражение может быть представлено в виде

$$W = W_+(x) - W_-(x), \quad W_+(x) = ax^{E^+}/\Sigma, \quad W_-(x) = bx^{E^-}/\Sigma$$

$$\Sigma = \sum_{i=1}^n q_i^+ x^{E_i^+} + \sum_{i=1}^n q_i^- x^{E_i^-} + \sum_{i=1}^{n(n-2)} q_i^\pm x^{E_i^\pm}. \quad (3.27)$$

Коэффициенты a , b , q_i^+ , q_i^- , $q_i^\pm$ при различных степенях переменной составлены из произведений предэкспоненциальных множителей и парциальных давлений реагентов; показатели степеней E_i^+ , E_i^- , $E_i^\pm$ составлены из суммы энергий активации и соответствуют прямым, обратным и смешанным каркасам:

$$E^+ = \sum_{i=1}^n E_i, \quad E^- = \sum_{i=1}^n E_{-i},$$

$$a, b, q_i^+, q_i^-, q_i^\pm \geq 0,$$

$$E_n^+ \geq E_{n-1}^+ \geq \dots \geq E_1^+ \geq 0, \quad (3.28)$$

$$E_n^- \geq E_{n-1}^- \geq \dots \geq E_1^- \geq 0,$$

$$E_{n(n-2)}^{\pm} \geq E_{n(n-2)-1}^{\pm} \geq \dots \geq E_1^{\pm} \geq 0.$$

Заметим, что $E_i^+, E_i^-, E_i^{\pm}$ представляют собой суммы из $(n-1)$ слагаемых, соответствующих энергиям активации прямых и обратных реакций стадий данного механизма. Это означает, что выражение, например, для $W_-(x)$ при $x \geq 0$ пропорционально дробно-рациональной функции

$$W_-(x) \sim x^m / (qx^p + \dots + 1), \quad m, q > 0, p > 1,$$

где, согласно (3.28), знаменатель является полиномом с положительными коэффициентами. Представление для $W_-(x)$ здесь имеет место, так как в силу одномаршрутности и структуры знаменателя выражения для скорости E^+, E^- больше минимального показателя степени в знаменателе. Поскольку $E^+ > E_1^+, E^- > E_1^-, i = 1, 2, \dots, n$, можно записать:

$$E^+, E^- > \min \{E_i^{\pm}, i = 1, 2, \dots, n(n-2)\}.$$

Аналогично для $W_+(x)$ имеет место соотношение $W_+(x) \sim x^n / (qx^p + \dots + 1), n, q > 0, p > 1$.

Качественный характер поведения $W_+(x), W_-(x)$ определяется соотношением параметров m, n, p . Зависимости $W_+(x), W_-(x)$ либо монотонны, либо имеют единственный максимум. Ниже мы рассмотрим различные конкретные случаи, характеризующие экзо- и эндотермические реакции. Очевидно, что температурная зависимость $W(T)$ аналогична виду $W(x)$ в силу монотонности связи между T и x . Оценка числа экстремумов $W(T)$ может оказаться завышенной при исследовании функции $W(x), x \in (0, +\infty)$. Однако в соответствующей области параметров она может быть и точной, т. е. все особенности функции $W(x)$ на интервале $(0, +\infty)$ могут проявиться и при $x \in (0, 1)$.

Реакция экзотермическая. В этом случае $E^- > E^+$. Если сравнить $W_+(x)$ и $W_-(x)$, то $m > n$. Значит, при достаточно малых x значение $W_-(x)$ является малой величиной более высокого порядка малости, чем $W_+(x)$, поэтому найдется такое $\varepsilon > 0$, что для всех $x \in (0, \varepsilon)$ $W(x) > 0$. Из тех же соображений для области достаточно больших значений x имеем: найдется такое x^* , что для всех $x \in (x^*, +\infty)$ $W(x) < 0$.

Таким образом, получаем естественный вывод, что скорость экзотермической реакции положительна в области малых температур и может принимать отрицательные значения при достаточно высоких температурах. Когда здесь и далее говорится об отрицательных значениях скорости ре-

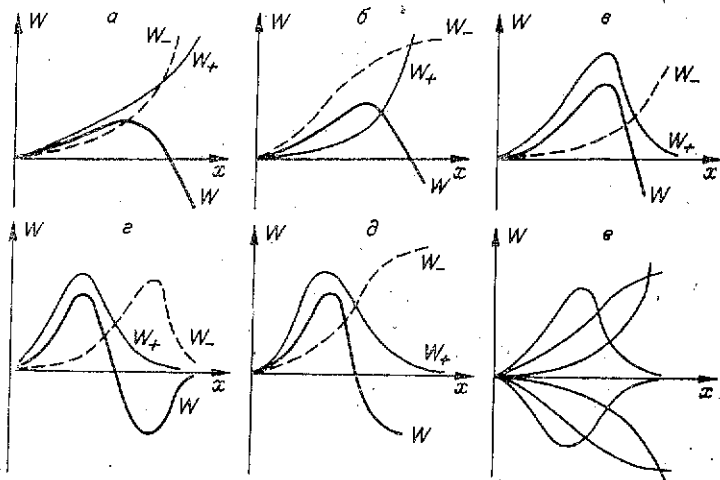


Рис. 3.1. Качественный характер температурных зависимостей скорости реакции.

a — *d* — экзотермической; *e* — с нулевым тепловым эффектом (различные случаи). *a* — $n > p$; *b* — $n = p$; *e* — $n < p$.

акции, это означает, что стационарная реакция переходит «по ту сторону равновесия» и реакция начинает идти в противоположную сторону. На рис. 3.1—3.2 сплошной жирной линией показаны зависимости скорости реакции W от параметров, сплошной тонкой линией обозначены W_+ , пунктирной — W_- .

Оценим теперь качественный характер поведения скорости реакции в области средних значений T , или, что то же, x . Выделим случай «сильной» экзотермичности:

$$E^- > \max \{E_i^-, i = 1, 2, \dots, n(n-2)\}. \quad (3.29)$$

Требование (3.29) выполняется, например, в случае, когда $E_{-1} > E_{+i}$, $i, j = 1, 2, \dots, n$, т. е. все энергии активации прямых реакций меньше всех энергий активации обратных реакций n -стадийного одномаршрутного механизма. Очевидно, что неравенство (3.29) автоматически выполняется, когда все стадии — экзотермические. Условие (3.29) означает, что в выражении для $W_-(x)$ $m > p$, т. е. $W_-(x)$ является монотонно возрастающей функцией. При этом $W_+(x)$ может либо монотонно неограниченно расти ($m > p$), либо проходить через максимум. Во всех этих случаях $W(x) = W_+(x) - W_-(x)$ проходит через единственный максимум. Качественный характер кривых показан на рис. 3.1, *a*, *b*, *e*. Значит, и зависимость $W(T)$ характеризуется единственным

максимумом — при изменении T от 0 до $+\infty$ скорость реакции растет от нуля, может достигать максимума, а затем монотонно падать, переходя в область отрицательных значений. Этими зависимостями в данном случае исчерпываются все особенности поведения $W(T)$.

Обратим особое внимание на тот случай, когда неравенство (3.29) может нарушаться, т. е. $m < p$. Назовем его случаем экзотермической реакции со «скрытой» эндотермичностью. Неравенство (3.29) нарушается, когда в сложной реакции присутствуют отдельные эндотермические стадии. Важно, чтобы пашлась совокупность прямых и обратных стадий, которая бы составила каркас, обладающий свойством $E_{n(n-2)}^+ > E^-$. Для такого случая уже обе функции $W_+(x)$ и $W_-(x)$ могут иметь максимум, причем в силу $n < m < p$ максимум $W_+(x)$ предшествует максимуму $W_-(x)$ (см. рис. 3.1). Поэтому для экзотермической реакции со скрытой эндотермичностью скорость реакции $W(T)$ может иметь два экстремума. Второй экстремум $W(T)$ в области отрицательных значений скорости реакции обусловлен «скрытой» эндотермичностью. Качественный характер $W(x)$ при $n < m = p$ представлен на рис. 3.1, δ . В этом случае $W(T)$ в области высоких температур может принимать отрицательные значения, асимптотически приближаясь к конечному пределу.

Выделим вырожденный случай нулевых тепловых эффектов, когда $E^+ = E^-$ ($m = n$). Тогда скорость реакции пропорциональна $W_+(x)$ либо $W_-(x)$. Например, выражение для $W(x)$ можно представить в виде $W(x) = \alpha W_+(x)$. В зависимости от знака α и соотношения n и p качественный характер соответствующих функций показан на рис. 3.1, ϵ . Как и в предыдущих случаях, зависимость $W(T)$ здесь характеризуется не более чем одним экстремумом. Верхняя часть рисунка отвечает $\alpha > 0$, нижняя — $\alpha < 0$. Скорость реакции может в данном случае принимать отрицательные значения даже и при малых значениях температуры ($\alpha < 0$), оставаться положительной ($\alpha > 0$), либо иметь единственный максимум ($\alpha > 0$) или минимум ($\alpha < 0$).

Реакция эндотермическая $E^+ > E^-$, т. е. в выражениях W_+ , W_- $n > m$. Характер зависимостей $W_+(x)$, $W_-(x)$, $W(x)$ с точностью до знака идентичен зависимостям, исследованным в случае экзотермической реакции. Например, неравенства, соответствующие малым и большим значениям x , приобретают вид:

$$\text{для всех } x \in (0, \varepsilon) \quad W(x) < 0; \quad (3.30)$$

найдется $x^* > 0$ такое, что

$$\text{для всех } x \in (x^*, +\infty) \quad W(x) > 0. \quad (3.31)$$

Случай «сильной» эндотермичности определяется выполнением неравенства

$$E^+ > \max_i \{E_i^+, i = 1, 2, 3, \dots, n(n-2)\}, \quad (3.32)$$

которое обеспечивает монотонность $W_+(x)$. «Сильная» эндотермичность, очевидно, включает в себя тот случай, когда все стадии эндотермические. Качественный характер кривых $W_+(x)$, $W_-(x)$, $W(x)$ при различных соотношениях m , n и p представлен на рис. 3.2, а, б, в ($n > p$ — «сильная» эндотермичность) и рис. 3.2, г, д ($n < p$ — эндотермичность со «скрытой» экзотермичностью). Появление «скрытой» экзотермичности в сложных эндотермических реакциях отражает наличие отдельных экзотермических стадий, прежде всего стадий адсорбции.

Рассмотрим, наконец, случай необратимой реакции. Если хотя бы одна из констант $k_{-i} = 0$, то скорость односторонней реакции $W = W_+$. Согласно выражению для $W_+(x)$, при различных соотношениях энергий активации реакций и в зависимости от распределения их величин по стадиям скорость реакции в прямом направлении W при росте T может либо монотонно расти, либо проходить через максимум, асимптотически приближаясь к нулевому зна-

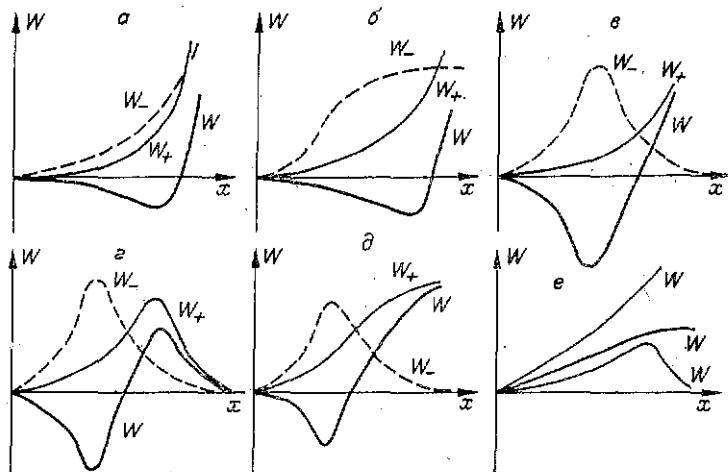


Рис. 3.2. Качественный характер температурных зависимостей скорости реакций.

а — д — эндотермической; е — необратимой.

чению (рис. 3.2, *е*). Во втором случае необходимо, чтобы выполнялось неравенство

$$E^+ < \max_i \{E_i^\pm, i = 1, 2, \dots, n(n-2)\}. \quad (3.33)$$

Это условие означает, что среди каркасов графа реакции имеется такой, «энергетический вес» которого (сумма энергий активации, соответствующих входящим в данный каркас дугам) превышает сумму энергий активации всех прямых стадий E^+ . Легко показать, что, если все стадии сложной одномаршрутной реакции необратимы, скорость реакции $W(T)$ монотонно возрастает с температурой.

Таким образом, проведен полный анализ температурных зависимостей скорости n -стадийной одномаршрутной каталитической реакции с механизмом, линейным относительно промежуточных веществ. Этот анализ, проведенный на основе предложенной нами формы записи кинетического уравнения, показал, что в области протекания реакции в прямом направлении возможны лишь три вида зависимостей: 1) монотонная — для эндотермической реакции; 2) зависимость с экстремумом (максимумом), вызванным обратимостью реакции, — для экзотермической реакции; 3) зависимость с экстремумом, вызванной «скрытой» экзотермичностью, — для эндотермической реакции.

Уже упоминались аномальные температурные зависимости скорости каталитических реакций, найденные в ряде экспериментов [30—34]. Тем не менее нам не известны работы, в которых был бы выделен последний эффект, следующий из общего анализа. Примеры см. в нашей работе [37].

3.2. Зависимость скорости реакции от парциальных давлений реагентов

Для того чтобы проанализировать эти зависимости, выражение для скорости n -стадийной одномаршрутной каталитической реакции удобно записать в виде [38]

$$W(p) = \left(K_+ \prod_{j=1}^n \prod_{i=1}^M \vec{p}_i^{m_{ij}} - K_- \prod_{j=1}^n \prod_{i=1}^N \overset{\leftarrow}{p}_i^{n_{ij}} \right) / \Sigma, \quad (3.34)$$

где

$$\Sigma = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n K_{ij} \prod_{s=j+1}^{i-1} \prod_{k=1}^M \vec{p}_k^{m_{ks}} \prod_{s=1}^{j-1} \prod_{k=1}^N \overset{\leftarrow}{p}_k^{n_{ks}}.$$

Вектор $p = (\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_M, \overset{\leftarrow}{p}_1, \overset{\leftarrow}{p}_2, \dots, \overset{\leftarrow}{p}_N)$ составлен из парциальных давлений исходных веществ $\vec{p}_i$ и продуктов

реакции p_i ; m_{ij} , n_{ij} — стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов реакции; K_+ , K_- — произведения констант скоростей всех прямых и обратных реакций соответственно. Коэффициенты K_{ij} отвечают произведениям констант скоростей реакции, содержащимся в весах прямых, обратных и смешанных каркасов графа реакции. Знаменатель в выражении (3.34) представляет собой полином относительно координат вектора $\vec{p}$ с положительными коэффициентами K_{ij} . В силу структуры кинетического уравнения (3.34) старший показатель степени знаменателя Σ по каждому в отдельности из переменных $\vec{p}_i$, $\vec{p}_j$, как правило, в точности равен показателю его степени в числителе (3.34), т. е. качественный характер скорости реакции $W(\vec{p}_i)$ как функции одного $\vec{p}_i$ (при фиксированных других парциальных давлениях и температуре) аналогичен зависимости вида

$$(x^q - a_0)/(x^2 + qx^{q-1} + \dots + aq). \quad (3.35)$$

Значит, имеют место неравенства

$$dW/d\vec{p}_i > 0, \quad dW/d\vec{p}_j < 0. \quad (3.36)$$

Величина $W(\vec{p})$ по каждому из переменных монотонно меняется с асимптотическим выходом на постоянную. При этом

$$\lim_{\vec{p}_i \rightarrow \infty} W(\vec{p}) = \vec{W}_i > 0, \quad \lim_{\vec{p}_j \rightarrow \infty} W(\vec{p}) = \vec{W}_j < 0. \quad (3.37)$$

При изменении двух парциальных давлений реагентов $\vec{p}_i$, $\vec{p}_j$ в пределах заданной их суммы $\vec{p}_i + \vec{p}_j = \text{const}$ скорость реакции проходит через максимум, в аналогичной ситуации для продуктов реакции $\vec{W}$ проходит через минимум. При пропорциональном росте $\vec{p}_i$, $\vec{p}_j$ скорость неограниченно возрастает и неограниченно падает при аналогичном изменении $\vec{p}_i$, $\vec{p}_j$. Представление (3.35) и полученные на его основе неравенства (3.36), (3.37) соответствуют большинству реальных ситуаций. Особый, по-видимому, редкий случай представляют лишь те детальные механизмы, в каждой стадии которых участвует одно и то же газообразное вещество (например, механизм некоторых каталитических реакций гидрирования). В этом случае представление для ско-

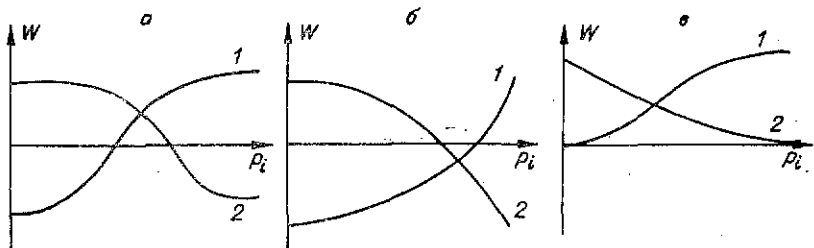


Рис. 3.3. Зависимость скорости реакции от парциального давления реагентов (кривые 1) и продуктов (кривые 2).

а — W отвечает (3.46); б — W отвечает (3.49); в — $W = W_+$.

рости реакции, аналогичное (3.35), имеет вид

$$W = (x^{q+1} - a_0)/(x^q + a_1 x^{q-1} + \dots + a_q), \quad (3.38)$$

т. е. выводы о монотонности W остаются в силе, однако выражение (3.38) не обеспечивает асимптотического выхода на постоянную.

Таким образом, скорость n -стадийной одномаршрутной каталитической реакции характеризуется простыми монотонными зависимостями от парциальных давлений реагентов и продуктов реакции и не может демонстрировать экстремумы и тем более «автокаталитическое» поведение, для которого характерно $dW/d\vec{p}_i < 0$ и $dW/d\vec{p}_j > 0$. Типичные зависимости $W(p)$ представлены на рис. 3.3, а, б. Если есть хотя бы одна необратимая стадия, то $W = W_+$, поэтому скорость реакции всегда положительна, монотонно растет по $\vec{p}_i$ или падает до нуля по $\vec{p}_j$ (рис. 3.3, в).

3.3. Зависимость скорости реакции от общего давления реакционной смеси

Парциальные давления реагентов представляются $\vec{p}_i = \alpha_i P$, $\vec{p}_j = \beta_j P$.

Пусть температура и состав реакционной смеси фиксированы. Переменная P — общее давление. Занишем выражение для скорости реакции в виде

$$W = W_+ - W_-, \quad W_+ \sim P^m/\Sigma, \quad W_- \sim P^n/\Sigma, \\ \Sigma = P^s + \beta_1 P^{s-1} + \dots + \beta_s, \quad (3.39)$$

где m, n — суммарные степени концентрационных мономов, соответствующих числителю выражения (3.34). Как правило, в детальном механизме реакции присутствуют стадии,

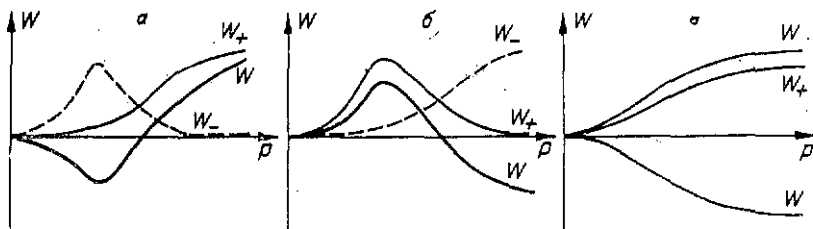


Рис. 3.4. Зависимость скорости реакции от общего давления реакционной смеси.

а — реакция с уменьшением объема; б — реакция с увеличением объема; в — без изменения объема.

в которых не участвуют газообразные вещества. Это, например, стадии десорбции, стадии превращения промежуточных веществ типа $AZ \rightleftharpoons BZ$ и т. д. Именно эти стадии порождают слагаемое β_s , не содержащее концентрационных членов. Следовательно, в этом слагаемом не будет и общего давления P . При этом в подавляющем большинстве случаев $s = t$ либо $s = n$. Для реакции с уменьшением объема $s > t$, для реакции с увеличением объема $n < t$. В реакции, где объем не меняется, $s = t = n$.

Рассмотрим соответствующие случаи.

Реакция с уменьшением объема. Анализ зависимости $W(P)$ на основе представления (3.39) легко провести аналогично исследованию зависимости скорости реакции от температуры и парциальных давлений реагентов. Типичная зависимость $W(P)$ показана на рис. 3.4, а. Для необратимой реакции скорость $W(P) = W_+(P)$ монотонна по P .

Реакция с увеличением объема. Типичная зависимость $W(P)$ представлена на рис. 3.4, б. Для необратимой реакции скорость реакции $W(P)$ будет проходить через максимум, падая до нуля. Следует сказать, что в последнее время эффекты такого рода выделены и обсуждены Кольцовым и Киперманом в работе [25]. Исключение может составить лишь упоминавшийся выше случай, когда газообразное вещество участвует во всех стадиях детального механизма. Тогда $s > t$.

Реакция без изменения объема. Поскольку в этом случае $s = t = n$, можно представить $W(P) = \beta W_+(P)$. Поэтому $W(P)$ монотонна по P , имеет знак коэффициента β и асимптотически приближается к $\beta W_+(+\infty)$. Типичные зависимости $W(P)$ представлены на рис. 3.4, в. Для необратимой реакции $\beta = 1$.

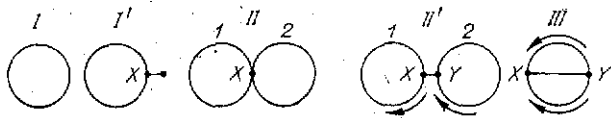
Что же нового внесла «сложность» (n -стадийность) в кинетические характеристики исследованного нами «простейшего» случая — одномаршрутного цикла, линейного относительно промежуточных веществ? Чем они разнятся от аналогичных кинетических характеристик элементарных реакций?

Для сложной эндотермической реакции температурные зависимости аналогичны таковым же для простой обратимой эндотермической стадии, — монотонная зависимость от температуры, но возможно также появление нового свойства — экстремума (не более одного), обусловленного «скрытой» экзотермичностью. Воздействие парциальных давлений реагентов аналогично их влиянию на скорость элементарной реакции с той лишь разницей, что в большинстве случаев здесь существует асимптотический предел скорости. Последний обуславливается наличием в детальном механизме стадий, в которых не участвуют вещества в газовой фазе.

Таким образом, проведена классификация типовых параметрических зависимостей скорости n -стадийной одномаршрутной каталитической реакции с механизмом, линейным относительно промежуточных веществ.

§ 4. СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДВУХМАРШРУТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В § 1 нами получена приведенная форма стационарного кинетического уравнения сложной реакции с одномаршрутным линейным n -стадийным механизмом. Наряду с этим простым циклом среди линейных механизмов важными и распространенными структурными единицами также являются цикл с «висячей» вершиной, два цикла с общей вершиной, два цикла, соединенные стадией, два цикла с общей стадией. Перечисленные механизмы схематически показаны ниже:



Для структуры I выражение стационарной скорости удается представить, как показано, в виде

$$W = \left(\prod_{i=1}^n b_i^+ - \prod_{i=1}^n b_i^- \right) / \Sigma = W_{\Pi} / \Sigma, \quad (3.40)$$

где W_{Π} — циклическая характеристика данной реакции, определяющаяся как разность произведений прямых и обратных весов стадий, остальные обозначения приведены ранее.

Существенно, что циклическая характеристика представляет собой кинетическое уравнение брутто-реакции⁷⁾, как если бы она была простой стадией и состояла из элементарных реакций (прямой и обратной). Форма (3.40) позволила значительно упростить процедуру записи стационарного кинетического уравнения для структуры I и дала возможность детального анализа структуры кинетического уравнения. Обобщим подходы, связанные с применением формы (3.40) на более сложные случаи. Для цикла с «висячей» вершиной (структура I) выражение стационарной скорости аналогично (3.40) с той лишь разницей, что веса дуг графа реакции, выходящие из вершины X, должны быть поделены на величину $(1 + K_X)$, где K_X — отношение весов прямой и обратной стадий, ведущей к «висячей» вершине.

Среди многомаршрутных механизмов широко распространенными являются механизмы типа II и III. Как будет показано, структурные особенности этих схем существенно различны. Для структуры II выражения стационарных скоростей по маршрутам могут быть представлены следующим образом:

$$W^{(1)} = W_{\Pi}^{(1)} K_X^{(2)} / \Sigma, \quad W^{(2)} = W_{\Pi}^{(2)} K_X^{(1)} / \Sigma,$$

где $W_{\Pi}^{(1,2)}$ — индивидуальные характеристики первого и второго циклов, определяемые аналогично W_{Π} в (3.40); $K_X^{(1,2)}$ — суммы весов каркасов общей вершины X в соответствующих циклах. Действительно, например, скорость по первому маршруту согласно формуле, данной в работе [41], можно записать в виде

$$W^{(1)} = \left(b_{j,1} \sum_{k=1}^{n_1} \tilde{B}_{k,j}^{(1)} - b_{j,1}^- \sum_{k=1}^{n_1} \tilde{B}_{k,j+1}^{(1)} \right) / \Sigma, \quad (3.41)$$

⁷⁾ Имеется в виду «естественная» брутто-реакция, полученная сложением стадий механизма, умноженных на единичные стехиометрические числа. О «естественном» брутто-уравнении см. § 2 этой главы.

где $b_{j,1}^{\pm}$ — веса соответственно прямой и обратной реакций j -й стадии первого цикла; n_1 — число стадий первого цикла; $\tilde{B}_{k,j}^{(1)}$ — вес k -го каркаса j -й вершины первого цикла; $\tilde{B}_{k,j+1}^{(1)}$ — вес k -го каркаса $(j+1)$ -й вершины первого цикла; Σ — сумма всех весов каркаса графа реакции. Так $\tilde{B}_{k,j}^{(1)}$ образуется произведением веса k -го каркаса j -й вершины в первом цикле на сумму весов каркасов вершины X во втором цикле, т. е. аналогично показанному ранее для единственного цикла:

$$\tilde{B}_{k,j}^{(1)} = K_X^{(2)} \prod_{i=k+1}^{j-1} b_{i,1}^+ \prod_{i=1}^{k-1} b_{i,1}^-, \quad k, j = 1, 2, \dots, n_1,$$

где

$$K_X^{(2)} = \sum_{k=1}^{n_2} B_{k,x}^{(2)} = \sum_{k=1}^{n_2} \prod_{i=k+1}^{x-1} b_{i,2}^+ \prod_{i=x}^{k-1} b_{i,2}^-.$$

Здесь $B_k^{(2)}$ — вес k -го каркаса вершины X во втором цикле; $b_{i,2}^{\pm}$ — веса соответственно прямой и обратной реакций i -й стадии второго цикла; x — номер вершины X во втором цикле; n_2 — число стадий во втором цикле. Таким образом, вес $\tilde{B}_{k,j}^{(1)}$ имеют одинаковый множитель $K_X^{(2)}$, поэтому, используя свойства цикличности произведений (3.11), выражение (3.41) можно записать аналогично показанному ранее для единственного цикла:

$$W^{(1)} = \left(\prod_{j=1}^{n_1} b_{j,1}^+ - \prod_{j=1}^{n_1} b_{j,1}^- \right) K_X^{(2)} / \Sigma = W_{\pi}^{(1)} K_X^{(2)} / \Sigma. \quad (3.42)$$

Здесь, как и ранее, $W_{\pi}^{(1)}$ — циклическая характеристика первого цикла, знаменатель Σ образуется суммой всех весов каркасов графа реакции

$$\Sigma = \sum_{k=1}^{n_1} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq x}}^{n_1} \tilde{B}_{k,j}^{(1)} + \sum_{k=1}^{n_2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq x}}^{n_2} \tilde{B}_{k,j}^{(2)} + \sum_{k=1} B_{k,x}^{(1)} \sum_{k=1} B_{k,x}^{(2)}, \quad (3.43)$$

где суммарные веса k -го каркаса j -й вершины второго цикла $\tilde{B}_{k,j}^{(2)}$ имеют вид, аналогичный $\tilde{B}_{k,j}^{(1)}$. Число слагаемых в (3.43), т. е. число всех каркасов N_{Σ} , равно $n_1(n_1-1)n_2 + n_2(n_2-1)n_1 + n_1n_2$. Значит,

$$N_{\Sigma} = n_1n_2(n_1 + n_2 - 1). \quad (3.44)$$

Из (3.42) видно, что структура выражения стационарной скорости аналогична (3.40). Отличие состоит лишь в про-

явлении положительного сомножителя $K_X^{(2)}$, образованного суммой различных произведений весов второго цикла. Выражение кинетического уравнения для структуры II' аналогично (3.42) с тем лишь отличием, что выражения для $K_X^{(1)}, K_X^{(2)}$ заменяются соответственно на $K_X^{(1)}b_{XY}^+, K_Y^{(2)}b_{XY}^-$, где $K_X^{(1)}, K_Y^{(2)}$ — соответственно суммы весов каркасов вершин X, Y в своих циклах, $b_{XY}^\pm$ — веса прямой и обратной реакций стадии $X \rightleftharpoons Y$, соединяющей циклы. Число каркасов N_x имеет тот же вид, что и (3.44). Вид $W_\Pi^{(1,2)}$, например (3.42), остается также неизменным. Указанным способом меняются лишь $K_X^{(1,2)}$, т. е.

$$W^{(1)} = W_\Pi^{(1)} K_Y^{(2)} b_{XY}^- / \Sigma, W^{(2)} = W_\Pi^{(2)} K_X^{(1)} b_{XY}^+ / \Sigma.$$

Для двух циклов с общей стадией $X \rightleftharpoons Y$ (структура III) имеет место:

$$W^{(1)} = (W_\Pi^{(1)} K_2 + W^*) / \Sigma, W^{(2)} = (W_\Pi^{(2)} K_1 - W^*) / \Sigma, \quad (3.45)$$

где K_1, K_2 — сумма весов каркасов вершин X, Y соответствующего цикла, деленная на вес общей реакции (прямой или обратной). Величина W^* представляется выражением

$$W^* = \prod_{i=2}^{n_1} b_{i,1}^+ \prod_{i=2}^{n_2} b_{i,2}^- - \prod_{i=2}^{n_1} b_{i,1}^- \prod_{i=2}^{n_2} b_{i,2}^+.$$

Здесь $b_{i,1}^\pm, b_{i,2}^\pm$ — веса стадий соответствующих циклов; n_1, n_2 — числа стадий в каждом из циклов; в обоих циклах общая стадия имеет номер 1. Для вывода структурной формулы (3.45) стационарной скорости реакции в данном случае удобно все каркасы графа реакции разделить на два класса: 1) каркасы, получаемые удалением из графа реакции двух стадий, одна из которых является для циклов общей; 2) каркасы, получаемые удалением двух стадий, принадлежащих разным циклам. Во множестве X_0 номеров всех каркасов графа реакции согласно указанным классам выделим подмножества X_1, X_2 номеров каркасов соответственно первого и второго классов, т. е. $X_0 = X_1 \cup X_2$, тогда аналогично (3.41)

$$W^{(1)} = \left(b_{j,1}^+ \left(\sum_{k \in X_1} B_{k,j}^{(1)} + \sum_{k \in X_2} B_{k,j}^{(1)} \right) - b_{j,1}^- \left(\sum_{k \in X_1} B_{k,j+1}^{(1)} + \sum_{k \in X_2} B_{k,j+1}^{(1)} \right) \right) / \Sigma,$$

где $B_{k,j}^{(1)}$ — вес k -го каркаса j -й вершины первого цикла.

Выражение для $W^{(1)}$ может быть переписано:

$$W^{(1)} = \left(b_{j,1}^+ \sum_{k \in X_1} B_{k,j}^{(1)} - b_{j,1}^- \sum_{k \in X_1} B_{k,j+1}^{(1)} + \right. \\ \left. + b_{j,1}^+ \sum_{k \in X_2} B_{k,j}^{(1)} - b_{j,1}^- \sum_{k \in X_2} B_{k,j+1}^{(1)} \right) \sum. \quad (3.46)$$

Явный вид $B_{k,j}^{(1)}$, $k \in X_1$, совершенно аналогичен выражению веса каркаса единичного цикла, образованного удалением из графа реакции, принадлежащей обоим циклам. Легко видеть, что первая разность в числителе выражения (3.46) дает W^* . $B_{k,j}^{(1)}$, $k \in X_2$ образуются произведением веса каркаса k -й вершины первого цикла на вес каркаса вершин X , Y во втором цикле, деленный на вес реакций (прямой и обратной) общей стадии. Как и раньше, можно показать, что вторая разность в числителе выражения (3.46) дает в (3.45) слагаемое $W_{II}^{(1)} K_2$. Общее число каркасов в данном случае вычисляется согласно формуле $N_2 = (n_1 n_2 - 1)(n_1 + n_2 - 2)$.

Сравним выражения (3.42) и (3.45). Случаю (3.42) соответствует известный термин «кинетическое сопряжение». Здесь эффект присоединения дополнительного цикла не может сказаться в изменении направления ее протекания, скорость реакции может измениться лишь количественно. Второй случай (3.45) соответствует «термодинамическому сопряжению», когда в силу появления сопряженного потока, отраженного членом W^* , возникает возможность изменить и величину скорости, и ее знак, т. е. направление реакции. (Интересно отметить, что термодинамическое сопряжение в чистом виде невозможно, поскольку всегда присутствуют члены $W_{II}^{(1)} K_2$, $W_{II}^{(2)} K_1$, отражающие протекание реакции по «собственному» циклу.) Для этого случая соотношение между скоростями по маршруту в прямом и обратном направлениях не может быть представлено в традиционном виде

$$W^+(\vec{c})/W^-(\vec{c}) = K_p(T) f^+(\vec{c})/f^-(\vec{c}),$$

где $K_p(T)$ — константа равновесия брутто-уравнения маршрута; $\vec{c}$ и $\vec{c}$ — наборы концентраций исходных веществ и продуктов.

Если обоим маршрутам структур II и III соответствует одно брутто-уравнение (имеется в виду «естественное» брутто-уравнение), то общая скорость изменения концентрации

вещества представится для механизма II:

$$W_{\text{общ}} = (W_{\Pi}^{(1)} K_X^{(2)} + W_{\Pi}^{(2)} K_X^{(1)}) / \Sigma = \\ = \left\{ \prod_i b_i^{+(1)} \left[1 - \left(\prod_i b_i^{-(1)} \right) / \prod_i b_i^{+(1)} \right] K_X^{(2)} + \right. \\ \left. + \prod_i b_i^{+(2)} \left[1 - \left(\prod_i b_i^{-(2)} \right) / \prod_i b_i^{+(2)} \right] K_X^{(1)} \right\} / \Sigma,$$

где

$$\prod b_i^{+(1)} = \prod_i k_i^{+(1)} f^{+(1)}(\vec{c}); \quad \prod b_i^{+(2)} = \prod_i k_i^{+(2)} f^{+(2)}(\vec{c}).$$

Поскольку «естественные» брутто-уравнения для циклов одинаковы

$$f^{+(1)}(\vec{c}) = f^{+(2)}(\vec{c}), \\ \left(\prod_i k_i^{+(1)} \right) / \prod_i k_i^{-(1)} = \left(\prod_i k_i^{+(2)} \right) / \prod_i k_i^{-(2)} = K_p(T) \text{ и} \\ \left(\prod_i b_i^{-(1)} \right) / \prod_i b_i^{+(1)} = \left(\prod_i b_i^{-(2)} \right) / \prod_i b_i^{+(2)} = \\ = \left(\left(\prod_i k_i^{-(1)} \right) / \prod_i k_i^{+(1)} \right) \left(f^{-(1)}(\vec{c}) / f^{+(1)}(\vec{c}) \right) = \\ = \left(\left(\prod_i k_i^{-(2)} \right) / \prod_i k_i^{+(2)} \right) \left(f^{-(2)}(\vec{c}) / f^{+(2)}(\vec{c}) \right) = \\ = K_p^{-1}(T) f^{+}(\vec{c}) / f^{-}(\vec{c}); \\ W_{\Pi}^{(1)} / W_{\Pi}^{(2)} = \left(\prod_i k_i^{+(1)} \right) / \prod_i k_i^{+(2)}.$$

Тогда

$$W_{\text{общ}} = \left\{ \left[1 - K_p^{-1}(T) \cdot f^{-}(\vec{c}) / f^{+}(\vec{c}) \right] \left(K_X^{(2)} \prod_i k_i^{+(1)} + \right. \right. \\ \left. \left. + K_X^{(1)} \prod_i k_i^{+(2)} \right) f^{+}(\vec{c}) \right\} / \Sigma.$$

Представление $W_{\text{общ}}$ для механизма III в предположении, что оба цикла имеют одинаковые брутто-уравнения, будет аналогичным.

Если брутто-реакции разные, то возникает понятие селективности: $\eta_i = W^{(i)} / W_{\text{общ}}$. Так, для механизма типа II:

$$\eta_1 = \left(1 + W_{\Pi}^{(2)} K_X^{(1)} / (W_{\Pi}^{(1)} K_X^{(2)}) \right)^{-1}; \quad \eta_2 = \\ = \left(1 + W_{\Pi}^{(1)} K_X^{(2)} / (W_{\Pi}^{(2)} K_X^{(1)}) \right)^{-1}.$$

Для механизма типа III:

$$\eta_1 = (W_{\text{II}}^{(1)} K_2 + W^*) / (W_{\text{II}}^{(1)} K_2 + W_{\text{II}}^{(2)} K_1);$$

$$\eta_2 = (W_{\text{II}}^{(2)} K_1 - W^*) / (W_{\text{II}}^{(1)} K_2 + W_{\text{II}}^{(2)} K_1).$$

Таким образом, для типичных многомаршрутных линейных механизмов общего вида II и III получены структурированные формы записи стационарных кинетических зависимостей (3.42) и (3.45) соответственно. Полученные результаты могут быть обобщены на случаи, когда в структуре I имеется несколько «висячих» стадий и/или цепочки «висячих» стадий, когда имеется несколько циклов типа II (незамкнутая цепочка циклов), когда в структурах II и III соответственно соединяющей или общей является цепочка стадий. Приведенные формы записи уравнений стационарной скорости сложной каталитической реакции могут быть использованы при анализе влияния параметров реакции на ее кинетические характеристики.

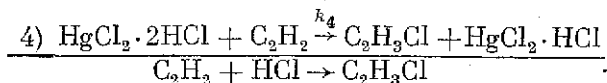
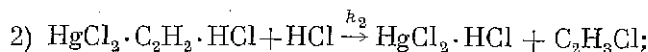
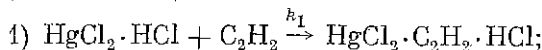
§ 5. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ МНОГОМАРШРУТНЫХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим сначала многомаршрутные каталитические реакции с линейными механизмами. Пусть стадии необратимы. Кинетическое уравнение в этом случае содержится в выражении общего вида

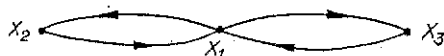
$$W = \left(\sum_{i=1}^P a_{q_i} x^{q_i} \right) \left/ \sum_{j=1}^N b_{p_j} x^{p_j} \right., \quad (3.47)$$

где P — число маршрутов.

Пример. Детальный механизм процесса синтеза винилхлорида имеет вид [39] (обратимость стадий 1 и 3 здесь не учтена):



Граф реакции имеет вид



где X_1, X_2, X_3 — соответственно $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$; $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{HCl}$; $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$.

Кинетическое уравнение реакции имеет вид

$$W = (k_1 k_2 k_4 [\text{HCl}] [\text{C}_2\text{H}_2]^2 + k_2 k_3 k_4 [\text{HCl}]^2 [\text{C}_2\text{H}_2]) / (k_1 k_4 [\text{C}_2\text{H}_2]^2 + k_2 k_4 [\text{HCl}] [\text{C}_2\text{H}_2] + k_2 k_3 [\text{HCl}]^2).$$

Оно соответствует уравнению общего вида

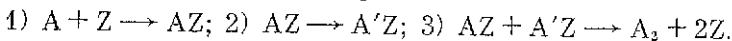
$$W = (x^m + ax^n) / (b_p x^p + b_q x^q + b_s x^s),$$

где $m > n > q, s$.

Нами показано [35], что здесь можно ожидать не более двух экстремумов. Очевидно, с ростом числа маршрутов сложной реакции должна расти и верхняя оценка числа экстремумов.

Для сложной реакции с нелинейным механизмом возможно получение нескольких экстремумов уже в случае одномаршрутной реакции, все стадии которой необратимы.

Пример. (Реакция димеризации)



Кинетическое уравнение имеет вид

$$W(T) = k_1 k_2 [A] (k_3 - k_2) / (k_3 (2k_2 + k_1 [A])).$$

В полиноме, построенном согласно ранее описанному алгоритму, система коэффициентов может иметь три переменны знака, а $W(T)$ — не более трех экстремумов.

Для механизма с реакциями, нелинейными относительно промежуточных веществ, в общем случае нельзя получить уравнение скорости реакции по q -му маршруту в явном виде $W_q(T)$. Поэтому здесь невозможно непосредственное применение алгоритма, описанного ранее в § 3.

Задача, конечно, упрощается, если можно показать единственность решения уравнений квазистационарности. Если, кроме того, концентрации всех промежуточных веществ $x_{i, \text{пр}}$ могут быть выражены в явном виде через концентрацию некоторого выбранного промежуточного вещества $x_{\text{пр}}^*$, то уравнение для скорости изменения концентраций наблюдаемых веществ может быть записано:

$$W = \sum_j \gamma_{n,j} w_j (c_n, x_{\text{пр}}^*),$$

где $w_j = w_j^+ - w_j^-$ — скорость j -й стадии; $\gamma_{n,j}$ — стехиометрический коэффициент n -го наблюдаемого вещества в j -й стадии; c_n — концентрация наблюдаемых веществ; $x_{\text{пр}}^*$ — концентрация выбранного промежуточного вещества.

Уравнение баланса промежуточных веществ примет вид $F(x_{\text{пр}}^*) = 1$.

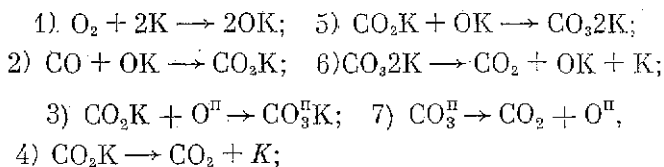
Оценка числа экстремумов $W(T)$ может быть сделана на основе соотношения

$$\frac{dW_n}{dT} = \frac{\partial W_{\text{пр}}}{\partial T} + \frac{\partial W_{\text{пр}}}{\partial x_{\text{пр}}^*} \cdot \frac{\partial x_{\text{пр}}^*}{\partial T}.$$

Если $\partial W_{\text{пр}}/\partial x_{\text{пр}}^*$ — знакпостоянна (для совокупности необратимых стадий обычно $\partial W_{\text{пр}}/\partial x_{\text{пр}}^* > 0$), то при $\partial W_{\text{пр}}/\partial T \ll (\partial W_{\text{пр}}/\partial x_{\text{пр}}^*)(\partial x_{\text{пр}}^*/\partial T)$ оценку числа экстремумов $W_n(T)$ можно получить, оценив число экстремумов $x_{\text{пр}}^*(T)$. Эта оценка может быть получена из уравнения баланса $F(x_{\text{пр}}^*) = 1$.

Применим эту методику для анализа реакции окисления СО на редкоземельных катализаторах: в этой реакции экспериментально получены два экстремума скорости реакции в узком температурном интервале [34].

Детальный механизм этой реакции [40] имеет вид



где K, OK, CO_2K , $\text{CO}_3\text{2K}$, O^Π , CO_3^Π — промежуточные вещества на поверхности катализатора; O^Π и CO_3^Π — вещества, содержащие прочно связанный кислород;

$$W_{\text{CO}_2} = w_4 + w_6 + w_7 = k_4[\text{CO}_2\text{K}] + k_6[\text{CO}_3\text{2K}] + k_7[\text{CO}_3^\Pi].$$

Можно показать, что стационарные концентрации всех промежуточных веществ выражаются через концентрацию [OK]:

$$\begin{aligned} [\text{K}] &= a[\text{OK}]^{1/2}; & [\text{CO}_2\text{K}] &= b[\text{OK}]/(b_1 - b_2[\text{OK}]); & (3.48) \\ [\text{CO}_3\text{2K}] &= c[\text{OK}]^2/(b_1 - b_2[\text{OK}]); & [\text{CO}_3^\Pi] &= b_3[\text{OK}]/(b_4 + b[\text{OK}]), \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} a &= (k_3/k_1)^{1/2}; & b &= k_2k_7[\text{CO}]; & b_1 &= k_3k_7[\text{C}^\Pi]; \\ c &= k_5k_2k_7[\text{CO}]/k_6; & b_3 &= bk_3[\text{C}^\Pi]; & b_4 &= kb_1; & b_5 &= k_3b - k_7b_2; \end{aligned}$$

$[\text{C}^\Pi]$ — общее число атомов кислорода в решетке катализатора.

Концентрации промежуточных веществ с ростом [OK] увеличиваются монотонно. Уравнения баланса промежуточ-

ных веществ $F(x_{\text{пр}}^*) = F(\text{ОК})$ в силу монотонности всех стационарных концентраций относительно ОК будет иметь единственное решение. Подставляя в это уравнение соотношения (3.48), получаем

$$F(x_{\text{пр}}^*) = F(\text{ОК}) = a[\text{ОК}]^{1/2} + [\text{ОК}] + b[\text{ОК}] / \\ / (b_1 - b_2[\text{ОК}]) + 2c[\text{ОК}]^2 / (b_1 + b_2[\text{ОК}]) - 1 = 0, \quad (3.49)$$

Явный вид зависимости $[\text{ОК}]$ от температуры, который может быть получен из (3.49), нам не потребуется. Воспользуемся лишь соотношением

$$\frac{\partial [\text{ОК}]}{\partial T} = - \frac{\partial F(x_{\text{пр}}^*)}{\partial T} / \frac{\partial F(x_{\text{пр}}^*)}{\partial [\text{ОК}]} > 0.$$

Поскольку $\partial F(x_{\text{пр}}^*) / \partial [\text{ОК}] > 0$, все корни уравнения $\partial F(x_{\text{пр}}^*) / \partial T = 0$ будут корнями и уравнения $\partial [\text{ОК}] / \partial T = 0$. Оценка числа корней полинома $\partial F(x_{\text{пр}}^*) / \partial T = 0$ может быть проведена на основе алгоритма, описанного ранее в § 3.

В нашем случае исследуемая функция (3.49) имеет вид

$$F(x) = (a(x)b_1(x)[\text{ОК}]^{1/2} - a(x)b_2(x)[\text{ОК}]^{3/2} - b(x)[\text{ОК}] + \\ + 2c(x)[\text{ОК}]^{3/2} / (b_1(x) - b_2(x)[\text{ОК}])).$$

Здесь, как и ранее, $x = \exp(-1/RT)$; $a(x) = (k_2^0/k_1^0)^{1/2} \times \times x^{1/2(E_2-E_1)}$; $b(x) = [\text{CO}] k_2^0 k_7^0 x^{(E_2+E_7)}$; $c(x) = [\text{CO}] (k_5^0/k_6^0) \times \times k_8^0 k_7^0 x^{(E_2+E_5+E_7-E_6)}$; $b_1(x) = [\text{C}^n] k_3^0 k_7^0 x^{(E_3+E_7)}$; $b_2(x) = = [\text{CO}] k_2^0 k_3^0 x^{(E_2+E_3)}$. Воспользуемся значениями энергий активации, полученными при идентификации модели [40]: $E_1 = 1.5$; $E_2 = 42$; $E_3 = 40$; $E_4 = 2$; $E_5 = 66$; $E_6 = 3$; $E_7 = = 24$ ккал/моль.

В системе коэффициентов полинома (3.27), соответствующего этим величинам, имеется три перемены знака. Заметим, что первая перемена знака для данных значений k_i^0 и $[\text{ОК}]$ несущественна, поскольку старший член в выписанной последовательности имеет порядок $O([\text{ОК}])^3$, где $[\text{ОК}] \ll 1$, а остальные члены имеют порядок не выше $O([\text{ОК}])^2$. Последнее означает, что в допустимых пределах изменения температуры зависимость $[\text{ОК}](T)$ может иметь не более двух экстремумов, причем максимум предшествует минимуму.

Как уже указывалось, экспериментально наблюдаемая скорость реакции имеет 2 экстремума. В данном случае

оценка числа экстремумов $W(T)$ совпадает с оценкой экстремумов $x_{\text{пр}}^*(T)$.

Таким образом, проведенный нами анализ показывает, что для механизмов с нелинейными стадиями температурные зависимости стационарной скорости реакции могут быть достаточно сложными. Появление таких зависимостей становится все более вероятным при переходе к многомаршрутным механизмам. По-видимому, обратимость стадий будет способствовать сложным температурным зависимостям. Тем не менее наблюдаемые температурные зависимости скорости реакции в большинстве случаев монотонны.

Это объясняется, с одной стороны, ограниченностью исследуемого интервала экспериментальных данных, а с другой стороны, наличием в маршрутах существенно необратимых стадий.

§ 6. К ОБОСНОВАНИЮ ОДНОГО СООТНОШЕНИЯ СТАЦИОНАРНОЙ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Уже указывалось, что при решении задач стационарной кинетики каталитических, в частности ферментативных, реакций широко используется соотношение

$$x = CD_x/D, \quad (3.50)$$

где x — концентрация промежуточного вещества; D_x — базовый определитель графа реакции с базой в узле X , т. е. сумма каркасов графа с корнем в вершине X , причем все дуги каркаса ориентированы к корню; D — сумма всех базовых определителей графа реакции; C — общее количество промежуточных веществ. Определение терминов дано в § 1 этой главы. Именно такое соотношение применялось М. В. Волькенштейном и Б. Н. Гольдштейном [7, 8] и Л. Узббом [41]. Позднее (3.50) широко использовалось в ряде работ, зарубежных и отечественных. М. В. Волькенштейном и Б. Н. Гольдштейном формула (3.50) введена по аналогии с соотношением, известным в электротехнике как правило Мэзона [42]. Однако, как показано ниже, эта аналогия далеко не очевидна. Следует заметить, что (3.50) не было строго обоснованным, и к тому же в работах [7, 8] существенным обстоятельством было требование того, чтобы граф сложной реакции содержал «пустые» вершины. Именно это создавало возможность аналогии с графами, к которым допустимо применение правила Мэзона).

В дальнейшем практика использования этого соотношения вышла за рамки этого ограничения.

В настоящем разделе мы покажем справедливость (3.50) для многомаршрутных линейных механизмов. В частном случае это соотношение будет относиться и к классу механизмов, исследованному М. В. Волькенштейном и Б. Н. Гольдштейном.

Система уравнений квазистационарности для линейных механизмов имеет вид $b(c)x = 0$, где x и c — вектор-столбцы концентраций промежуточных и наблюдаемых веществ соответственно; $b(c)$ — матрица весов реакций

$$b(c) = \begin{pmatrix} -b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ b_{21} & -b_{22} & \dots & b_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ b_{n1} & b_{n2} & \dots & -b_{nn} \end{pmatrix},$$

где $b_{ij} = b_{ij}(c) \geq 0$ при $c \geq 0$ $b_{ii} = \sum_{j \neq i} b_{ij}$.

Элемент этой матрицы b_{ij} есть сумма весов реакций. Как указывалось в § 1 этой главы, вес реакции равен ее скорости при единичной концентрации участвующего в ней промежуточного вещества. Вес реакции равен константе скорости реакции либо ее произведению на концентрацию наблюдаемого вещества (газа, субстрата).

Кроме того, должен выполняться закон сохранения общего количества C промежуточных веществ: $\sum_{r=1}^n x_r = C$.

Здесь мы предполагаем отсутствие дополнительных линейных законов сохранения, которые возникают, если в линейной системе есть автономные группы веществ (см. § 6 гл. II). Это верно для систем со связным графом реакции, когда выполняются условия слабой обратимости. Следует добавить, что это условие выполняется во всех известных нам механизмах каталитических реакций.

В итоге для определения величин x_r имеем систему

$$x_i \sum_{r=1}^n b_{ir} = \sum_{s=1}^n b_{si} x_s, \quad \sum_{r=1}^n x_r = C, \quad (3.51)$$

где b_{is} — вес реакции, в которой вещество X_i расходуется и образует X_r ; b_{si} — вес реакции, в которой вещество расходуется и образует X_i .

Сопоставим системе (3.51) граф G по следующему правилу: каждому r -му промежуточному веществу сопоставляется вершина графа. Вершина графа, как и концентрация

промежуточного вещества, будет обозначаться через X . Вершины X_s и X_t соединяются дугой (X_s, X_t) , если коэффициент b_{st} в системе (3.51) отличен от нуля.

Дуги графа, имеющие определенное направление, которое указывает на порядок взаимосвязи вершин, называются ориентированными дугами. Ориентированность характеризуется стрелками, которые ставятся на дуги или около них. Граф, цикл, дерево, содержащие ориентированные ребра, называют ориентированными.

Справедливость соотношения (3.50) вытекает из следующей теоремы.

Теорема. Если система линейных уравнений имеет вид (3.51), то ее решение относительно неизвестных $x_1, \dots, x_n$ определяется по формуле $x_r = CD_r / \sum_{r=1}^n D_r$, где D_r — сумма ориентированных каркасов графа G с корнем в вершине X_r ⁸⁾.

Доказательство. Доказательство теоремы можно вести двояко: либо непосредственно выводя его из правила Крамера, либо используя формулу Мэсона.

1°. Докажем теорему, исходя из правила Крамера.

Матрица A коэффициентов системы (3.51) имеет следующий вид:

$$A = \begin{vmatrix} \sum_{r=2}^n b_{1r} & -b_{21} & \dots & -b_{n-1,1} & -b_{n1} \\ -b_{12} & \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq 2}}^n b_{2r} & \dots & -b_{n-1,2} & -b_{n2} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ -b_{1,n-1} & -b_{2,n-1} & \dots & \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n-1}}^n b_{n-1,r} & -b_{n,n-1} \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 1 \end{vmatrix}.$$

Эта матрица имеет следующую особенность. Она получается из матрицы весов реакций $b(c)$ транспонированием и заменой одной из строк (в данном случае последней) на строку из единиц. Основную роль в дальнейших рассуждениях играет вид элемента матрицы, стоящего на главной диагонали во всех строках, кроме последней.

⁸⁾ Заметим, что для произвольной системы линейных уравнений это утверждение неверно.

Вычислим определитель Δ этой матрицы

$$\Delta = \begin{vmatrix} \sum_{r=2}^n b_{1r} & -b_{21} & \dots & -b_{n-1,1} & -b_{n1} \\ -b_{12} & -\sum_{\substack{r=1 \\ r \neq 2}}^n b_{2r} & \dots & -b_{n-1,2} & -b_{n2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ -b_{1,n-1} & -b_{2,n-1} & \dots & -\sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n-1}}^n b_{n-1,r} & -b_{n,n-1} \\ 1 & 1 & \dots & 1 & 1 \end{vmatrix} \quad (3.52)$$

$$= (-1)^n \cdot \begin{vmatrix} -b_{21} & \dots & -b_{n-1,1} & -b_{n1} \\ \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq 2}}^n b_{2r} & \dots & -b_{n-1,2} & -b_{n2} \\ \vdots & & \vdots & \vdots \\ -b_{2,n-1} & \dots & \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n-1}}^n b_{n-1,r} & -b_{n,n-1} \end{vmatrix} + \dots -$$

$$\begin{vmatrix} \sum_{r=2}^n b_{1r} & \dots & -b_{n-1,1} \\ -b_{12} & \dots & -b_{n-1,2} \\ \vdots & & \vdots \\ -b_{1,n-1} & \dots & -\sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n-1}}^n b_{n-1,r} \end{vmatrix}$$

Заметим, что поскольку граф G , сопоставляемый системе (3.51), имеет всего n вершин (вершинами служат лишь промежуточные вещества X_r , $r=1, 2, \dots, n$), то по определению дерева (см., например, [43]) всякий каркас графа G имеет ровно $(n-1)$ дугу. Следовательно, вес каждого такого каркаса представляет собой произведение ровно $(n-1)$ чисел. Из (3.52) видно, что определитель Δ системы представляет собой сумму произведений $(n-1)$ чисел. Наше утверждение будет доказано (в части определителя системы), если мы покажем, что после раскрытия определителя (3.52) произойдет взаимное сокращение членов с разными знаками и Δ будет содержать только произведения, соответствующие каркасам графа.

Легко убедиться, что произведение $b_{i_1 j_1} b_{i_2 j_2} \dots b_{i_{n-1} j_{n-1}}$ не является весом некоторого каркаса, если в нем можно выделить цикл, и его можно представить в виде

$$(b_{\alpha\beta} b_{\beta\gamma} \dots b_{\delta\epsilon} b_{\epsilon\alpha}) b_{i_{\kappa j_{\kappa}}} b_{i_{n-\alpha} j_{n-\alpha}}, \quad (3.53)$$

где циклическая часть $(b_{\alpha\beta} b_{\beta\gamma} \dots b_{\delta\epsilon} b_{\epsilon\alpha})$ может, в свою очередь, распадаться на несколько циклических частей. Название «циклическая» обозначает, что эта часть произведения соответствует очевидным образом контуру — ориентированному циклу — $x_{\alpha} x_{\beta} \dots x_{\delta} x_{\epsilon} x_{\alpha}$ в графе G .

Докажем, что при раскрытии определителя (3.52) должны взаимно уничтожиться произведения вида (3.53). Для этого покажем, что для любого произведения вида (3.53) при раскрытии определителя найдется такой член с обратным знаком. Заметим, что длина циклической части в (3.52) не больше $(n-2)$, так как имеет место равенство $b_{nn} = 1$.

Из правила раскрытия определителей и отмеченной выше матрицы A следует, что в каждом из определителей $(n-1)$ -го порядка (3.52) длина циклической части определяется количеством определителя вида $\sum_{r=1, r \neq \alpha}^n b_{\alpha r}$. Для удобства распишем подробнее определитель Δ_i из (3.52)

$$\Delta_i = \begin{vmatrix} \sum_{r=2}^r b_{1r} & -b_{21} & \dots & -b_{i-1,1} & -b_{i+1,1} & \dots & -b_{n,1} \\ -b_{12} & \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq 2}}^n b_{2r} & \dots & -b_{i-1,2} & -b_{i+1,2} & \dots & -b_{n,2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ -b_{1,i-1} & -b_{2,i-1} & \dots & \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq i-1}}^n b_{i-1,r} & -b_{i+1,i-1} & \dots & -b_{n,i-1} \\ -b_{1,i} & -b_{2,i} & \dots & -b_{i-1,i} & -b_{i+1,i} & \dots & -b_{n,i} \\ -b_{1,i+1} & -b_{2,i+1} & \dots & -b_{i-1,i+1} & \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq i+1}}^n b_{i+1,r} & \dots & -b_{n,i+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ -b_{1,n-1} & -b_{2,n-1} & \dots & -b_{i-1,n-1} & -b_{i+1,n-1} & \dots & -b_{n,n-1} \end{vmatrix}.$$

Отсюда видно, что если элемент (3.53) принадлежит определителю Δ_i , то в миноре, образованном строками $\alpha, \beta, \dots, \delta, \epsilon$ и столбцами $\alpha, \beta, \dots, \epsilon$, элемент (3.53) один раз выбирается при раскрытии определителя по главной диагонали и один раз при раскрытии по побочной диагонали, причем

каждый раз с разными знаками. Если же в произведении нет циклической части, то в определителе не выделяется никакого минора.

Доказательство для определителя Δ_r проводится аналогично.

Нам остается доказать, что Δ_s есть сумма весов деревьев с корнем в вершине X_s . Из (3.52) имеем

$$\Delta_s = \begin{vmatrix} \sum_{r=2}^n b_{ir} & \dots & -b_{s-1,1} & 0 & -b_{s+1,1} & \dots & -b_{n,1} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ -b_{1,n-1} & \dots & b_{s-1,n-1} & 0 & b_{s+1,n-1} & \dots & -b_{n,n-1} \\ 0 & \dots & 0 & C & 0 & \dots & 0 \end{vmatrix}$$

или

$$\Delta_s = -C \begin{vmatrix} \sum_{r=2}^n b_{1r} & \dots & -b_{s-1,i} & -b_{s+1,i} & \dots & b_{n,1} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ -b_{1,n-1} & \dots & -b_{s-1,n-1} & b_{s+1,n-1} & \dots & b_{n,n-1} \end{vmatrix},$$

т. е. с точностью до множителя C совпадает с s -м определителем вида Δ_s . Покажем, что этот определитель равен сумме деревьев с корнем в X_s . Последнее утверждение вытекает из наличия в Δ_s строки

$$\langle -b_{1s}, -b_{2s}, -b_{3s}, \dots, -b_{s-1,s}, b_{s+1,s}, \dots, b_{ns} \rangle$$

и отсутствия симметричного ей столбца, поскольку в каждое произведение входит обязательно один элемент из s -й строки и отсутствует элемент, соответствующий дуге, исходящей из X_s .

Исследование правила Крамера, близкое проведенному здесь, имеется в работе Кинга и Альтмана [10] (см. также [15]), но в ней не выявлена связь структуры выражения для определения концентраций с ориентированными деревьями.

2°. Докажем теперь теорему, исходя из правил Мэзона [42]. Для его применения необходимо систему (3.51) переписать в виде

$$x_1 = (b_{21}x_2 + b_{31}x_3 + \dots + b_{n1}x_n) / \sum_{r=2}^n b_{1r};$$

$$x_2 = (b_{12}x_1 + b_{32}x_3 + \dots + b_{n2}x_n) / \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq 2}}^n b_{2r};$$

.....

$$x_{n-1} = (b_{1,n-1}x_1 + b_{2,n-1}x_2 + \dots + b_{n,n-1}x_n) \left/ \sum_{\substack{r=1 \\ r \neq n-1}}^n b_{n-1,r} \right.;$$

$$x_n = C - x_1 - x_2 - \dots - x_{n-1}.$$

Для переписанной системы (3.51) строится граф Мэзона — сигнальный граф: вершинами графа G_M являются $x_1, x_2, \dots, x_n$ и фиктивные вершины $X_0, \bar{X}_1, \dots, \bar{X}_n$. Вершины X_i и X_j соединяются дугой (X_j, X_i) с весом

$$a_{ji} = -b_{ji} \left/ \sum_{r \neq i} b_{ir} \right. \quad (3.54)$$

Вершина X_n соединена дугой (X_0, X_n) , вес которой $(-C)$, с вершиной X_0 . Дуги (X_n, X_i) соединяют эту вершину с вершинами X_i , их вес определяется (3.54). Кроме того, из каждой вершины X в X_n ведет дуга с весом $(+1)$ и из X_i в $\bar{X}_i$, $i = 1, n$ — также дуга с весом $(+1)$.

Вершина X_0 является входом, а фиктивные вершины $\bar{X}_i$ — выходами графа G_M .

Формула Мэзона для такого графа

$$x_i = \left(\sum_K P_K^i \Delta_K^i \right) / \Delta, \quad (3.55)$$

где P_K^i — k -й прямой путь из входной вершины X_0 в выходную X_i ; Δ — определитель системы (3.53), вычисленный по формуле

$$\Delta = 1 - \sum C_{K_1} + \sum C_{K_2} - \dots + (-1)^m \sum C_{K_m}, \quad (3.56)$$

где Δ_K — определитель той части графа G_M , которая получается выбрасыванием из G_M пути P_K^i .

В формуле (3.56) $\sum C_{K_1}$ есть сумма весов всех простых контуров в G , $\sum C_{K_2}$ — сумма весов всех комбинаций из двух, не касающихся друг друга контуров и т. д., $\sum C_{K_m}$ — сумма весов всех комбинаций из m не касающихся друг друга контуров. Вес комбинации контуров есть произведение весов дуг, входящих в эти контуры. Легко видеть, что аналогия между формулой Мэзона (3.55) и выражением для x_i , которое предстоит доказать, далеко не очевидна.

Формула (3.56) представляет собой хорошо известную в комбинаторном анализе (см., например, [44]) формулу включения и исключения для подсчета числа объектов, обладающих некоторым набором, возможно пустым, указанных свойств. Пусть свойство A_i состоит в том, что n -вершинный подграф G_M имеет комбинацию из t не касающихся

ся друг друга контуров. Тогда формула (3.56) дает сумму весов деревьев — ориентированных каркасов в графе G_M . Следовательно, определить

$$\Delta = D / \prod_K \sum b_K. \quad (3.57)$$

С другой стороны, после приведения к общему знаменателю числитель в (3.55) имеет вид

$$\sum_K P_K \Delta_K = CD_x / \prod_K \sum_r b_{Kr}, \quad (3.58)$$

откуда и вытекает требуемый результат. Докажем теперь, что на самом деле имеет место (3.55).

Пусть путь

$$P_i = X_0, X_n, X_{i_1}, \dots, X_{i_{k-1}}, X_{i_k},$$

его вес равен $CC_{ni_1} C_{i_1 i_2} \dots C_{i_{k-1} i_k}$. Соответствующий детерминант

$$\Delta_i = 1 - \sum_{K_1} C_{K_1}^i + \sum_{K_2} C_{K_2}^i - \dots = 1 - \left(\sum_{i,j} a_{ij} a_{ji} \right) + \dots,$$

где в скобках стоит сумма по всевозможным контурам, не касающимся $X_n, X_{i_1}, \dots, X_{i_k}$. Это означает, что знаменатели весов контуров суть суммы

$$\sum_{r \neq \alpha} b_{\alpha r}, \quad \alpha \neq n, i_1, \dots, i_k.$$

После раскрытия произведений знаменателей останутся слагаемые, соответствующие деревьям с корнями в вершинах $X_n, X_{i_1}, \dots, X_{i_k}$ пути P_i . Вместе с путем $P_i = X_0 X_n X_{i_1} \dots X_{i_k}$ это дает множество деревьев с корнем в X_{i_k} .

Таким образом, теорема доказана, и соотношение (3.55), эффективно примененное М. В. Волькенштейном и Б. Н. Гольдштейном для исследованного ими случая, справедливо и для многомаршрутного линейного механизма. Именно с помощью этого соотношения в дальнейшем можно получить удобную общую форму кинетического уравнения для многомаршрутного линейного механизма.

§ 7. ОБЩАЯ ФОРМА СТАЦИОНАРНОГО КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СЛОЖНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С МНОГОМАРШРУТНЫМ ЛИНЕЙНЫМ МЕХАНИЗМОМ

Структурированная форма стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции с линейным механизмом получена нами в § 1 этой главы для одномарш-

рутного случая и в § 4 для различных двухмаршрутных случаев. В настоящем разделе получим структурированную форму кинетического уравнения в общем случае — для многомаршрутного линейного механизма.

Пусть граф $G(x, u)$ соответствует механизму сложной каталитической реакции, линейному относительно промежуточных веществ. По-прежнему вершины графа x отвечают промежуточным веществам, дуги u — реакциям. Каждой дуге u графа G сопоставляется число b^+ (b — вес реакции, равный скорости реакции при единичной концентрации промежуточного вещества). Для удобства обозначений примем, что если дуга $u = (x, y)$ имеет вес $b^+(u)$, то вес дуги $v = (y, x)$ будет обозначаться через $b^-(u)$. Эти обозначения позволяют использовать в качестве графа детального механизма неориентированный взвешенный граф. Каждое ребро его $u = (x, y)$ будет отвечать реакции перехода вещества x в вещество y и одновременно реакции перехода вещества y в вещество x . Поэтому в качестве веса ребра будет браться упорядоченная пара чисел $(b^+(u), b^-(u))$. Если одна из реакций не протекает, соответствующий вес равен нулю.

В каталитической реакции каждое промежуточное вещество и расходуется, и образуется. Поэтому в графе, соединяющем вершины — промежуточные вещества, обязательно должны быть циклы, т. е. последовательность дуг должна заканчиваться в той же вершине, что и начинается. Цикл, не содержащий повторяющихся вершин, называется простым (элементарным) циклом. В дальнейшем, употребляя термин «цикл», мы будем иметь в виду «простой цикл».

Связный граф — граф, в котором каждую вершину легко соединить с другой некоторой последовательностью дуг.

Несвязный граф — граф, в котором не все из его вершин можно соединить некоторой последовательностью.

Определение 1. Пусть H — каркас (остов) неориентированного графа механизма реакции G^0 . Ориентированным каркасом $\vec{H}$ ориентированного графа механизма реакции называется каркас H , в котором дуги ориентированы так, что из каждой вершины каркаса, кроме одной, называемой корнем, выходит в точности одна дуга. Нетрудно убедиться, что любая вершина ориентированного каркаса соединена путем с корнем каркаса, т. е. корень достигим из любой вершины.

⁹⁾ Определение каркаса и ориентированного графа см. в § 1 и 6. Все неопределяемые здесь понятия теории графов могут быть найдены в [45]. Хорошая сводка понятий теории графов, необходимых для исследования уравнений химической кинетики, дана в недавно вышедшей книге С. Л. Кипермана [46].

Весом каркаса называется произведение весов дуг каркаса.

Определение 2. Ориентированным лесом называется несвязный ориентированный граф, каждая компонента связности которого есть ориентированное дерево с корнем.

Пусть в стадии u происходит взаимопревращение промежуточных веществ x_α и x_β со скоростью w_u :

$$w_u = b^+(u)x_\alpha - b^-(u)x_\beta. \quad (3.59)$$

Воспользуемся соотношением, строгое доказательство справедливости которого было дано нами в предыдущем параграфе:

$$x_r = CD_r / \sum_r D_r, \quad (3.60)$$

где D_r — сумма весов ориентированных каркасов графа реакции с корнем в вершине x_r , C — общее количество промежуточных веществ (обычно $C=1$). С учетом (3.60) соотношение (3.59) запишется в виде

$$w_u = b^+(u) D_\alpha / \sum_r D_r - b^-(u) D_\beta / \sum_r D_r$$

или

$$w_u = \left(b^+(u) \sum_K b(\vec{H}_{K,\alpha}) - b^-(u) \sum_K b(\vec{H}_{K,\beta}) \right) \sum_r \sum_K b(\vec{H}_{K,r}), \quad (3.61)$$

где $H_{K,\alpha}$ — K -й ориентированный каркас с корнем в вершине α , причем

$$b(\vec{H}_{K,\alpha}) = \prod_{u \in \vec{H}_{K,\alpha}} b^\pm(u). \quad (3.62)$$

Знак $\pm$ означает, что при вычислении веса в $(\vec{H}_{K,\alpha})$ берется $b^+(u)$ или $b^-(u)$, исходя из требований ориентации дуг в каркасе $H_{K,\alpha}$.

Имеют место следующие, почти очевидные утверждения.

Лемма 1. Произведение $b^+(u)b(\vec{H}_{K,\alpha})$ есть вес графа с одним и только одним контуром, получаемым из ориентированного каркаса $\vec{H}_{K,\alpha}$ добавлением дуги u .

Действительно, $H_{K,\alpha}$ есть ориентированный каркас с корнем x_α , следовательно, всякая дуга, инцидентная x_α , заходит в x_α . Поскольку дуга u исходит из x_α , а ориентированный каркас H содержит все вершины графа, то дуга u замыкает в точности один контур.

Аналогичное утверждение справедливо и для произведения $b^-(u)b(\vec{H}_{K,\beta})$. Обозначим контур, введенный в лемме,

через $C_{\kappa\alpha\beta}$, соответственно контур с обратной ориентацией будем обозначать через $C_{\kappa\beta\alpha}$.

Лемма 2. Для графа $H_{\kappa, \alpha} \cup \{u^+\}$, получаемого добавлением к ориентированному каркасу $H_{\kappa, \alpha}$ дуги u , дополнение к контуру $C_{\kappa\alpha\beta}$ есть ориентированный лес, возможно, с одновершинными компонентами, корни которого суть вершины контура $C_{\kappa\alpha\beta}$. Лемма очевидна.

Лемма 3. Для любого графа $\vec{H}_{\kappa, \alpha} \cup \{u^+\}$ всегда найдется граф $\vec{H}_{\kappa, \beta} \cup \{u\}$ такой, что контуры $C_{\kappa\alpha\beta}$ и $C_{\kappa\beta\alpha}$ имеют одно и то же множество вершин, а дополнения к ним в графах $H_{\kappa\alpha} \cup \{u^+\}$ и $H_{\kappa, \beta} \cup \{u^-\}$ изоморфны. В самом деле, для графа $H_{\kappa\alpha} \cup \{u^+\}$ таким является граф, получаемый изменением ориентации дуг контура $H_{\kappa\beta} \cup \{u^-\}$ на обратную, т. е. заменой $C_{\kappa\alpha\beta}$ на $C_{\kappa\beta\alpha}$.

Из уравнений (3.61) и (3.62) и лемм 1—3 немедленно вытекает теорема. Скорость стадии u

$$w_u = \left[\sum_{\{C(u)\}} \left(\prod_{v \in C_{\kappa\alpha\beta}} b^+(v) - \prod_{v \in C_{\kappa\beta\alpha}} b^-(v) \right) \times \right. \\ \left. \times \sum_{\vec{H} \in \vec{H}(G, C(u))} b(\vec{H}) \right] \left| \sum_r D_r, \quad (3.63) \right.$$

где $\{C(u)\}$ — множество простых циклов в графе реакции, проходящих через ребро u ; $\vec{H}$ — ориентированный лес с корнями, принадлежащими $C(u)$; $\vec{H}(G, C(u))$ — множество всех таких лесов.

Свойства этого уравнения будут исследованы в следующем параграфе.

Обратим внимание на то, что суммирование в уравнении (3.63) ведется по множеству всех циклов, в которых участвует стадия u , в то время как в известном уравнении Хориути — Темкина $\sum_p v_s^{(p)} W^{(p)} = w_s - w_{-s}$ суммирование осуществляется только по P независимым циклам. М. В. Волькенштейном и Б. Н. Гольдштейном ранее [8] было предложено правило расчета скорости по базисному маршруту. Интересно, что это правило имеет вид, аналогичный (3.63). Существенны, однако, различия.

1) Соотношение Волькенштейна — Гольдштейна относится к скорости по базисному маршруту, в то время как (3.63) — к скорости стадии.

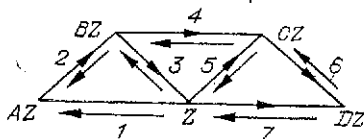
2) Это соотношение получено для сравнительно ограниченного класса линейных механизмов, содержащих «пустые» вершины, в то время как соотношение (3.63) в таком огра-

ичении не нуждается и применимо для любых линейных механизмов¹⁰⁾. Тем не менее вид соотношения Волькенштейна — Гольдштейна аналогичен (3.63).

Пример. Рассмотрим случай более сложный, чем рассматривавшиеся ранее (см. § 2, 4 этой главы) — трехмаршрутную реакцию с механизмом:

- 1) $A + Z \rightleftharpoons AZ$; 2) $AZ \rightleftharpoons BZ$; 3) $BZ \rightleftharpoons B + Z$; 4) $BZ \rightleftharpoons CZ$; 5) $CZ \rightleftharpoons C + Z$; 6) $CZ \rightleftharpoons DZ$; 7) $DZ \rightleftharpoons D + Z$.

Ее граф



Веса стадий

$$\begin{aligned} b_1^+ &= k_1^+ [A]; & b_1^- &= k_1^-; & b_2^+ &= k_2^+; & b_2^- &= k_2^-; & b_3^+ &= k_3^+; \\ b_3^- &= k_3^- [B]; & b_4^+ &= k_4^+; & b_4^- &= k_4^-; & b_5^+ &= k_5^+; & b_5^- &= k_5^- [C]; \\ b_6^+ &= k_6^+; & b_6^- &= k_6^-; & b_7^+ &= k_7^+; & b_7^- &= k_7^- [D]. \end{aligned}$$

Стадия 2 принадлежит трем простым циклам, образованным стадиями 1, 2, 3; 1, 2, 4, 5; 1, 2, 4, 6, 7. Скорость этой стадии определяется

$$\begin{aligned} w_2 = \{ & [b_1^+ b_2^+ b_3^+ - b_1^- b_2^- b_3^-] [(b_4^- + b_5^+) (b_6^- + b_7^+) + b_6^+ b_7^+] + \\ & + [b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_5^+ - b_1^- b_2^- b_4^- b_5^-] (b_6^- + b_7^+) + [b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_6^+ b_7^+ - \\ & - b_1^- b_2^- b_4^- b_6^- b_7^-] \} / \sum_{\tau} D_{\tau}. \end{aligned}$$

Стадия 4 принадлежит в то же время простым четырем циклам, образованным стадиями 3, 4, 5; 1, 2, 4, 5; 3, 4, 6, 7; 1, 2, 4, 6, 7. Ее скорость

$$\begin{aligned} w_4 = \{ & [b_4^+ b_5^+ b_3^- - b_4^- b_5^- b_3^+] (b_2^+ + b_1^-) (b_6^- + b_7^+) + [b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_5^+ - \\ & - b_1^- b_2^- b_4^- b_5^-] (b_6^- + b_7^+) + [b_4^+ b_6^+ b_7^+ b_3^- - b_4^- b_6^- b_7^- b_3^+] (b_2^+ + b_1^-) + \\ & + [b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_6^+ b_7^+ - b_1^- b_2^- b_4^- b_6^- b_7^-] \} / \sum_{\tau} D_{\tau}. \end{aligned}$$

¹⁰⁾ Заметим также, что нам не известны работы, в которых был бы дан строгий вывод соотношения Волькенштейна — Гольдштейна, а также формулы (3.50), на основе которой оно выведено. Именно поэтому нам пришлось выполнить отдельную работу.

В w_2 и w_4 выражения $(b_1^+ b_2^+ b_3^+ - b_1^- b_2^- b_3^-)$, $(b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_5^+ - b_1^- b_2^- b_4^- b_5^-)$, $(b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_6^+ b_7^+ - b_1^- b_2^- b_4^- b_6^- b_7^-)$, $(b_4^+ b_5^+ b_3^- - b_4^- b_5^- b_3^+)$, $(b_4^+ b_6^+ b_7^+ b_3^+ - b_4^- b_6^- b_7^- b_3^-)$ представляют собой циклические характеристики в смысле § 4, отвечающие различным циклам.

Выражения $(b_4^- + b_5^+)$; $(b_6^- + b_7^+)$; $b_6 b_7$; $(b_2^+ + b_1^-)$ — это веса различных лесов. Выражение $\sum_r D_r$ не будем здесь приводить из-за его громоздкости.

Обратим внимание на то, что числитель скорости второй стадии представляется суммой трех циклических характеристик с множителями-весами соответствующих лесов, в то время как скорость четвертой стадии есть сумма четырех таких слагаемых.

§ 8. АНАЛИЗ СВОЙСТВ ОБЩЕЙ ФОРМЫ СТАЦИОНАРНОГО КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ СЛОЖНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Запишем полученную нами в § 7 общую форму стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции с многомаршрутным линейным механизмом в следующем виде:

$$w_u = \sum_i C_i P_i / \left(\sum_x D_x \right), \quad (3.64)$$

где C_i — циклическая характеристика i -го цикла $C_i = \prod_v b^+(v) - \prod_v b^-(v)$;

P_i — параметр сопряжения i -го цикла

$$P_i = \sum_{\vec{H} \in \vec{H}(G, C(u))} b(\vec{H}).$$

Если мы сложим стадии, входящие в один простой цикл (напомним, что под циклом мы, как правило, понимаем простой цикл, т. е. цикл, не содержащий повторяющихся вершин), умножив их на единичные множители (стехиометрические числа), то получим брутто-уравнение, связывающее исходные вещества и продукты реакции. Полученное таким образом брутто-уравнение, названное в § 2 этой главы «естественным», не обязательно должно иметь минимальные целочисленные коэффициенты. В § 2 этот вопрос детально исследован для одномаршрутного случая. Найденное брутто-уравнение может иметь и вид $0=0$. Каждому

простому циклу и его брутто-уравнению соответствует циклическая характеристика $C = \prod_v b^+(v) - \prod_v b^-(v)$, т. е. разность между произведениями весов прямых реакций и весов обратных реакций соответственно.

Смысл циклической характеристики прост. Циклическая характеристика есть кинетическое уравнение нашей брутто-реакции, как если бы она была стадией и состояла бы из элементарных реакций, для которых справедлив закон действующих масс. Для цикла с брутто-уравнением $0 = 0$ циклическая характеристика $C = 0$. Если циклы имеют одинаковые брутто-уравнения, то их циклические характеристики представляются в виде (см. § 4 этой главы)

$$C_p = \left(\prod_i k_i^{+(p)} \right) [1 - (K_p^+)^{-1} f^-(\vec{c}) / f^+(\vec{c})] f^+(\vec{c}).$$

Циклические характеристики различных циклов будут здесь отличаться лишь величинами множителей $\left(\prod_i k_i^{+(p)} \right)$. Таким образом, циклические характеристики для циклов с одинаковыми брутто-уравнениями пропорциональны друг другу:

$$C_1 / C_2 = \left(\prod_i k_i^{+(1)} \right) / \left(\prod_i k_i^{+(2)} \right) = K_{1,2}. \quad (3.65)$$

Величина $\sum_{\vec{H}} b(\vec{H}) = P$ (см. 3.64) представляет собой параметр сопряжения. В общем случае это сумма слагаемых — величина, которая характеризует, как на выделенный цикл влияют остальные вещества, в него входящие. С точки зрения теории графов, $b(\vec{H})$ — это вес ориентированного леса с корнями, принадлежащими циклу $C_k(u)$. Лесом называется несвязный граф, каждая связная часть которого есть дерево. Для реакции с одним циклом $P = 1$ (при отсутствии буферных стадий).

Только что указывалось, что циклическая характеристика представляет собой кинетическое уравнение брутто-реакции, как если бы она была стадией и состояла из элементарных реакций. Знаменатель же $\sum_x D_x$ характеризует «неэлементарность» реакции. Каждое слагаемое знаменателя — вес каркаса. Напомним, что смысл каркаса в данном контексте следующий: это нециклическая последовательность реакций, с помощью которых заданное промежуточное вещество образуется из всех других. Из определения каркасов легко показать: а) каждое слагаемое знаменателя $\sum_x D_x$ и параметр

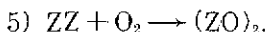
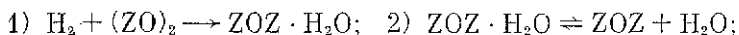
ра сопряжения P , не могут одновременно содержать весов прямой и обратной реакции одной и той же стадии; б) каждое слагаемое знаменателя и параметра сопряжения не могут одновременно содержать весов двух или более реакций, в которых реагирует одно и то же промежуточное вещество; в) каждое слагаемое знаменателя представляет собой произведение весов $(n-k)$ стадий; каждое слагаемое параметра сопряжения P есть произведение весов $(n-m-1)$ стадий, где n — общее число вершин графа; m — число вершин, входящих в выделенный i -й цикл; k — число циклов.

Следует отметить, что выписывание всех слагаемых D_x в настоящее время не представляет трудностей: существуют даже эффективные машинные алгоритмы.

Актуальна задача исследования общих структурных свойств формы (3.64).

Примеры.

1. Одномаршрутный механизм: $C = \prod_v b^+(v) - \prod_v b^-(v)$, $P=1$. В качестве примера возьмем кинетику окисления водорода на оксидах переходных металлов IV периода [47]:



Соответствующие выражения для весов реакций имеют вид

$$b_1 = k_1 [\text{H}_2]; \quad b_2 = k_2; \quad b_{-2} = k_{-2} [\text{H}_2\text{O}]; \quad b_3 = k_3 [\text{H}_2];$$

$$b_4 = k_4; \quad b_{-4} = k_{-4} [\text{H}_2\text{O}]; \quad b_5 = k_5 [\text{O}_2];$$

$$\begin{aligned} \prod_v b^+(v) &= (k_1 [\text{H}_2]) (k_2) (k_3 [\text{H}_2]) (k_4) (k_5 [\text{O}_2]) = \\ &= k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]; \quad \prod_v b^-(v) = 0. \end{aligned}$$

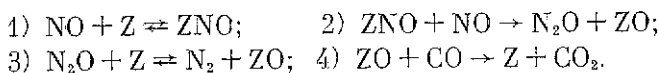
Тогда
$$W = k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2] / \sum_x D_x,$$

где

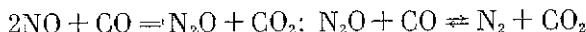
$$\begin{aligned} \sum_x D_x &= k_1 k_2 k_3 k_4 [\text{H}_2]^2 + k_2 k_4 k_5 (k_1 + k_3) [\text{O}_2] [\text{H}_2] + \\ &+ k_1 k_2 k_3 k_{-4} [\text{H}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}] + k_1 k_4 k_5 k_{-2} [\text{H}_2] [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}] + k_1 k_3 k_5 \times \\ &\times (k_2 + k_4) [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2]. \end{aligned}$$

2. Двухмаршрутный механизм. Рассмотрим механизм реакции окисления азота с окисью углерода на

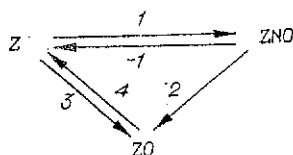
серебро [48]:



Этому механизму соответствуют брутто-уравнения



и граф



Веса реакции: $b_1 = k_1[\text{NO}]$; $b_{-1} = k_{-1}$; $b_2 = k_2[\text{NO}]$; $b_3 = k_3[\text{N}_2\text{O}]$; $b_4 = k_4[\text{CO}]$. Циклические характеристики, соответствующие необратимым циклам I (стадии 1, 2, 4) и II (стадии 3, 4), представим в виде $C_I = (k_1[\text{NO}])(k_2[\text{NO}]) \times (k_4[\text{CO}])$; $C_{II} = (k_3[\text{N}_2\text{O}])(k_4[\text{CO}])$. Параметры сопряжения, отвечающие этим циклам.

Для цикла I $P_I = 1$.

Для цикла II $P_{II} = k_{-1} + k_2[\text{NO}]$.

Запишем скорости стадии 4, участвующей в циклах I и II:

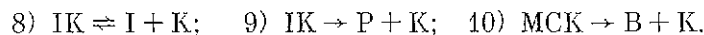
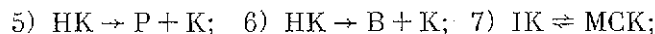
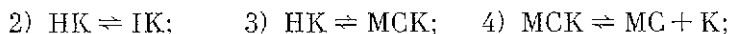
$$W = \{k_1 k_2 k_4 [\text{NO}]^2 [\text{CO}] + k_3 k_4 [\text{N}_2\text{O}] [\text{CO}] (k_{-1} + k_2 \times [\text{NO}])\} / \sum_x D_x,$$

где

$$\begin{aligned} \sum_x D_x = & k_1 k_2 [\text{NO}]^2 + k_4 [\text{NO}] [\text{CO}] (k_1 + k_2) + k_2 k_3 [\text{N}_2\text{O}] [\text{NO}] + \\ & + k_{-1} k_4 [\text{CO}] + k_{-1} k_3 [\text{N}_2\text{O}]. \end{aligned}$$

Исследование этой модели см. [48].

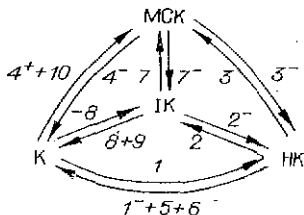
3. Многомаршрутный механизм. В качестве примера возьмем механизм: 1) $\text{H} + \text{K} \rightleftharpoons \text{HK}$;



Здесь H, I, В, МС, Р — концентрации *n*-гексана, изомеров гексана, бензола, метилциклопентана, продуктов крекинга соответственно; K, HK, МСК, IK — концентрации промежуточных веществ.

Совокупность стадий 1)–10) представляет собой фрагмент более сложного механизма превращений *n*-гексана на нанесенных платиновых катализаторах. Экспериментальное исследование этой реакции проводилось Ж. Лораном, Ю. А. Рындиным, Б. Н. Кузнецовым.

Граф реакции имеет вид



Следует учесть, что веса некоторых дуг равны суммам весов отдельных реакций. Так, вес дуги, ведущей от НК к К, $b_{\text{НК}-\text{К}} = b_{-1} + b_5 + b_6$. Запишем, например, скорость стадии 3. Она входит в четыре цикла. Цикл I (НК—МСК—ИК—НК) имеет циклическую характеристику:

$$C_I = b_3 b_{-7} b_{-2} - b_{-3} b_7 b_2.$$

Параметр сопряжения P_1 , характеризующий связь с циклом I вершины К, равен $P_1 = b_4 + b_{-8} + b_1$.

Для цикла II (НК—МСК—ИК—НК):

$$C_{II} = b_3 b_{-7} (b_8 + b_9) b_1 - b_{-3} b_7 b_{-2} (b_{-1} + b_5 + b_6); P_2 = 1.$$

Для цикла III (НК—МСК—К—ИК—НК):

$$C_{III} = b_3 (b_4 + b_{10}) b_{-3} b_{-2} - b_{-3} b_{-4} (b_8 + b_9) b_2; P_3 = 1.$$

Для цикла IV (НК—МСК—К—НК):

$$C_{IV} = b_3 (b_4 + b_{10}) b_1 - b_{-3} b_{-4} (b_{-1} + b_5 + b_6).$$

Параметр сопряжения P_4 , характеризующий связь с циклом IV вершины ИК, имеет вид $P_4 = (b_8 + b_9) + b_7 + b_{-2}$. Зная циклические характеристики и параметры сопряжения циклов, легко определить числитель стационарной скорости. Знаменатель не будем здесь приводить из-за его громоздкости.

Основное преимущество структурированной формы (3.64) составляет не столько простота записи стационарного кинетического уравнения непосредственно по детальному механизму реакции («со скоростью ручки»), сколько возможность получения из этого уравнения следствий, имеющих физико-химический смысл. Рассмотрим наиболее важные из них.

Прежде всего, можно ответить на известный вопрос Дзюро Хориути, М. И. Темкина, Г. К. Борескова, как найти кинетическое уравнение сложной реакции в обратном направлении $W^-(c)$, зная скорость реакции в прямом направлении $W^+(c)$? Когда справедливо соотношение $W^+(\vec{c})/W^-(\vec{c}) = f^+(\vec{c})/f^-(\vec{c}) \cdot K_p(T)$? Здесь c — набор концентраций всех веществ; $\vec{c}$, $\overleftarrow{c}$ — наборы концентраций исходных веществ и продуктов соответственно. Такое представление для скорости по маршруту в прямом и обратном направлениях справедливо в ряде случаев.

1. Цикл единствен. Тогда (см. § 2)

$$\frac{W^+(c)}{W^-(c)} = \frac{\prod_i b_i^+}{\prod_i b_i^-} \cdot \frac{f^+(\vec{c})}{f^-(\overleftarrow{c})} = K_p(T) \frac{f^+(\vec{c})}{f^-(\overleftarrow{c})}. \quad (3.66)$$

Здесь $K_p(T)$ — константа равновесия «естественной» брутто-реакции; $f^+(\vec{c})$, $f^-(\overleftarrow{c})$ — кинетические закономерности, соответствующие протеканию этой реакции в прямом и обратном направлениях. Они записываются согласно закону действия масс.

2. Циклов несколько, но они имеют только общие вершины (промежуточные вещества). В этом случае каждая стадия участвует только в одном простом цикле. Циклическая характеристика для каждой стадии единственна.

3. Стадия участвует в различных циклах, однако все циклы, кроме одного, равновесны и их циклические характеристики равны нулю.

Заметим, что если стадия участвует в простом цикле, с брутто-уравнением $0=0$, то для такого цикла $C=0$. Такие простые циклы никак не сказываются на структуре числителя: они лишь меняют выражения, стоящие в знаменателе. На случаи 1—3 указывалось в работе [50], но, кроме того, возможен случай.

4. Стадия участвует в простых циклах, «естественные» брутто-уравнения которых одинаковы.

Следовательно, циклические характеристики этих циклов связаны пропорциональной зависимостью, аналогичной (3.65). Представление (3.66) здесь сохраняется.

Напомним (см. гл. 2), что стационарная скорость изменения концентрации вещества W и стационарная скорость стадии w_u связаны соотношением $W_A = \sum_u \gamma_{u,A} w_u$, где $\gamma_{u,A}$ — стехиометрический коэффициент наблюдаемого вещества A в стадии u .

Если у всех простых циклов «естественные» брутто-уравнения одинаковы, очевидно, что все сказанное о кинетических зависимостях w_α справедливо и для зависимостей W_α .

С помощью формы (3.64) легко проанализировать сопряжение циклов (см. § 4).

Типичному механизму  соответствуют кинетические уравнения

$$W^I = C_1 P_1 \left/ \left(\sum_x D_x \right) \right. \quad \text{и} \quad W^{II} = C_2 P_2 \left/ \left(\sum_x D_x \right) \right., \quad (3.67)$$

а механизму



$$W^I = (C_1 P_1 + C_{\text{общ}}) \left/ \left(\sum_x D_x \right) \right.; \quad W^{II} = (C_2 P_2 - C_{\text{общ}}) \left/ \left(\sum_x D_x \right) \right., \quad (3.68)$$

где $C_{\text{общ}}$ — циклическая характеристика общего цикла, получающегося при удалении дуги (X_1, X_2) ($P_{\text{общ}} = 1$).

Сравним выражения (3.67) и (3.68). Случаю (3.67) соответствует термин «кинетическое сопряжение». Присоединение дополнительного цикла сказывается на скорости стадии, но не может привести к изменению направления ее протекания. Случай (3.68) соответствует термину «термодинамическое сопряжение», когда в силу появления сопряженного потока, отраженного членом $C_{\text{общ}}$, возникает возможность изменить и величину скорости стадии, и ее знак, т. е. направление. Это два разных типа сопряжения, следующие из (3.64). Монопараметрические зависимости скорости реакции будут нами исследованы ниже.

§ 9. НАБЛЮДАЕМЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТАЛЬНОГО МЕХАНИЗМА

Анализ наблюдаемых кинетических параметров, прежде всего наблюдаемого порядка скорости реакции и наблюдаемой энергии активации, является неотъемлемой частью кинетических исследований сложных каталитических реакций.

Следуя [46], термин «наблюдаемый порядок» и «наблюдаемая энергия активации» корректно употреблять лишь для степенных кинетических зависимостей. Здесь мы будем исследовать соотношения между экспериментально определяе-

мыми величинами $\frac{\partial \ln W}{\partial \ln [A]}$ и $\frac{\partial \ln W}{\partial \ln (-1/RT)}$ и характеристиками детального механизма. Такие соотношения представляются нам весьма информативными. В качестве объекта анализа выбрана одномаршрутная каталитическая реакция с механизмом, линейным относительно промежуточных веществ.

Определения из теории графов приведены ранее. Стационарная скорость изменения вещества $W_A = p \cdot W$, где p — число стадий, в которых участвует вещество А (следует оговорить, что в стадиях механизмов каталитических реакций, как правило, участвует не более одной молекулы газообразного вещества); W — стационарная скорость по маршруту.

9.1. Наблюдаемый порядок реакции

Проведем вначале некоторые преобразования выражения для стационарной скорости по маршруту. Каждый путь, соответствующий слагаемому D_x , может включать несколько стадий расходования одного и того же реагента. Тогда вес соответствующего каркаса будет характеризоваться показателем степени, с которым входит в него концентрация этого реагента. Такой показатель есть общее число молекул, которое расходуется во всех стадиях данного пути. На основании изложенного знаменатель $\sum_x D_x$ можно представить как полином относительно концентраций некоторого реагента. Приняв, что выбранное вещество А реагирует в p стадиях n -стадийного одномаршрутного механизма, запишем знаменатель стационарной скорости в виде

$$\sum_x D_x = B_0 + B_1[A] + B_2[A]^2 + \dots + B_p[A]^p. \quad (3.69)$$

Аналогично преобразуя числитель, запишем W следующим образом:

$$W = (K[A]^p - B^-) / (B_0 + B_1[A] + \dots + B_p[A]^p), \quad (3.70)$$

где $B_0, B_1, \dots, B_p, B^- = \prod_i b_i^-$ — есть функции состава и температуры, не зависящие от концентрации вещества А;

$$K = \prod_i b_i^+ / [A]^p.$$

Имеем

$$m_A = \frac{\partial \ln W}{\partial \ln [A]} = \frac{\partial \ln W}{\partial [A]} \bigg/ \frac{\partial \ln [A]}{\partial A} = \frac{pK [A]^p}{K [A]^p - B^-} - \frac{B_1 [A] + 2B_2 [A]^2 + \dots + pB_p [A]^p}{B_0 + B_1 [A] + \dots + B_p [A]^p} = \frac{K [A]^p [pB_0 + (p-1)B_1 [A] + \dots + B_{p-1} [A]^{p-1}] + B^-}{(K [A]^p - B^-) (B_0 + B_1 [A] + \dots + B_p [A]^p)} + \frac{B^- [B_1 [A] + \dots + B_p [A]^p]}{(K [A]^p - B^-) (B_0 + B_1 [A] + \dots + B_p [A]^p)}$$

После ряда преобразований получим

$$m_A = \frac{\partial \ln W}{\partial \ln [A]} = 1 - \frac{\sum \text{каркасов с } [A]^p}{B_0 + B_1 [A] + \dots + B_p [A]^p} + \sum_{i=1}^{p-2} (p-i-1) \times \frac{\sum \text{каркасов, содержащих } [A]^i}{B_0 + B_1 [A] + \dots + B_p [A]^p} + \frac{pB^-}{K [A]^p - B^-}. \quad (3.71)$$

Очевидно, что $\frac{\partial \ln W_A}{\partial \ln [A]} = \frac{\partial \ln W}{\partial \ln [A]} = m_A$.

Рассмотрим выражение (3.71). Перепишем его в виде

$$m_A = \sum_{i=0}^{p-1} (p-i) \times \frac{\sum \text{каркасов, содержащих } [A]^i}{B_0 + B_1 [A] + \dots + B_p [A]^p} + \frac{pB^-}{K [A]^p - B^-}. \quad (3.72)$$

Дадим некоторые предварительные замечания, которые будут нужны нам впоследствии.

1. Если вещество А взаимодействует не со всеми промежуточными веществами (как правило, это так), то такой одномаршрутный механизм можно представить следующим образом (рис. 3.5). В данном механизме вещество А реагирует лишь в стадиях, заключенных между вершинами i и $(j+1)$. Пусть для определенности $j > i$. Первая стадия, где реагирует А, — стадия i ; последняя стадия —

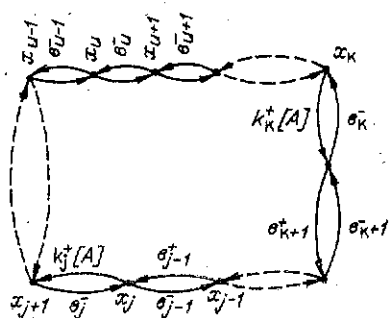


Рис. 3.5. Граф одномаршрутной каталитической реакции.

стадия j . Очевидно, что $(j+1-u) \geq p$. Последнее соотношение говорит о том, что вещество взаимодействует не со всеми промежуточными веществами, находящимися между вершинами X_u и X_j . Возможны промежуточные вещества из этого интервала, с которыми вещество A не взаимодействует. Обозначим множество индексов i , для которых X_i взаимодействует с веществом A , через I .

II. Для общности доказательства будем рассматривать маршрут, все стадии которого обратимы. Отсутствие обратимости какой-либо стадии приводит к тому, что веса каркасов, содержащих обратную реакцию данной стадии, следует полагать равными нулю.

В предположении I и II для линейного n -стадийного одномолекулярного механизма (рис. 3.5) справедливо соотношение

$$\sum_{i=0}^{p-1} (p-1) \times \frac{\sum \text{каркасов, содержащих } [A]^i}{B_0 + B_1 [A] + \dots + B_p [A]^p} = \\ = \sum_i x_i + \left(\sum_i D_{(i-1)}^- \right) / \sum_x D_x. \quad (3.73)$$

Здесь суммирование осуществляется по тем i , для которых X_i взаимодействует с веществом A ; $D_{(i-1)}^-$ — сумма весов всех каркасов графа, содержащих обратную реакцию $(i-1)$ -й стадии.

Справедливость (3.73) можно показать, используя тот факт, что при суммировании слагаемых в правой части перед каждым каркасом, содержащим $[A]^n$, появится множитель $(p-k)$. Строгое математическое доказательство из-за громоздкости здесь опущено.

Запишем общую формулу для наблюдаемого порядка обратимой n -стадийной реакции с учетом (3.72) и (3.73):

$$m_A = \frac{\partial \ln W}{\partial \ln [A]} = \sum_i x_i + \left(\sum_i D_{(i-1)}^- \right) / \sum_x D_x + p \frac{W^-}{W}. \quad (3.74)$$

Здесь W^- — скорость реакции в обратном направлении; W — общая скорость реакции.

Уравнение (3.74) имеет интересный физико-химический смысл. Оказывается, наблюдаемый порядок определяют три составляющие.

1. Сумма стационарных степеней покрытий промежуточных веществ, реагирующих с веществом A .

2. Сумма величин $D_{(i-1)}^- / \sum_x D_x$, каждое из слагаемых которой представляет отношение суммы весов каркасов, со-

державших обратную реакцию $(i-1)$ -й стадии, к весам всех каркасов графа реакции. Наличие обратной реакции, в которой участвует промежуточное вещество X_i , уменьшает его стационарную степень покрытия. Суммирование осуществляется по всем $i \in I$. Величину $D_{(i-1)}^- \left| \sum_x D_x \right.$ определим как

«долю» обратной реакции $(i-1)$ -й стадии. Аналогично может быть определена «доля» прямой реакции i -й стадии.

3. Величина $(\prod b_i^-) / (\prod b_i^+ - \prod b_i^-) = W^- / W = (K_p f^+(\vec{c}) / f^-(\vec{c}) - 1)^{-1}$, где K_p — константа равновесия брутто-реакции; $\vec{c}$ и $\vec{c}$ — векторы концентраций исходных веществ и продуктов, соответственно; $f^+(\vec{c})$ и $f^-(\vec{c})$ — выражения, записанные для прямой и обратной «естественной» брутто-реакции (в смысле § 2 этой главы). Величина W^- / W характеризует обратимость реакции в целом.

Таким образом, наблюдаемый порядок является «трех-ступенчатым», определяясь суммой концентраций промежуточных веществ, обратимостью предшествующих стадий и, наконец, обратимостью реакции в целом.

Приведем без доказательства соотношения:

$$a) (D_i^+ + D_{(i-1)}^-) \left| \sum_x D_x + x_i = 1, \quad (3.75) \right.$$

т. е. сумма долей стадии, в которых участвует i -е промежуточное вещество, равна концентрации всех других промежуточных веществ;

$$б) \sum_{i=1}^n D_i^+ + \sum_{i=1}^n D_i^- = (n-1) \sum_x D_x.$$

Естественным является вопрос: каким образом «доля» обратимой (прямой) реакции i -й стадии связана с наблюдаемыми величинами?

В предположении, что вещество А реагирует лишь в одной стадии, воспользовавшись (3.74) и (3.75), получим

$$D_i^+ \left| \sum_x D_x = 1 - m_A + W^- / W. \right.$$

Если экспериментально найти порядок скорости реакции по продукту В, то можно определить и долю обратной реакции $(i-1)$ -й стадии:

$$D_{(i-1)}^- \left| \sum_x D_x = 1 - m_B - W^+ / W. \right.$$

Здесь m_B — порядок скорости реакции по веществу В (ве-

щество В участвует лишь в обратной реакции $(i-1)$ -й стадии).

В рассмотренном случае, когда исходное вещество А участвует в прямой реакции i -й стадии, а продукт (вещество В) — в обратной реакции $(i-1)$ -й стадии, стационарная степень покрытия определяется следующим образом: $x_i = m_A + m_B$.

Из соотношения (3.74) легко можно получить различные частные случаи. Если вещество А взаимодействует только в одной i -й стадии и хотя бы одна из стадий реакции необратима, то

$$m_A = x_i + D_{i-1}^- / \sum_x D_x.$$

Если x_i расходуется только в прямой реакции i -й стадии (т. е. стадия $(i-1)$ необратима), то получаем

$$m_A = x_i. \quad (3.76)$$

Следует отметить, что попытки найти связь между наблюдаемыми кинетическими порядками и степенями покрытия предпринимались еще в работе [51]. Здесь показатели степеней кинетических зависимостей $W = k[A]^m[B]^n$ трактовались, например, так: $m = m' - \theta_A \alpha_i / \alpha_A$, где m' — число частиц А, входящих в активированный комплекс; α_A и α_i — количество мест поверхности, занятых соответственно веществом А и активированным комплексом; θ_A — степень покрытия поверхности веществом А. Очевидно, если $m' = \alpha_A = \alpha_i = 1$, то $m = 1 - \theta_A$.

Соотношение (3.76) приводилось для необратимого двухстадийного механизма 1) $A + Z \rightarrow AZ$; 2) $AZ + B \rightarrow AB + Z$ в [52]. Однако на роль соотношения (3.76) при интерпретации кинетических зависимостей и, в частности, на их связь со степенями покрытия впервые отчетливо указано Г. И. Голдцом [53].

Если одномолекулярный механизм — совокупность необратимых стадий, а вещество А участвует в нескольких из них, то $m_A = \sum_i x_i$, где x_i — концентрации i -х промежуточных веществ, с которыми реагирует А. Это соотношение легко получить из (3.74) с учетом необратимости всех стадий.

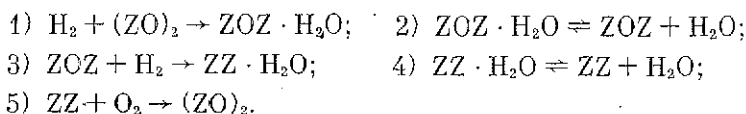
Рассмотрим вопрос о возможной величине наблюдаемого порядка скорости реакции. Для необратимого случая наблюдаемый порядок никогда не может превышать единицы, в скольких бы стадиях не участвовал реагент. Обратимость отдельных стадий увеличивает наблюдаемый порядок, но он никогда не превысит величину p (p — число стадий, в ко-

торых участвует реагент А), если вся реакция в целом необратима, т. е. $W^- = 0$. Этот вывод следует непосредственно из формы (3.74) и (3.75). Однако, если реакция в целом обратима, в принципе наблюдаемый порядок может быть сколь угодно большим. Следует только иметь в виду, что по величине $\partial \ln W / \partial \ln [A]$ вблизи равновесия нельзя судить о величине $\partial W / \partial [A]$, так как $W^+ \simeq W^-$ и величина $W^-/W \rightarrow \infty$.

Примеры.

1. Рассмотрим применение наблюдаемых порядков скорости реакции для анализа реакции окисления водорода на окислах переходных металлов IV периода.

Совокупность стадий детального механизма имеет вид [47, 54]



Стационарные концентрации промежуточных веществ для этой схемы легко определяются. Стационарная скорость запишется в виде

$$W = k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2] / \Sigma, \quad (3.77)$$

где

$$\begin{aligned} \Sigma = & k_1 k_2 k_3 k_4 [\text{H}_2]^2 + k_2 k_4 k_5 (k_1 + k_3) [\text{H}_2] [\text{O}_2] + \\ & + k_1 k_2 k_3 k_{-4} [\text{H}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}] + k_1 k_3 k_5 (k_2 + k_4) [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2] + \\ & + k_1 k_4 k_5 k_{-2} [\text{H}_2] [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}]. \end{aligned}$$

Из (3.74) легко получить

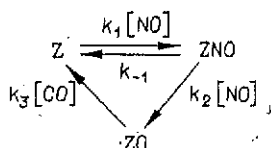
$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2} &= \left(\frac{\partial \ln W}{\partial \ln [\text{H}_2]} \right)_{[\text{O}_2], [\text{H}_2\text{O}], T = \text{const}} = [(\text{ZO})_2] + [\text{ZOZ}] + D_2^- / \Sigma = \\ &= k_2 k_4 k_5 (k_1 + k_3) [\text{H}_2] [\text{O}_2] / \Sigma + k_1 k_4 k_5 k_{-2} [\text{H}_2] [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}] / \Sigma; \\ m_{\text{O}_2} &= \left(\frac{\partial \ln W}{\partial \ln [\text{O}_2]} \right)_{[\text{H}_2], [\text{H}_2\text{O}], T = \text{const}} = [\text{ZZ}] + D_4^- / \Sigma = \\ &= k_1 k_2 k_3 k_4 [\text{H}_2]^2 / \Sigma + k_1 k_3 k_5 k_{-4} [\text{H}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}] / \Sigma; \\ m_{\text{H}_2\text{O}} &= \left(\frac{\partial \ln W}{\partial \ln [\text{H}_2\text{O}]} \right)_{[\text{H}_2], [\text{O}_2], T = \text{const}} = - (k_1 k_2 k_3 k_{-4} [\text{H}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}] + \\ &+ k_1 k_4 k_5 k_{-2} [\text{H}_2] [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}]) / \Sigma. \end{aligned}$$

Тот факт, что $m_{\text{H}_2\text{O}} \neq 0$, объясняет влияние воды, обнаруженное в экспериментах при недостаточном вымораживании.

Легко показать, что $m_{\text{H}_2} + m_{\text{O}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} = [(\text{ZO})_2] + [\text{ZOZ}] + [\text{ZZ}]$.

При больших величинах $k_3[\text{O}_2]$ в предположении $k_1 = k_3$, $k_2 = k_4$, $k_{-2} = k_{-4}$, аналогичном сделанному в [47], получим $m_{\text{H}_2}/|m_{\text{H}_2\text{O}}| = 2/(b_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}}) + 1$, откуда можно определить величину адсорбционного коэффициента $b_{\text{H}_2\text{O}} = k_{-2}/k_2 = k_{-4}/k_4$ (литературные оценки последнего редки и неточны). Детально этот вопрос рассмотрен В. И. Маршневой и Г. С. Яблонским в [49].

II. Рассмотрим каталитическую реакцию окиси азота с окисью углерода на серебре. В области низких температур, где реакция характеризуется низкой селективностью, механизм представляет совокупность стадий [48]: 1) $\text{Z} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{ZNO}$; 2) $\text{ZNO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{ZO}$; 3) $\text{ZO} + \text{CO} \rightarrow \text{Z} + \text{CO}_2$. Граф, соответствующий механизму, имеет вид



Скорость одномаршрутной реакции:

$$W = k_1 k_2 k_3 [\text{NO}]^2 [\text{CO}] / \Sigma,$$

где $\Sigma = k_1 k_2 [\text{NO}]^2 + k_2 k_3 [\text{NO}] [\text{CO}] + k_1 k_3 [\text{NO}] [\text{CO}] + k_{-1} k_3 [\text{CO}]$. Легко показать, что

$$m_{\text{CO}} = \frac{\partial \ln W}{\partial \ln [\text{CO}]} = [\text{ZO}], \quad m_{\text{NO}} = \frac{\partial \ln W}{\partial \ln [\text{NO}]} = [\text{Z}] + [\text{ZNO}] + k_3 k_{-1} [\text{CO}] / \Sigma.$$

Величина m_{CO} , оцененная на экспериментальных данных, близка к единице. Поскольку $m_{\text{CO}} = [\text{ZO}]$, то можно говорить о том, что в этой области температур поверхность практически вся покрыта кислородом, а стадия 3 является лимитирующей. Детальнее об этом см. работу [49].

Таким образом, рассмотренные примеры позволяют говорить, что кинетический порядок скорости реакции либо комбинация порядков по различным веществам могут быть использованы для оценки стационарных концентраций промежуточных веществ.

Может быть весьма полезно отношение наблюдаемых порядков по различным веществам. Эта величина есть оценка отношения степеней покрытия. Ее преимущество состоит в том, что она не содержит громоздкого знаменателя $\sum_x D_x$.

В этом смысле такая характеристика одномаршрутной реак-

ции аналогична известной характеристике многомаршрутных реакций — селективности.

С помощью наблюдаемых порядков можно в принципе различать и некоторые механизмы. Так, для схемы: 1) $A + B + Z \rightarrow ABZ$; 2) $ABZ \rightarrow AB + Z$ $m_A = m_B = [Z]$. Для схемы: 1) $A + Z \rightarrow AZ$; 2) $AZ + B \rightarrow AB + Z$ $m_A = [Z]$; $m_B = [AZ]$; $m_A + m_B = 1$ (очевидно, схемы неразличимы лишь при $m_A = m_B = 0,5$).

Зная оценку степени покрытия, полученную из наблюдаемого порядка, легко дать и оценку констант скоростей соответствующих реакций. Приведем также некоторые соотношения, имеющие место для необратимого двухстадийного механизма: 1) $A + Z \rightarrow AZ$; 2) $AZ \rightarrow B + Z$;

$\frac{\partial \ln W}{\partial \ln [A]} = [Z]$; $\frac{\partial \ln [Z]}{\partial \ln [A]} = \frac{\partial^2 (\ln W)}{\partial (\ln [A])^2} = [AZ] = 1 - [Z]$. Таким образом,

$$\frac{\partial \ln W}{\partial \ln [A]} + \frac{\partial^2 \ln W}{\partial (\ln [A])^2} = 1.$$

9.2. Наблюдаемая энергия активации

Перепишем выражение для стационарной скорости по маршруту

$$W = (\prod b_i^+ - \prod b_i^-) / (\Sigma V_{\text{пр.}i} + \Sigma V_{\text{обр.}i} + \Sigma V_{\text{см.}i}), \quad (3.78)$$

где $V_{\text{пр.}i}$ — вес каркаса вершины i , содержащего лишь прямые реакции стадий; $V_{\text{обр.}i}$ — вес каркаса вершины i , содержащего лишь обратные реакции стадий; $V_{\text{см.}i}$ — сумма весов каркасов i -й вершины, содержащих как прямые, так и обратные реакции стадий.

Приведем также формулу, выражающую стационарную концентрацию i -го промежуточного вещества

$$[x_i] = (V_{\text{пр.}i} + V_{\text{обр.}i} + V_{\text{см.}i}) / (\Sigma V_{\text{пр.}i} + \Sigma V_{\text{обр.}i} + \Sigma V_{\text{см.}i}). \quad (3.79)$$

Для вывода уравнения, связывающего наблюдаемую энергию активации с характеристиками детального механизма, покажем справедливость следующего утверждения.

Для одномаршрутного линейного механизма в предположении аррениусовской зависимости константы скорости от температуры (т. е. $k_j^\pm = k_{0j}^\pm \exp(-E_j^\pm/RT)$) справедливо

$$E_{\text{набл}} = \frac{\partial \ln W}{\partial (-1/RT)} = \sum_i x_i E_i^+ + \sum_{i=2}^{n+1} (E_i^+ - E_{(i-1)}^-) D_{(i-1)}^- / \sum_x D_x + \\ + \left(\sum_i E_i^+ - \sum_i E_i^- \right) W^- / W; \quad E_{n+1}^+ = E_1^+. \quad (3.80)$$

Здесь E_i^+ , E_i^- — энергии активации прямой и обратной реакций i -й стадии соответственно; $(-\Delta H_p) = \left(\sum_i E_i^- - \sum_i E_i^+ \right)$ — тепловой эффект брутто-реакции.

Для вывода (3.80) запишем $\frac{\partial \ln W}{\partial (-1/RT)}$, используя выражение (3.78):

$$\frac{\partial \ln W}{\partial (-1/RT)} = ((\sum E_i^+) \prod b_i^+ - (\sum E_i^-) \prod b_i^-) / (\prod b_i^+ - \prod b_i^-) - \\ - \left[\sum B_{\text{пр.}i} \left(\sum_{j \neq i} E_j^+ \right) + \sum B_{\text{обр.}i} \left(\sum_{j \neq i} E_j^- \right) + \sum_i \sum_k \left[\left(\sum_{j=k+1}^{i-1} E_j^+ + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \sum_{j=1}^{k-1} E_j^- \right) \prod_{j=k+1}^{i-1} b_j^+ \prod_{j=1}^{k-1} b_j^- \right] \right] / \sum_i (B_{\text{пр.}i} + B_{\text{обр.}i} + B_{\text{см.}i}).$$

Приводя последнее выражение к общему знаменателю, легко выделить $\sum x_i E_i^+$ и $(\sum E_i^+ - \sum E_i^-) \prod b_i^- / (\prod b_i^+ - \prod b_i^-)$. Можно показать, что оставшиеся слагаемые преобразуются к виду $\sum_i (E_i^+ - E_{(i-1)}^-) D_{(i-1)}^- / \sum_x D_x$. Строгое доказательство справедливости (3.80) из-за его громоздкости приводить не будем.

Обратим внимание на параметр $\Delta E_i = (E_i^+ - E_{(i-1)}^-)$ в (3.80). Это энергетический параметр i -го промежуточного вещества — разность энергий активации двух реакций, в которых участвует одно и то же промежуточное вещество. Легко показать, что $\sum_i \Delta E_i = \sum_i (-\Delta H_{p,i}) = (-\Delta H_p)$. Величина $D_{(i-1)}^- / \sum_x D_x$ ранее определена нами как доля обратной реакции $(i-1)$ -й стадии.

По аналогии с (3.74) рассмотрим различные частные случаи и для (3.80). Если хотя бы одна стадия необратима, то справедливо равенство

$$E_{\text{набл}} = \sum_i x_i E_i^+ + \sum_{i=2}^{n+1} (E_i^+ - E_{(i-1)}^-) D_{(i-1)}^- / \sum_x D_x, \quad E_{n+1}^+ = E_1^+.$$

Если $\Delta E_i \simeq 0$, соответствующие члены пропадают. Если необратимы все стадии, $E_{\text{набл}} = \sum_i x_i E_i^+$. Отметим, что последнее соотношение для двухстадийного механизма приводилось ранее в работе [55].

Выражение для наблюдаемой энергии активации (3.80) родственно выражению для наблюдаемого порядка скорости реакции своей «трехступенчатостью». Здесь три слагаемых, которые определяют соответственно вклад промежуточных веществ, отдельных обратимых стадий, обратимость сложной реакции в целом.

Зададимся вопросом: может ли наблюдаемая энергия активации превышать энергию активации элементарных стадий?

Если все стадии необратимы, то в соответствии с (3.80) $E_{\text{набл}}$ не может быть больше энергии активации отдельных стадий. Если обратима лишь часть стадий, то $E_{\text{набл}}$ может превышать максимальную энергию активации стадий, но не может быть больше, чем $\sum_i E_i^+$. И, наконец, если обратимы все стадии, то $E_{\text{набл}}$ может быть в принципе сколь угодно большой. Так же как и в случае с наблюдаемым порядком реакции, следует иметь в виду, что по величине $\frac{\partial \ln W}{\partial (-1/RT)}$ нельзя судить о величине $\partial W / \partial T$ вблизи равновесия.

Росту $E_{\text{набл}}$ при прочих равных условиях будет способствовать эндотермичность брутто-реакции: $\sum_i E_i^+ > \sum_i E_i^-$. Уменьшению же $E_{\text{набл}}$ содействует экзотермичность брутто-реакции $\sum_i E_i^- > \sum_i E_i^+$.

Пример. Реакция окисления водорода на окислах переходных металлов IV периода (механизм см. ранее) [47, 54, 48].

В предположении $k_1 = k_3$, $k_2 = k_4$, $k_{-2} = k_{-4}$ и больших значениях $k_5[\text{O}_2]$ стационарное кинетическое уравнение (3.77) переписывается в виде $W = k_1 k_2 [\text{H}_2] / \Sigma_1$, где $\Sigma_1 = 2k_1 [\text{H}_2] + k_2 (2 + b_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}])$. С учетом проведенных упрощений запишем:

$$E_{\text{набл}} = m_{\text{H}_2} E_1 + (1 - m_{\text{H}_2}) E_2 + |m_{\text{H}_2\text{O}}| q_{\text{H}_2\text{O}},$$

где E_1 и E_2 — энергия активации стадий 1 и 2 соответственно; $q_{\text{H}_2\text{O}}$ — теплота адсорбции воды.

При эффективном вымораживании воды в цикле, когда $m_{\text{H}_2} = 1$, $(1 - m_{\text{H}_2}) \simeq |m_{\text{H}_2\text{O}}| \simeq 0$, $E_{\text{набл}} = E_1$, т. е. наблюдаемая энергия активации совпадает с энергией активации 1-й

стадии. Зная величины наблюдаемых порядков (m_{H_2} и m_{H_2O}), $E_{набл.}$, E_1 (из эксперимента при $m_{H_2} = 1$), а также q_{H_2O} (которая определена, например, в [49]), можно найти E_2 .

Таким образом, знание наблюдаемых порядков скорости реакции и наблюдаемой энергии активации может оказаться полезным для определения энергий активации отдельных стадий сложной реакции. В заключение отметим важную аналогию между выражениями для наблюдаемых порядков скорости реакции и наблюдаемой энергией активации. Эта аналогия представляется нам существенной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Horiuti J. Stoichiometrische Zahlen und die Kinetik der chemischen Reaktionen.— J. Res. Inst. Catal., Hokkaido University, 1957, v. 5, N 1, p. 1—26.
2. Horiuti J., Nakamura T. Stoichiometric Number and the Theory of steady reaction.— Z. Phys. Chem., Neue Folge, 1957, Bd. 11, S. 358—365.
3. Темкин М. И. Кинетика стационарных реакций.— Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1, с. 156—159.
4. Темкин М. И. Кинетика сложных реакций.— В кн.: Всесоюзная конференция по химическим реакторам. Т. 4. Новосибирск: Наука, 1966, с. 628—646.
5. Темкин М. И. Кинетика стационарных сложных реакций.— В кн.: Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970, с. 57—72.
6. Темкин М. И. Кинетика гетерогенных каталитических реакций.— Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, № 1, с. 7—14.
7. Волькенштейн М. В., Гольдштейн Б. Н. Новый метод решения стационарной кинетики ферментативных реакций.— Биохимия, 1966, № 31, с. 541.
8. Волькенштейн М. В., Гольдштейн Б. Н. Применение теории графов к расчету сложных реакций.— Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 4, с. 963—965.
9. Волькенштейн М. В. Физика ферментов. М.: Наука, 1967. 200 с.
10. King E., Altman C. A schematic method of deriving the rate laws for enzyme — catalyzed reactions.— J. Phys. Chem., 1956, v. 60, N 10, p. 1375—1381.
11. Клибанов М. В., Сливко М. Г., Сливак С. И., Тимошенко В. И. Применение теории графов к построению механизма и кинетических уравнений сложной химической реакции.— В кн.: Управляемые системы. Вып. 7. Новосибирск: Наука, 1970, с. 64—69.
12. Снаговский Ю. С., Островский Г. М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Наука. 1976. 248 с.
13. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л.: Химия, 1973. 256 с.
14. Березин И. В., Клессов А. А. Практический курс химической ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976. 320 с.
15. Коршип-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1979. 280 с.

16. Темкин М. И. Кинетика реакций на поверхностях твердых тел и проблема катализатора наибольшей активности.— Журн. физ. химии, 1957, т. 31, № 1, с. 3—26.
17. Boundart M. Two-step catalytic reactions.— A. I. Ch. E. Journal, 1972, v. 18, N 3, p. 465—478.
18. Темкин М. И. Теоретические модели кинетики гетерогенных каталитических реакций.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 555—565.
19. Эвальд Г. Исследование поверхностного кислорода окиси хрома и его роли в каталитическом окислении окиси углерода методом меченых атомов. Канд. дис. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1973.
20. Боресков Г. К. Катализ. Ч. 1 и 2. Новосибирск: Наука, 1974. 267 с.
21. Голодец Г. И. Об интерпретации степенных кинетических уравнений.— Теор. и эксп. химия, 1976, т. 12, № 2, с. 188—195.
22. Спивак С. И. Методы построения моделей каталитических стационарных реакций. Канд. дис. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1973.
23. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенного катализа. М.: Наука, 1967. 607 с.
24. Башкирова С. Г., Киперман С. Л. К анализу кинетических уравнений.— Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 3, с. 631—637.
25. Кольцов Н. И., Киперман С. Л. К анализу изменений скорости реакций при различных формах кинетических моделей.— Теор. и эксп. химия, 1976, т. 12, № 6, с. 789—795.
26. Pease R. N. Characteristics of the non-explosive oxidation of propane and the butanes.— J. Am. Chem. Soc., 1929, v. 51, N 7, p. 1839—1856.
27. Чирков Н. М., Энтелс С. Г. Кинетика окисления этана.— В кн.: Кинетика цепных реакций. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950, с. 118—156.
28. Манташян А. А., Григорян Г. Л., Саакян А. С., Налбандян А. Б. Отрицательный температурный коэффициент скорости реакции окисления пропана.— Докл. АН СССР, 1972, т. 204, № 6, с. 1392—1394.
29. Мошкина Р. И., Поляк С. С., Мастеровой И. Ф., Налбандян А. Б. Механизм окисления этана. I. Феноменология и кинетика медленной реакции.— Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 5, с. 1105—1110.
30. Соколовский В. Д., Сазонов Л. А., Боресков Г. К., Москвина З. В. Гомомолекулярный и изотопный обмен кислорода на окиси лантана.— Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 1, с. 130—134.
31. Соколовский В. Д., Сазонов Л. А., Боресков Г. К., Москвина З. В. Кинетика гомомолекулярного изотопного обмена кислорода на окиси самария.— Кинетика и катализ, 1968, т. 9, № 4, с. 784—788.
32. Артамонов Е. В., Сазонов Л. А. Каталитическая активность окислов редкоземельных элементов и реакции окисления окиси углерода.— Кинетика и катализ, 1972, т. 12, № 4, с. 961—968.
33. Сазонов Л. А., Слинко М. Г., Артамонов Е. В. Механизм реакции окисления СО на окислах редкоземельных металлов.— Первый советско-японский семинар по катализу. Препринт № 28. Новосибирск, 1978.
34. Артамонов Е. В., Преображенская Л. В., Москвина З. В., Сазонов Л. А. Изотопный обмен кислорода и окисления окиси углерода на окиси лантана.— Совещание по изотопному обмену на твердых катализаторах. Препринт № 6. Новосибирск, 1973.
35. Быков В. И., Яблонский Г. С. Оценка числа локальных экстремумов в задачах теоретической оптимизации химических процес-

- сов.— В кн.: Управляемые системы, Вып. 11. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1973, с. 96—109.
36. Быков В. И., Яблонский Г. С. Полиэкстремальность в задачах теоретической оптимизации каталитических процессов. Стационарная кинетическая модель.— В кн.: Математические проблемы химии. Новосибирск: изд. ВЦ СО АН СССР, 1973, с. 180—193.
 37. Яблонский Г. С., Быков В. И. Температурные зависимости стационарной скорости n -стадийной одномаршрутной каталитической реакции.— Теор. и эксп. химия, 1978, т. 14, № 4, с. 467—473.
 38. Яблонский Г. С., Быков В. И. Анализ стационарных кинетических характеристик n -стадийной одномаршрутной каталитической реакции (линейный механизм).— Теор. и эксп. химия, 1978, т. 14, № 4, с. 529—533.
 39. Гельштейн А. И., Слинко М. Г., Щеглова Г. Г. и др. Динамическая кинетическая модель процесса газозафазного гидрирования ацетилена.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 709—718.
 40. Боровенская Г. С., Яблонский Г. С., Сазонов Л. А. и др. Определение параметров кинетической модели нестационарного каталитического процесса (на примере окисления СО на катализаторе La_2O_3).— Материалы пятой Всесоюзной конференции по моделированию химических и нефтеперерабатывающих процессов и реакторов.— Химреактор-5. Т. 1. Уфа, 1974, с. 48—52.
 41. Уэбб Л. Ингибиторы ферментов и метаболизма. Общие принципы торможения. М.: Мир, 1966. 862 с.
 42. Мэзон С., Циммерман Г. Электронные цепи, сигналы, системы. М.: ИЛ, 1963. 619 с.
 43. Берж К. Теория графов и ее применения. М.: ИЛ, 1962. 319 с.
 44. Холл М. Комбинаторика. М.: Мир, 1970. 424 с.
 45. Зыков А. А. Теория конечных графов. Новосибирск: Наука, 1969. 543 с.
 46. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
 47. Исмагилов З. Р., Поповский В. В., Булгаков Н. Н. и др. Изучение механизма реакции каталитического окисления водорода на окислах металлов II периода методом кинетического изотопного эффекта.— Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 2, с. 401—407.
 48. Богданчикова Н. Е., Боресков Г. К., Ждан П. А. и др. Кинетика и механизм каталитической реакции окиси азота с окисью углерода на серебре.— Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 5, с. 1275—1281.
 49. Маршинева В. И., Яблонский Г. С. Влияние воды на кинетику окисления водорода на окислах переходных металлов IV периода.— Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 3, с. 695—705.
 50. Хоменко А. А., Апельбаум А. О., Шуб Ф. С., Темкин М. И. О кинетике двухмаршрутной реакции, один из маршрутов которой равновесный.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 1, с. 151.
 51. Скейт Г., Ван-Рейен Л. Структура и активность металлических катализаторов, нанесенных на силикагель.— В кн.: Катализ. Исследование поверхности катализаторов. М.: ИЛ, 1960, с. 153—237.
 52. Соколовский В. Д. Исследования механизма гетерогенного каталитического окисления и поиск катализаторов для новых реакций, селективных окислительных превращений низших парафинов. Канд. дис. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1967.
 53. Голодец Г. И. Зависимость между каталитической активностью и селективностью.— Теор. и эксп. химия, 1978, т. 14, № 4, с. 474—482.
 54. Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К. Исследование механизма реакции каталитического окисления водорода на окиси железа.— Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 4, с. 852—862.

55. Ильченко Н. И., Голодец Г. И. Кинетика и механизм избирательного гетерогенно-каталитического окисления аммиака.— В кн.: Катализ и катализаторы. Вып. 12. Киев: Наукова думка, 1974, с. 14—25.
56. Яблонский Г. С., Быков В. И. Упрощенная форма записи кинетического уравнения n -стадийной одномаршрутной каталитической реакции.— Докл. АН СССР, 1977, т. 223, № 4, с. 642—647.
57. Яблонский Г. С., Быков В. И. Упрощенная форма записи кинетического уравнения сложной каталитической реакции с одномаршрутным механизмом.— Кинетика и катализ, 1977, т. 18, вып. 6, с. 1561—1567.
58. Яблонский Г. С., Быков В. И. Анализ структуры кинетического уравнения сложной каталитической реакции (линейный одномаршрутный механизм).— Теор. и эксп. химия, 1979, т. 15, № 1, с. 41—45.
59. Яблонский Г. С., Быков В. И. Структурированные кинетические уравнения сложных каталитических реакций.— Докл. АН СССР, 1977, т. 238, № 3, с. 645—648.
60. Яблонский Г. С., Быков В. И. О сложных температурных зависимостях скоростей стационарных каталитических реакций. I.— Кинетика и катализ, 1976, т. 17, вып. 1, с. 102—107.
61. Яблонский Г. С., Быков В. И., Сазонов Л. А. О сложных температурных зависимостях скоростей стационарных каталитических реакций. II.— Кинетика и катализ, 1976, т. 17, вып. 1, с. 108—111.
62. Евстигнеев В. А., Яблонский Г. С. К обоснованию одного соотношения стационарной кинетики каталитических реакций.— Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 6, с. 1549—1555.
63. Евстигнеев В. А., Яблонский Г. С., Быков В. И. Общая форма стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции (многомаршрутный линейный механизм).— Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 4, с. 871—874.
64. Яблонский Г. С., Евстигнеев В. А., Носков А. С., Быков В. И. Анализ общей формы стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции.— Кинетика и катализ, 1981, т. 22, вып. 3, с. 738—743.

Заканчивая эту книгу, нам представляется полезным констатировать, что нынешние исследования кинетических моделей каталитических реакций развиваются в следующих направлениях.

1. Общий анализ. Здесь ставится целью нахождение взаимосвязи между видом поведения (динамического и стационарного) реакции и ее механизмом. Полученные результаты дают возможность, например, выделять классы механизмов, обладающих тем или иным динамическим поведением, и позволяют качественно интерпретировать экспериментальные данные [1]. Результаты ряда работ этого направления, где активно используется терминология теории графов, обобщены в обзоре Б. Кларка [2].

2. Анализ простейших моделей нелинейной кинетики (кинетики гетерогенного катализа в частности). Задача состоит в том, чтобы, выделив простейшие модели нелинейной кинетики, максимально полно исследовать их стационарные и релаксационные характеристики. Полученные совокупности типовых зависимостей позволяют облегчить понимание сложных реакций, состоящих из более простых «типовых» блоков.

3. Анализ кинетики конкретных каталитических реакций. В кинетике гетерогенного катализа в качестве таких реакций выбираются, как правило, модельные реакции глубокого окисления на металлах (например, окисления CO и H_2).

Первое направление представлено в данной книге. Во второй части нашей предполагаемой диалогии будут даны результаты исследования кинетики модельных каталитических реакций, в качестве которых в гетерогенном катализе со времен Ленгмюра выступают реакции окисления простых молекул (CO, H_2 и др.) на металлах VIII группы. Здесь же будет дан анализ кинетических зависимостей простых нелинейных механизмов, допускающих множественность стационарных состояний. Так что второе и третье направления составят предмет нашей следующей книги.

Зная динамическое поведение сложных химических (в нашем случае каталитических) реакций, мы будем понимать, как проводить эти реакции в оптимальных условиях. Результаты исследования кинетических моделей должны лечь в основу математического моделирования химических реакторов, в которых протекают процессы с возможным нетривиальным кинетическим поведением. Реальные системы как раз могут оказаться таковыми: во-первых, далеки от равновесия; во-вторых, нелинейными; в-третьих, многомерными. Вряд ли связанные с этим трудности будут преодолены до конца, но, по нашему мнению, в ближайшее время будет создана эффективная теория, отвечающая на ряд важных вопросов и, прежде всего, дающая основы для понимания связи вида наблюдаемых кинетических зависимостей со структурой механизма.

В конце 50-х годов Дэюро Хориути, определяя ситуацию в химической кинетике, назвал ее «хаосом» [3]. Эксперимент, обнаруживший сложное кинетическое поведение, казалось, усилил эту точку зрения. Однако в последнее десятилетие положение резко изменилось. Новые представления математической физики, связанные с исследованием нелинейных систем, «странных аттракторов» в частности [4, 5], вынуждают нас понять: сложная динамика («хаос») есть следствие определенного закона. В кинетическом Хаосе проглядывает Гармония. Мы надеемся увидеть ее еще яснее.

Целью нашей работы было развить теорию кинетики гетерогенно-каталитических реакций, дающую возможность связывать особенности кинетических зависимостей с видом детального механизма. Прежде всего было важно создать теорию, которая позволяла бы интерпретировать критические явления и особенности переходных режимов, экспериментально обнаруженные в ряде каталитических реакций (окисления в частности).

Не нам судить, насколько мы выполнили свою задачу. Но нам хотелось бы, чтобы читатель понял: нынешняя химическая кинетика вновь переживает романтическое время, период «бури и натиска», когда новый эксперимент и новая теория действительно побуждают друг друга к дальнейшему развитию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bykov V. I., Yablonskii G. S. Steady-state multiplicity in heterogeneous catalytic reactions.—Int. Chem. Eng., 1981, v. 21, N 1, p. 142—155 (Errata see in Int. Chem. Eng., 1981, v. 21, N 4, p. 715—717).

2. Clarke B. L. Stability of complex reaction networks.— Adv. in Chem. Phys., 1980, v. 43, p. 1—217.
3. Хориути Дз. Новые воззрения в химической кинетике.— Химическая наука и промышленность, 1959, № 6, с. 783—789.
4. Странные аттракторы/Пер. с англ. под ред. Л. П. Шильникова, Я. Г. Синая. М.: Мир, 1981. 353 с. (Новое в зарубежной науке, Математика. Вып. 22).
5. Rössler O. E. Chaos in abstract kinetics: two prototypes.— Bull. of Math. Biol., 1977, v. 39, N 2, p. 275—280.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Литература	9
Глава 1. Развитие основных понятий химической кинетики гетерогенного катализа	10
§ 1. Этапы развития общей химической кинетики	—
§ 2. Развитие кинетики гетерогенного катализа	26
2.1. Модель идеального адсорбированного слоя	—
2.2. Модели реального адсорбированного слоя	33
2.3. Модели, отражающие фазовые и структурные пре- вращения катализатора	36
2.3.1. Феноменологическая модель	37
2.3.2. Модель Изинга	40
2.3.3. Топохимические модели	45
2.4. Модели, учитывающие диффузионный перенос массы	49
2.5. Модели гетерогенно-гомогенной каталитической реакции	52
2.6. Феноменологическая модель разветвленно-цепной реакции на поверхности катализатора	53
Литература	55
Глава 2. Формализм химической кинетики	63
§ 1. Элементы качественной теории дифференциальных уравнений	—
§ 2. Начальный формализм химической кинетики	73
2.1. Линейные законы сохранения	—
2.2. Стехиометрия сложной реакции	74
2.3. Графическое представление механизма реакции	76
2.4. Уравнения химической кинетики	84
2.5. Многогранник реакции	87
2.6. Скорость стадии	93
2.7. Уравнения для концентраций	94
2.8. Неидеальные системы	98
§ 3. Принцип детального равновесия и его следствия	101
3.1. Принцип детального равновесия	—
3.2. Единственность и устойчивость равновесия в за- крытых системах	109
3.3. Термодинамические ограничения на постационар- ное кинетическое поведение	119
3.4. Ограничения на нестационарное кинетическое по- ведение, налагаемые механизмом реакции	125

§ 4. Формализм химической кинетики для открытых систем	131
4.1. Уравнения кинетики для открытых систем	—
4.2. «Слабо открытые» системы	137
4.3. Стабилизация при большой скорости потока	141
§ 5. Квазистационарность	143
§ 6. Единственность, множественность и устойчивость стационарных состояний	156
6.1. Линейные механизмы	157
6.2. Механизмы без промежуточных взаимодействий	161
6.3. Квазитермодинамические системы Хорна — Джексона	167
6.4. Критерий единственности и множественности, связанный со структурой механизма	171
6.5. Некоторые итоги	176
Литература	178
Глава 3. Стационарные кинетические модели каталитических реакций с линейными механизмами	182
§ 1. Упрощенная форма записи кинетического уравнения сложной каталитической реакции с одномолекулярным механизмом	183
§ 2. Анализ структуры кинетического уравнения, сложной каталитической реакции (линейный одномолекулярный механизм)	189
§ 3. Влияние параметров реакции на стационарную скорость n -стадийной одномолекулярной каталитической реакции (линейный механизм)	196
3.1. Зависимость скорости реакции от температуры	—
3.2. Зависимость скорости реакции от парциальных давлений реагентов	202
3.3. Зависимость скорости реакции от общего давления реакционной смеси	204
§ 4. Структурированные кинетические уравнения двухмаршрутных каталитических реакций	206
§ 5. Температурные зависимости некоторых многомаршрутных реакций	212
§ 6. К обоснованию одного соотношения стационарной кинетики каталитических реакций	216
§ 7. Общая форма стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции с многомаршрутным линейным механизмом	223
§ 8. Анализ свойств общей формы стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции	228
§ 9. Наблюдаемые кинетические зависимости и характеристики детального механизма	234
9.1. Наблюдаемый порядок реакции	235
9.2. Наблюдаемая энергия активации	242
Литература	245
Заключение	249
Литература	250

Григорий Семенович Яблонский,
Валерий Иванович Быков,
Александр Николаевич Горбань

**КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Ответственный редактор
Алексей Алексеевич Иванов

Утверждено к печати Институтом катализа
СО АН СССР

Редактор издательства *Л. В. Шалина*
Художественный редактор *Т. Ф. Каминина*
Художник *Е. Ф. Зайцев*
Технический редактор *Л. П. Митеева*
Корректоры *Л. Л. Михайлова, С. М. Погудина*

ИБ № 23273

Сдано в набор 7.09.82. Подписано к печати 18.07.83. МН-05035. Формат 84×108^{1/32}. Обыкновенная гарнитура. Бумага книжно-журнальная. Усл. печ. л. 13,4. Усл. кр.-отт. 13,4. Уч.-изд. л. 16,8. Тираж 1850 экз. Заказ № 318. Цена 2 р. 80 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение, 630090, Новосибирск, 90, Советская, 18.

4-я типография издательства «Наука». 630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.
