

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР
(г. Красноярск)

Г. С. ЯБЛОНСКИЙ,
В. И. БЫКОВ, А. Н. ГОРБАНЬ

КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Ответственный редактор
канд. хим. наук *А. А. Иванов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1983

Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций.— Новосибирск: Наука, 1983.

Книга посвящена кинетическим моделям каталитических реакций. Бурное развитие исследований в этой области (прежде всего в области нестационарного катализа) обусловлено необходимостью понимания свойств системы «реакционная смесь — катализатор». Анализ кинетических зависимостей необходим как для выяснения детального механизма реакции, так и для разработки принципиально новых технологических решений.

В монографии даны элементы стационарной и нестационарной кинетики сложных реакций, в частности гетерогенного катализа. Особое внимание обращено на приложение методов теории графов и качественной теории дифференциальных уравнений. Впервые в литературе дается систематическое изложение результатов, большей частью оригинальных, позволяющих связывать наблюдаемое в эксперименте сложное динамическое поведение (множественность стационарных состояний, автоколебания скорости реакции) с видом детального механизма.

Книга предназначена для химиков-кинетиков и математиков, интересующихся формальной химической кинетикой. Она может быть полезной также преподавателям вузов физико-химического профиля.

Ил. 17. Библиогр. 330.

ВВЕДЕНИЕ

Эта книга посвящена вопросам, имеющим как физико-химический, так и математический смысл.

Широко распространенное понятие «уравнения математической физики» прежде всего включает в себя линейные и квазилинейные уравнения в частных производных. Но что такое «уравнения математической химии» и вообще «математическая химия»?

Понятие «математическая химия» использовалось еще М. В. Ломоносовым [1, 2] и позже, в частности в XIX в., Дюбуа-Реймоном [3, с. 133], но на длительное время вышло из употребления, по-видимому, из-за того, что отсутствовал ясно очерченный круг его приложения. Как правило, предпочитали и предпочитают говорить не о «математической химии», а о применении математических методов в химии. С нашей точки зрения, сейчас вполне корректно говорить о математической химии как о специфической области исследования. Уравнения математической химии — это прежде всего уравнения химической кинетики, т. е. обыкновенные дифференциальные уравнения с полиномиальной правой частью, имеющей специальный вид. Книга посвящена исследованию этих уравнений применительно к гетерогенно-каталитическим системам.

Постараемся ответить на вопрос: как структура сложного химического механизма и соответствующей ему кинетической модели связана с особенностями стационарных и нестационарных кинетических зависимостей, т. е. как из элементарных реакций с простыми кинетическими зависимостями организуется сложное кинетическое поведение.

В начале книги (гл. 1) рассматривается эволюция основных содержательных понятий химической кинетики, в частности кинетики гетерогенного катализа, излагается история вопроса, история, предшествовавшая созданию аппарата формальной кинетики. Даны сведения о модели идеального адсорбированного слоя и о теории стационарных реакций Хориути — Темкина. Далее (гл. 2) представлен аппарат современной формальной кинетики, основывающийся на каче-

ственной теории дифференциальных уравнений, линейной алгебре и теории графов. Отдельно рассмотрены закрытые и открытые системы (как правило, только в изотермическом случае). Обратим внимание читателя на два результата, имеющих существенное значение.

1. Многие вопросы кинетики сложных реакций в закрытых системах можно дать в геометрическом изложении; в свое время это удалось сделать для аналитической механики, теперь это становится возможным и для химической кинетики. Геометрическое изложение не только упрощает понимание, но и создает новые возможности, например, для планирования эксперимента.

2. Системы уравнений квазистационарности могут иметь несколько решений, что соответствует нескольким стационарным значениям скорости сложной реакции в открытых системах (множественность стационарных состояний). Показано, что необходимым условием этого является наличие в механизме сложной реакции стадии взаимодействия различных промежуточных веществ. Остановимся на этом результате подробнее.

С конца 30-х годов (работы Д. А. Франк-Каменецкого, Я. Б. Зельдовича, Н. Н. Семенова) хорошо известна множественность стационарных состояний, в которых протекают одновременно химические, тепловые и диффузионные процессы [4]. Она настолько очевидна, что ее можно показать «на пальцах». Так, в неизотермическом реакторе идеального смешения зависимость скорости тепловыделения от температуры экспоненциальная, а скорость теплоотвода — линейная. Зависимости эти могут уравновесить друг друга более чем в одной точке, что и будет означать несколько стационарных состояний. В неизотермических системах возможны и автоколебания скорости реакции (уже для реакции первого порядка). Вообще говоря, в неизотермических системах критические эффекты различного вида — множественность стационарных состояний, автоколебания — были хорошо исследованы и экспериментально, и теоретически уже в 30—40-е годы. Новостью же, требующей осознания, явилось то, что такого рода эффекты найдены в чисто кинетической области, в изотермических условиях, без искажающего влияния массо- и теплопереноса. Сейчас накоплен колоссальный экспериментальный материал, характеризующийся изотермическими критическими эффектами. Так, еще в начале 50-х годов Г. К. Боресков и М. Г. Слинко [5] нашли, что кинетика реакции окисления водорода на никелевом катализаторе отличается критическим эффектом. В изотермиче-

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

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

Такого рода соображения высказывались химиками чрезвычайно давно.

В 1789 г.⁷⁾ дублинский профессор химии и минералогии В. Хиггинс впервые использовал понятие «промежуточное вещество» в книге «Сравнительный взгляд на флогистонную и антифлогистонную теорию» при исследовании взаимодействия железа с хлористой кислотой. Несколько лет спустя англичанка мисс Фульгем пришла к выводу, что через промежуточные соединения осуществляются гидролитические реакции. Клеман и Дезорм в 1806 г. показали, что сжигание серы в присутствии селитры (тогдашний способ получения серной кислоты) — реакция сложная: она ускоряется образующимися в ходе реакции окислами азота⁸⁾.

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

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

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

реакции I, играющий роль обратной связи. Если в системе много Ce^{4+} , то много и Bг^- , и реакция I заторможена. В конце концов, количество Ce^{4+} падает до нижнего порогового значения, падает и концентрация Bг^- . Тогда реакция I идет с большей скоростью и все начинается снова.

Были открыты автоколебания и в гетерогенных каталитических реакциях. Хуго и Вике (ФРГ, начало 70-х гг.) нашли автоколебания в реакции окисления CO на платине [8, 9]. В 1973—1975 гг. М. Г. Слинько и сотрудники исследовали автоколебания в реакции окисления водорода на никеле [10, 11].

Экспериментальные данные Белоусова — Жаботинского стали одним из отправных пунктов для И. Пригожина и его школы в исследованиях сложного динамического поведения химических систем «вдали от равновесия». Именно за эти исследования, нашедшие свое отражение в серии монографий (две из них переведены на русский язык [12, 13]), И. Пригожин стал недавно нобелевским лауреатом.

Для качественной интерпретации изотермических критических эффектов И. Пригожин привлек механизмы, включающие автокаталитические стадии, — «брюсселятор» и «орегонатор». Названия эти образованы так: «Брюссель» + «осциллятор», «Орегон» + «осциллятор» (различные группы исследователей работали в Брюсселе и Орегоне). Следует отметить, что еще в начале 40-х годов Я. Б. Зельдович опубликовал работу, в которой показывал, что автокаталитическая реакция и в изотермических условиях может приводить к критическим эффектам [14].

«Орегонатор» и «брюсселятор», детально рассмотренные в школе И. Пригожина, являлись тем не менее чрезвычайно умозрительными схемами. Поэтому стала актуальной задача исследования поведения классических уравнений химической кинетики с выделением структур, ответственных за появление критических эффектов. Результаты такого исследования, представленные в гл. 2, могут быть использованы при интерпретации экспериментов с критическими явлениями.

Для линейных механизмов получены структурированные формы стационарных кинетических уравнений (гл. 3). Эти формы позволяют непосредственно («со скоростью ручки») записывать стационарные кинетические уравнения на основе схемы реакции, минуя громоздкие промежуточные вычисления. Однако преимущество таких форм не столько в простоте записи, сколько в том, что на их основе могут быть сделаны различные физико-химические следствия, в частности о связи характеристик детального механизма

и наблюдаемых кинетических характеристик. Интересное и важное свойство структурированных форм заключается в том, что они наглядно представляют, как «собирается» сложная химическая реакция из простых. Так, для одномаршрутного линейного механизма числитель стационарного кинетического уравнения всегда соответствует кинетическому закону брутто-реакции, как если бы она была простой и подчинялась закону действующих масс. Этот вид числителя совершенно не зависит от того, сколько стадий (тысяча, миллион) входит в одномаршрутный механизм. Знаменатель же характеризует «неэлементарность», отражая торможение скорости сложной каталитической реакции исходными веществами и продуктами.

Авторы предполагают во второй книге, непосредственно продолжающей данную, изложить результаты детального исследования стационарных и нестационарных характеристик типовых нелинейных механизмов и кинетических моделей. Оказалось, что известный адсорбционный механизм — механизм Ленгмюра — Хиншельвуда — является простейшим, обеспечивающим множественность стационарных состояний поверхности катализатора («каталитический триггер»). Если дополнить этот механизм «буферной» стадией, он будет простейшим механизмом, обеспечивающим автоколебания скорости реакции («каталитический осциллятор»). Развиваемые подходы имели смысл использовать для понимания конкретных каталитических реакций и прежде всего реакций окисления простых молекул (H_2 , CO) на металлах. Собственно с работ Ленгмюра (10—20-е годы) и началась кинетика гетерогенного катализа. До сих пор эти реакции, обнаруживающие все новые нетривиальные свойства, представляют традиционный объект исследований (об этом можно судить по качеству публикаций в «Journal of Catalysis», «Кинетике и катализе» и «Surface Science»). Именно поэтому во второй книге предполагается дать подробный анализ кинетической модели реакции окисления CO на металлах VIII группы. Качественный и численный анализ показывает большое разнообразие стационарных и релаксационных характеристик. Построенные кинетические модели описывают экспериментальные данные, которые получены как в условиях глубокого вакуума (на металлах Pt , Ir), так и в нормальных условиях (Pd -содержащий катализатор).

Мы кратко пересказали «сюжет» задуманной «диалогии». Что же явилось стимулом ее написания?

Во-первых, общий интерес к нестационарным явлениям и их моделям. Химическую нестационарность необходимо учитывать во многих случаях — при изменении активности

катализатора, при расчете процессов в псевдооживленном слое, когда зерно катализатора «болтается» в потоке реакционной смеси и может не успеть прийти к стационарному состоянию, при анализе переходных процессов и в решении проблем регулирования. Ныне возникла и развивается нестационарная технология [15, 16], т. е. технология, предусматривающая программированное изменение параметров процесса — температуры, скорости потока, концентраций. Развитие такой технологии невозможно без ясного понимания нестационарного поведения реакции.

Во-вторых, необходимость объяснения критических явлений, найденных в экспериментах последнего времени, вызывающих общий интерес. В смежной области — гомогенном катализе накоплено много фактов такого рода при исследовании реакции Белоусова — Жаботинского. Интерпретация этих фактов мыслима только в рамках нелинейных нестационарных моделей.

В-третьих, собственное развитие теории дифференциальных уравнений предоставило в распоряжение химической кинетики новый мощный аппарат [17], которым надо было воспользоваться. Этот аппарат — не только удобное формальное средство, на нем будет основан и содержательный понятийный язык.

Отечественная школа химической кинетики имеет уникальный опыт интерпретации конкретных каталитических реакций с точки зрения концепции стадийного механизма (работы М. И. Темкина, А. И. Гельштейна, С. Л. Кипермана)¹⁾. В настоящей книге делается попытка осмысления этого опыта на основе современной формальной кинетики сложных реакций. Поскольку авторы адресовали книгу химикам и математикам, хотелось бы, чтобы и те и другие прочитали всю книгу.

Результаты, изложенные в этой книге, как правило, оригинальны. В гл. 2 представлены некоторые результаты совместных работ авторов (В. И. Быкова и Г. С. Яблонского) с Т. А. Акрамовым, в гл. 3 — с В. А. Евстигнеевым и А. С. Носковым.

Авторы выражают благодарность Авигое Николаевне Ивановой, Владимиру Анатольевичу Евстигнееву, Владимиру Михайловичу Чересизу, Владимиру Ивановичу Елохину, без творческого сотрудничества с которыми эта книга была бы невозможна.

Различные результаты книги обсуждались с Г. К. Боресковым, А. И. Гельштейном, Я. Б. Зельдовичем, А. А. Ивановым, В. П. Ивановым, С. Л. Киперманом, Ю. Ш. Матро-

¹⁾ См.: «Теория стационарных реакций» М. И. Темкина [18], серию монографий С. Л. Кипермана [19—21].

сом, В. И. Савченко, М. Г. Сливко, М. И. Темкиным. Им авторы выражают свою признательность.

Авторы благодарны Любови Александровне Самохной за большую помощь в оформлении рукописи и редактору издательства Лидии Владимировне Шалиной, взявшей на себя труд ее редактирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Меншуткин Б. Н. М. В. Ломоносов как физико-химик. К истории химии в России. Спб., 1904.
2. Джау М. История химии. М.: Мир, 1966. 452 с.
3. Митташ А., Тейс Э. От Девы и Деберейнера до Дикона. 50 лет в области гетерогенного катализа. Харьков: Гос. науч.-техн. изд-во Украины, 1934. 232 с.
4. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
5. Боресков Г. К., Сливко М. Г., Филиппова А. Г. Каталитическая активность палладия, платины в отношении реакции окисления водорода.— Докл. АН СССР, 1953, т. 92, № 2, с. 353—355.
6. Барелко В. В., Мержанов А. Г. Новые явления в нестационарном катализе.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1973, с. 182—206.
7. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
8. Hugo P., Jakubith M. Chem. Ing. Techn., 1972, Bd 44, N 6, S. 383—387.
9. Veusch H., Fieguth P., Wicke E. Chem. Ing. Techn., 1972, Bd 44, N 7, S. 445—451.
10. Беляев В. Д., Сливко М. М., Тимошенко В. И., Сливко М. Г. Кинетика и катализ. 1973. т. 14, № 3, с. 810—813.
11. Slin'ko M. G., Slin'ko M. M. Self-oscillations of heterogeneous catalytic reaction rates.— Catal. Rev., 1978, v. 17, N 1, p. 119—153.
12. Глендсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
13. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
14. Зельдович Я. Б. К теории теплонапряженности. Протекание экзотермохимической реакции в струе. I.— Журн. техн. физ., 1941, т. 11, № 6, с. 493—498.
15. Vaiker A., Richarz W. Instationäre Betriebsart in der heterogenen Katalyse.— Chimia, 1976, Bd 30, N 11, S. 502—508.
16. Матрос Ю. Ш. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, № 5, с. 576—580.
17. Вольперт А. И. Качественные методы исследования уравнений химической кинетики. Препринт. Черногородка: изд. Ин-та химич. физ. АН СССР, 1976.
18. Темкин М. И. Теория стационарных реакций.— В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 46—67.
19. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенного катализа. М.: Наука, 1964. 607 с.
20. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
21. Киперман С. Л. Кинетические проблемы в гетерогенном окислительном катализе.— В кн.: Итоги науки и техники. Т. 6. Кинетика и катализ. М.: Изд-во ВИНТИ, 1979, с. 1—159.

РАЗВИТИЕ ОСНОВНЫХ ПОНЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

§ 1. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ОБЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

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

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

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

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

катализировало развитие химической кинетики¹⁾. А. Вильямсону принадлежат слова: «Много существует свидетельств тому, что необходимо время для химического действия, но этот общепризнанный факт не учитывается в объяснении явлений»²⁾ [2]. А. Вильямсон, по-видимому, был первым, кто употребил по отношению к процессам химической термин «динамика» в одном из наиболее распространенных сейчас значений (нестационарное протекание процесса). Работа А. Вильямсона так и называется «Соображения по динамике химии на примере теории этерификации» [1851].

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

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

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

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

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

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

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

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

Бертло и Пеан де Сен-Жиль в 1862—1863 гг. изучили равновесия в реакциях этерификации. В работах 1862—1867 гг. Гульдберг и Вааге, опираясь на эксперимент Бертло и Пеан де Сен-Жиля и собственные данные, дали начальную формулировку закона действия масс³⁾.

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

$$krq = k'p'q', \quad (1.2)$$

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

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

$$v = Kp^\alpha q^\beta r^\gamma. \quad (1.3)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(т. е. Вант-Гоффа) больше интересовали причины ненормального хода реакции, выяснение причин возмущающего действия, чем дальнейшее углубление представлений о нормальном течении, которое он считал в сущности самоочевидным».... «Вант-Гофф уделяет в 3 раза больше места ненормальному поведению реакций» [7, с. 7]. Этот замечательный принцип, представленный в книге Вант-Гоффа, должен быть, по нашему мнению, особо выделен в современной химической кинетике. При этом, само собой разумеется, изощренная теория должна опираться на строгий эксперимент⁵⁾.

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

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

1. Закон действия масс как закон простой реакции.

2. Сложность механизма химической реакции. (Мы не останавливаемся здесь из-за недостатка места на аррениусовской температурной зависимости $k(T) = A(T) \times \exp(-E/RT)$. Ее роль в классической химической кинетике трудно переоценить. Подробнее см. [40].)

Несомненно общенаучное значение закона действия масс (з. д. м.). Он давно применялся далеко за пределами химической кинетики в так называемых «моделях развития» [41]. Модели, основанные на законе вида з. д. м., широко используются в биологии и экологии [42, 43], экономике, нейрофизиологии, генетике и даже в военном деле [44]. Классические модели «хищник — жертва», исследованные Лотка и Вольтерра в первой трети века, восходят к з. д. м.

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

А. Лотка, описывая динамику двух взаимодействующих популяций, исходил из моделей химической кинетики. Биологи не всегда это вспоминают⁶¹.

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

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

⁶¹ В качестве курьеза приведем применение з. д. м., далеко выходящее за пределы здравого смысла. Гигантскую популярность в предреволюционные годы имела книга Отто Вейнингера «Пол и характер (принципиальное исследование)». Нам попалось в руки 6-е издание (СПб., 1914). Мы читаем: «Закон полового средства представляет еще много аналогий с одним известным законом теоретической химии — правда, при наличии больших отклонений (?). Он аналогичен явлениям, связанным с «законом влечения масс» ... Далее идет формулировка (с. 37). Вначале автор определяет долю («концентрацию») мужского (М) и женского (Ж) начал в существе X через α и α_1 соответственно, а в существе Y через β и β_1 . ($\alpha, \beta, \alpha_1, \beta_1 < 1$). «...Сила взаимного притяжения выражается так: $A = [K/(K - \beta)]f(t)$, где $f(t)$ — какая-нибудь эмпирическая или аналитическая функция, во время которой (?) индивидуумы могут действовать друг на друга, время реакции, как мы его называем, K есть тот фактор пропорциональности, в который мы вкладываем все известные и неизвестные законы полового средства. K, кроме того, зависит от степени видового, расового и фамильного родства, а также от здоровья и отсутствия повреждения у обоих индивидуумов... Если в формуле $K = \beta$, то $A = \infty$; это крайний случай». На с. 41 делается окончательный вывод: «Итак, вполне ясно, что я хочу сказать: чувственное влечение двух организмов, долго находящихся вместе, или, лучше выражаясь, вместе запертых, может развиться даже там, где сначала было отвращение, — подобно химическому процессу, который требует много времени, пока наличность его станет заметной». Хотя Вейнингер и замечает: «Ясно, что нельзя придавать большой ценности аналогиям полового средства с мертвым химизмом», этому как-то не верится.

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

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

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

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

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

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

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

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

⁹⁾ Следует сказать, что в своей ранней работе 1864 г. Гульдберг и Вааге использовали выражение, близкое по виду в привычной ныне динамической формулировке ($v = k p^a q^b r^c$), однако в работе «Исследования о химическом средстве» (1867 г.) они решили, что достаточно использовать равновесную формулу $k_p q = k' p' q'$.

15. Штерн В. Н. Спектральный анализ аттрактора Лоренца. Препринт 31—79. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1979.
16. Rössler O. E. Continuous chaos — four prototype equations.— *Annals N. Y. Acad. Sci.*, 1979, v. 316, p. 376—392.
17. Dimitrov V. I. The maximum kinetic mechanism and rate constants in the H_2-O_2 system.— *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1977, v. 7, N 1, p. 81—86.
18. Николаис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
19. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
20. Вольперт А. И. Дифференциальные уравнения на графах.— *Матем. сб.*, 1972, т. 88(130), № 4(8), с. 578—588.
21. Иванова А. Н. Условия единственности стационарного состояния кинетических систем, связанные со структурой схемы реакции. I.— *Кинетика и катализ*, 1979, т. 20, вып. 4, с. 1019—1023.
22. Иванова А. Н. Условия единственности стационарного состояния кинетических систем, связанные со структурой схемы реакции. II. Открытые системы.— *Кинетика и катализ*, 1979, т. 20, вып. 4, с. 1024—1028.
23. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
24. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
25. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
26. Корзухин М. Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике.— *Журн. физ. химии*, 1972, т. 46, вып. 7, с. 1845—1847.
27. Горбань А. Н. Методы качественного исследования уравнений химической кинетики. I.— В кн.: Численные методы механики сплошной среды. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1979, с. 42—59.
28. Gorban A. N., Dimitrov V. I., Yablonskii G. S. A qualitative analysis of homogeneous hydrogen oxidation.— 6th Int. Symp. on Combustion Processes, 1979, Karpatch, p. 26—37.
29. Уэй Дж., Претер Ч. Структура и анализ сложных реакционных систем.— В кн.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965, с. 69—280.
30. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
31. Van Rysselberghe P. Reaction rates and affinities.— *J. Chem. Phys.*, 1958, v. 29, N 3, p. 640—642.
32. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class.— *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 1972, v. 46, N 1, p. 1—41.
33. Акрамов Т. А. О стабилизации решений системы уравнений в частных производных, описывающих кинетику обратимых химических реакций.— В кн.: Динамика сплошной среды. Вып. 26. Новосибирск: Ин-т гидродинамики СО АН СССР, 1976, с. 3—16.
34. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (справочное издание в четырех томах). М.: Наука, 1978.
35. Tolman R. C. The principles of statistical mechanics. N. Y.: Oxford University Press, 1938. 656 p.
36. Boyd R. K. Detailed balance in a chemical kinetics as a consequence of microscopic reversibility.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, N 6, p. 1214—1220.
37. Де Гроот С. Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
38. Зельдович Я. Б. О единственности решений уравнений закона

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

В БСЭ не дается иного смысла термина «механизм». Парадоксально, но факт: в «Краткой химической энциклопедии» не нашлось места для понятия «механизм». Интересно, что биологи второй половины прошлого века активно использовали термин «механизм» в современном смысле слова «механицизм». В. Фаусек в 1903 г. преобразовал в русском языке термин «механизм» в «механицизм». В 1879 г. понимание сложных систем как механических очень образно представлено Максвеллом: «В обычном перезвоне каждый колокол имеет канат, который огускается через отверстие в полу в комнату звонаря. Но представим себе, что каждый канат вместо того, чтобы приводить в действие один колокол, участвует в движении многих частей механизма и что движение каждого колокола определяется не движением одного только каната, а движением нескольких; далее предположим, что весь этот механизм закрыт и совершенно не знаком людям, стоящим у канатов, которые могут видеть только дыры в потолке над ними» [19, с. 268]¹¹⁾. Этот образ, стоящий в ряду таких известных образов, как «лещера» Платона и «черный ящик», отвечал общенаучному настроению того периода. Пути научных терминов извилисты. Только специальное исследование может привести к выводу (не обязательно однозначному), откуда пришел термин — из развитой и престижной соседней науки или из широкого общенаучного и даже гуманитарно-метафорического контекста. Нам сейчас представляется правильным предположить, что как результаты теоретической механики явились стимулом построения основного закона кинетики (з. д. м.), так и успехи прикладной механики побуждали к тому, чтобы разобрать и «сложную» химическую реакцию на простые детали («по винтикам»). В конечном итоге это привело к построению конструктивного понятия — «механизм реакции». Кстати говоря, было бы интересно узнать, кто первым из химиков и когда употребил это понятие¹²⁾.

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

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

¹¹⁾ Именно в 1879 г. появилась работа Гюльдберга и Вааге с динамической формулировкой з. д. м.

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

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

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

*
* *

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

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

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

Во-вторых, есть и более широкий смысл этого термина — развитие во времени¹³, и в этом смысле термины «нестационарный» и «динамический» можно употреблять как синонимы. Термин «динамическая система» относится к физической системе, описываемой системой дифференциальных уравнений вида $\dot{x} = f(x)$ или даже просто к системе дифференциальных уравнений независимо от ее происхождения¹⁴.

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

Мы выделили ранее две существенные исходные концепции химической кинетики:

- закон действия масс как закон простой реакции;
- сложность механизма химической реакции.

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

1. Исследование кинетических закономерностей элементарного акта.

2. Построение теории кинетики сложных реакций.

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

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

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

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

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

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

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

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

Долгое время говорили о «парадоксе Вегшайдера». В 1934 г. Ларе Опзагер, оттолкнувшись от идеи детального равновесия в химических реакциях («Химики пользуются очень интересным приемом»), вывел известное соотношение взаимности — соотношения Опзагера. Таким образом, эти соотношения имеют своим источником анализ циклических механизмов сложных реакций. Не все химики, в том числе и страдающие от «комплекса неполноценности» (наша наука не строгая), знают об этом.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

М. И. Темкин являют собой примеры такого сочетания¹⁶⁾.

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

§ 2. РАЗВИТИЕ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

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

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

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

2.1. Модель идеального адсорбированного слоя

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

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

$$w = A e^{-\epsilon_0/KT} \frac{\beta_1 \beta_2 \dots \beta_l - \sum_j \beta_j}{z_1 z_2 \dots z_0 p_1 p_2 \dots z_0}$$

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

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

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

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

Типовая форма кинетического уравнения, соответствующего этим предположениям, имела вид

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

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

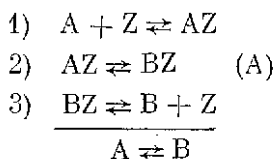
В последующем стало ясно, что концентрации поверхностных веществ надо рассматривать не как равновесные, а как квазистационарные относительно концентраций веществ в газовой фазе. По Боденштейну, квазистационарность промежуточного вещества — это равенство скоростей его образования и расходования (строгий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

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

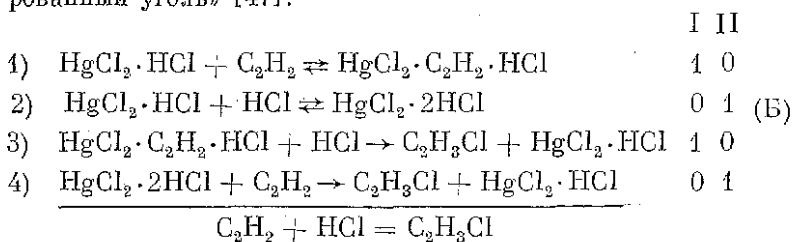
реакций, будет дан ниже). Предположение о квазистационарности, на основе которого получены кинетические уравнения для большинства промышленных процессов, привело к кинетическим уравнениям, типовая форма которых практически совпала с (1.4). Разница состояла в том, что параметры знаменателя здесь являлись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

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

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



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



В этом механизме исходный каталитический центр — комплекс $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$, а степень покрытия поверхности угля чистой сулемой принята пренебрежимо малой. Здесь можно получить брутто-уравнение $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ двумя независимыми способами сложения стадий детального механизма. Вектор-столбцы стехиометрических чисел стоят справа от уравнений стадий.

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

Стехиометрические числа должны удовлетворять уравнению

$$\mathbf{v}^T \Gamma_{\text{пр}} = 0, \quad (1.5)$$

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

$$J = J_{\text{общ}} - 1. \quad (1.6)$$

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

$$rg \Gamma_{\text{пр}} = S - P. \quad (1.7)$$

С другой стороны, при единственном законе сохранения по катализатору

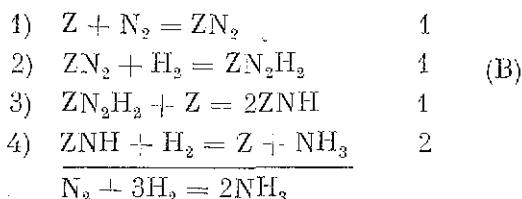
$$rg \Gamma_{\text{пр}} = J = J_{\text{общ}} - 1. \quad (1.8)$$

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

В реакции синтеза винилхлорида (механизм Б) три промежуточных вещества ($\text{HgCl}_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$, $\text{HgCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{HCl}$) и четыре стадии: $J_{\text{общ}} = 3$; $S = 4$; $P = 4 - 3 + 1 = 2$. Таким образом, здесь два независимых маршрута.

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

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



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

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

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

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

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

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

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

$$vW = w, \quad (1.9)$$

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

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

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

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

$$\Gamma_{\text{пр}}^T w = \Gamma_{\text{пр}}^T (vW) = (\Gamma_{\text{пр}}^T v) W. \quad (1.10)$$

Из (1.5) следует, что $\Gamma_{\text{пр}}^T \cdot v = 0$. Следовательно, и $\Gamma_{\text{пр}}^T \cdot w = 0$, что и требовалось доказать.

В тождестве вида

$$\begin{aligned} & (w_{+1} - w_{-1})w_{+2}w_{+3} \dots + w_{-1}(w_{+2} - w_{-2})w_{+3} \dots + \\ & + w_{-1}w_{-2}(w_{+3} - w_{-3}) \dots + \dots = w_{+1}w_{+2}w_{+3} - \dots - w_{-1}w_{-2}w_{-3} \end{aligned} \quad (1.11)$$

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

$$\begin{aligned} & W^{(1)} \left(\frac{v_{+s_1}}{w_{+s_1}} + \frac{w_{-s_1} v_{+s_2}}{w_{+s_1} w_{+s_2}} + \frac{w_{-s_1} w_{-s_2} v_{+s_3}}{w_{+s_1} w_{+s_2} w_{+s_3}} + \dots \right) + \\ & + W^{(2)} \left(\frac{v_{+s_1}}{w_{+s_1}} + \frac{w_{-s_1} v_{s_2}^{(2)}}{w_{+s_1} w_{+s_2}} + \frac{w_{-s_1} w_{-s_2} v_{+s_3}}{w_{+s_1} w_{+s_2} w_{+s_3}} + \dots \right) + \dots = \\ & = 1 - \frac{w_{-s_1} w_{-s_2} w_{-s_3} \dots}{w_{+s_1} w_{+s_2} w_{+s_3} \dots} \end{aligned} \quad (1.12)$$

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

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

2.2. Модели реального адсорбированного слоя

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

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

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

Довольно давно осознано то обстоятельство, что скорость химической реакции должна зависеть от закона распределения энергии между реагирующими молекулами. По-видимому, первым на это обратил внимание Марселен в 1915 г. [48, с. 149]. Опыты с молекулярными пучками, проведенные в 60—70-х годах, показали, что в газофазных системах имеются целые классы реакций, которые нельзя интерпретировать, не учитывая существенное нарушение равновесного распределения энергии по степеням свободы [50—51]. Важной задачей здесь является выяснение степени неравновесности функции распределения по энергиям во время химической реакции¹⁸⁾.

¹⁸⁾ Оценка неравновесной поправки в константе скорости реакции имеется в ряде работ. Приведем ее в виде, данном недавно В. П. Ждановым для бимолекулярной реакции $A + A \rightarrow B + C$ [52]. Квазистационарная функция распределения по скоростям определялась из уравнения Больцмана в виде $f(v) = f_0(v) + f_1(v)$, где $f_0(v)$ — максвелловская функция, $f_1(v)$ — малая поправка. Константа скорости реакции: $K = K_0(1 - \eta)$, где K_0 — константа скорости реакции, вычисленная с максвелловской функцией распределения по скоростям; η — характеристика неравновесности $K_0 = \sigma_r^0 \bar{v} \exp(-E_a/kT)$,

где σ_r^0 — сечение реакции при максвелловской функции распределения; $v = \left(\frac{4kT}{\pi m}\right)^{1/2}$, m — масса молекулы, E_a — энергия активации.

$\eta = \frac{81 \sqrt{3}}{8\pi} \frac{\sigma_r^0}{\sigma_e} \left(\frac{kT}{E_a}\right)^2 \frac{v_0}{v} \exp(-E_a/3kT)$, где σ_e — сечение упругого рассеяния, v_0 — минимальная скорость относительного движения двух молекул, при которой возможна реакция.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3. Модели, отражающие фазовые и структурные превращения катализатора

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

2.3.1. Феноменологическая модель

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

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

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

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

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

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

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

Кинетическая модель, удовлетворяющая этим требованиям, имеет вид

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = k(c_{\text{HgCl}_2})f(x, T);$$

$$\frac{\partial k}{\partial t}(c_{\text{HgCl}_2}) = \Psi[x, T, k(c_{\text{HgCl}_2})],$$

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

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

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

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

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

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

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

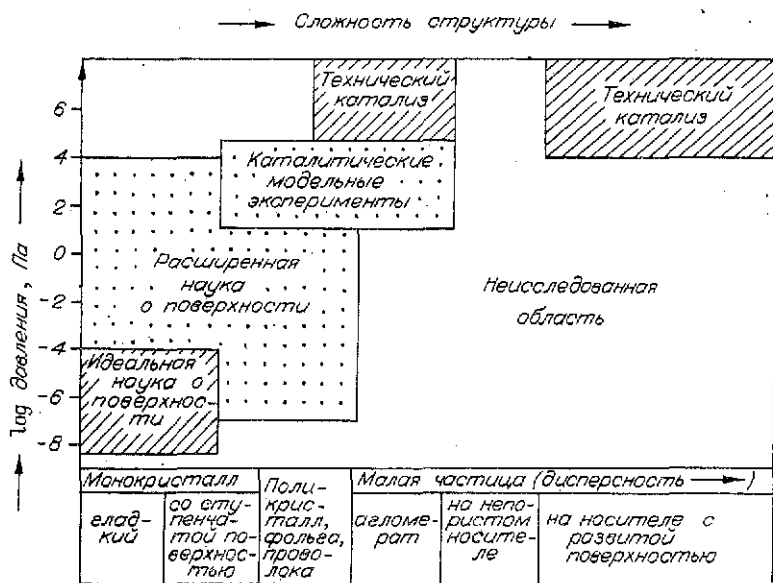


Рис. 1.1. Развитие «surface science» (по [86]).

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

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

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

2.3.2. Модель Изинга

Для понимания процессов на поверхности катализатора, в частности образования структур, в последнее время активно привлекаются теории, учитывающие взаимодействие адсорбированных атомов. Важной микроскопической моделью такого рода является модель Изинга¹⁹⁾. Ее отличительная черта состоит в том, что эта модель учитывает взаимодействие ближайших на поверхности молекул (латеральные взаимодействия). Именно такая модель использована в работах [92, 99]. Их следует особо выделить как оказавшие большое влияние на интерпретацию экспериментов по термодесорбции. Модель Изинга используется, например, в цикле работ Ю. К. Товбина и В. К. Федякина [93—95], посвященном кинетике хемосорбции и реакций на поверхности катализатора. В рамках этой модели могут быть поняты наблюдаемые в эксперименте сложные зависимости скоростей реакций с изменением степени покрытия [96—98]. Модель Изинга используется для понимания перехода

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$P_{AA} + P_{AO} + P_{BO} = 1; \quad (1.17)$$

$$2P_{AA} + P_{AO} = 2\theta; \quad (1.18)$$

$$P_{AA}P_{OO}/P_{AO}^2 = (1/4) \exp\left(-\frac{E_{AA}}{kT}\right). \quad (1.19)$$

Из системы (1.17)–(1.19) получаем

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

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

В случае отталкивания вероятность

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

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

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

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

где T_c — критическая температура.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3.3. Топохимические модели

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Предположим далее, что рост новой окисной фазы лимитируется поверхностной диффузией. Число ударов молекул кислорода на единицу поверхности I , [1/см² · с]: число ударов на один центр поверхности IA , где A — площадь, приходящаяся на 1 центр.

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

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

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

Рассмотрим, наконец, случай, когда лимитирует процесс внедрения кислорода по границе островка. Константа скорости этого внедрения k . Скорость внедрения кислорода $IktA$. Предполагая также прямое поступление молекул на места вблизи границы, имеем $u = (4A^{1/2}/n)Ikt + (2AhI/n)$.

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

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

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

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

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

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

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

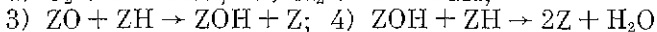
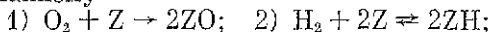
Оценка концентрации дефектов на поверхности составляет 10^{11} дефектов/см².

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

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

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

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



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

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

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

2.4. Модели, учитывающие диффузионный перенос массы

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \dot{x} &= W_{\text{адс. O}_2} - W_{\text{дес. O}_2} - W_{\text{рнц}}; \\ \dot{y} &= W_{\text{адс. со}} - W_{\text{дес. со}} - W_{\text{рнц}} + D(z\Delta y - y\Delta z), \end{aligned}$$

где x , y , z — концентрации соответственно MeO , MeCO , $\text{Me}(z = 1 - x - y)$; $W_{\text{адс. O}_2}$ и $W_{\text{адс. со}}$ — скорости адсорбции на катализаторе O_2 и CO соответственно; $W_{\text{дес. O}_2}$, $W_{\text{дес. со}}$ — скорости десорбции; $W_{\text{рнц}}$ — скорость реакции между адсорбированными формами; D — коэффициент диффузии; Δ — оператор Лапласа, в одномерном случае, $\Delta x = \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2}$; $\Delta y = \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2}$; $\Delta z = \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2}$; ξ — координата нити.

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

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

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

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

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

мических актов, входят в соответствующие граничные условия.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В этих моделях нет нужды пользоваться упрощенным соотношением $c = C_z/C_v \cdot Hx_1$, позволяющим переходить от объемных концентраций к поверхностным; эти концентрации находятся в ходе решения задачи.

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

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

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

2.5. Модели гетерогенно-гомогенной каталитической реакции

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

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

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

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

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

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

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

2.6. Феноменологическая модель разветвленно-цепной реакции на поверхности катализатора

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

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

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

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

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

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

*
*
*

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

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

ских условиях при определенном составе газовой фазы происходит «скачок вниз» скорости реакции. Одному и тому же составу газа соответствуют резко различающиеся величины скорости реакции. Это и есть множественность стационарных состояний. Меняется и порядок реакции — от первого к нулевому. Такие же явления были найдены в кинетике реакции окисления и гидрирования СО. По-видимому, Дэвис (США) был первым, кто наблюдал такие явления (30-е годы), однако его экспериментальные данные воспринимались с недоверием [6, с. 183]. Наконец, уже в последнее время В. В. Барелко и Ю. Е. Володин, разработав специальный электротермографический метод, показали, что существуют критические эффекты чисто кинетического происхождения. Они нашли, что целый ряд каталитических реакций глубокого окисления способен к таким кинетическим «революциям». В реакции окисления аммиака на платине они наблюдали гистерезис: переход из «верхнего» стационарного состояния в «нижнее» и обратно происходит при разных значениях параметров. Кинетические зависимости, полученные при увеличении параметра и при его уменьшении, различаются. Эти факты отражены в обзоре [6].

В 50—60-е годы получены интереснейшие экспериментальные данные при исследовании некоторых гомогенных каталитических реакций. В конце 50-х годов Б. П. Белоусов открыл изотермические автоколебания в каталитической реакции окисления лимонной кислоты броматом (катализатор — ионы церия). В течение какого-то времени работа Б. П. Белоусова, опубликованная в малотиражном и малоизвестном химиками издании, оставалась незамеченной. А. М. Жаботинский с сотрудниками по инициативе С. Э. Шноля продолжили исследование этой реакции. Они показали экспериментально: есть автоколебания, обусловленные сложным химизмом реакции. Они построили качественную математическую модель, основанную на законе действующих масс [7]. Возник живейший интерес к «именной» реакции Белоусова — Жаботинского и автоколебаниям в химии вообще. Число работ, посвященных реакции Белоусова — Жаботинского, перевалило за несколько сотен.

Упрощенная схема реакции в системе «малоновая кислота (МК) — бромат — ионы церия» имеет, по Жаботинскому, вид



В реакции I образуются продукты восстановления BrO_3^- — Br_2 , HOBr . Они бромруют МК с образованием ее бромпроизводных (БМК). В реакции II образуется ингибитор

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

40. Темкин М. И. Переходное состояние в поверхностных реакциях.— Журн. физ. химии, 1938, т. 11, № 2, с. 169—189.
41. Horiuti J. Stoichiometrische Zahlen und die Kinetik der chemischen Reactionen.— J. Res. Inst. Catal., Hokkido University, 1957, v. 5, N 1, p. 1—26.
42. Horiuti J., Nakamura T. Stoichiometric number and the theory of steady reaction.— Z. Phys. Chem., Neue Folge, 1957, Bd 11, S. 358—365.
43. Темкин М. И. Кинетика стационарных реакций.— Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1, с. 156—159.
44. Темкин М. И. Кинетика сложных реакций.— В кн.: Всесоюзная конференция по химическим реакторам. Новосибирск: Наука, 1966, т. 4, с. 628—646.
45. Темкин М. И. Кинетика стационарных сложных реакций.— В кн.: Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970, с. 57—72.
46. Темкин М. И. Кинетика гетерогенных каталитических реакций.— Журн. ВХО, 1975, т. 20, № 1, с. 7—14.
47. Гельштейн А. И., Сливко М. Г., Щеглова Г. Г. и др. Динамическая кинетическая модель процесса газофазного гидрирования ацетилена.— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 709—718.
48. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
49. Кинетические процессы в газах и плазме/Под ред. А. Хохштимы. М.: Атомиздат, 1972. 368 с.
50. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
51. Полак Л. С. Основные положения обобщенной неравновесной химической кинетики. Препринт № 1. М.: ИИХ СО АН СССР, 1972.
52. Жданов В. П. О нарушении максвелловского распределения по скоростям в бимолекулярных реакциях.— Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 3, с. 522—523.
53. Taylor H. S. A theory of the catalytic surface.— Proc. Roy. Soc., 1925, v. A108, p. 105—114.
54. Taylor H. S. Fourth report of the Committee on contact catalysis.— J. Phys. Chem., 1925, v. 30, N 1, p. 145—171.
55. Темкин М. И. Адсорбционное равновесие и кинетика процессов на неоднородных поверхностях и при взаимодействии между адсорбированными молекулами.— Журн. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 296—332.
56. Темкин М. И. О кинетике гетерогенных каталитических процессов.— Журн. физ. химии, 1940, т. 14, № 9, с. 1153—1160.
57. Roginsky S. Z., Zeldovich Ya. B. Die katalytische Oxydation von Kohlenmonoxyd auf Mangandioxyd.— Acta phys.—chim., USSR, 1934, v. 1, N 3, p. 554—594.
58. Zeldovich Ya. B. On the theory of Freundlich adsorption isotherm.— Acta phys.—chim., USSR, 1935, v. 1, N 6, p. 961—974.
59. Темкин М. И., Пыжев В. М. Кинетика синтеза аммиака на промотированном железном катализаторе.— Журн. физ. химии, 1939, т. 13, № 7, с. 857—867.
60. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.— Л.: Изд-во АН СССР, 1948. 643 с.
61. Снаговский Ю. С., Осгровский Г. М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976. 248 с.
62. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
63. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 607 с.

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

лизатора.— Теор. основы хим. технологии, 1974, т. 8, № 3, с. 378—386.

85. **Копецкий Ч. В.** О развитии фундаментальных и прикладных исследований в области физико-химических и механических свойств поверхности.— Вестн. АН СССР, 1979, № 9, с. 10—15.
86. **Bonzel H. P.** The role of surface science experiments in understanding heterogeneous catalysis.— Surface Sci., 1977, v. 68, N 1, p. 236—258.
87. **Somorjai G. A.** Surface chemistry.— Ann. Rev. Phys. Chem., 1968, v. 19, N 1, p. 251—271.
88. **Schmidt L. D.** Interactions on metal surfaces/Ed. by Comer R., Berlin — Heidelberg, Springer Verlag, 1975, N 4, 224 p.
89. **Вольшов Л. А., Нанартович А. П., Наумовец А. Г., Федорус А. Г.** Субмонослойные пленки на поверхности металлов.— Успехи физ. наук, 1977, т. 122, № 1, с. 125—184.
90. **Устинов Ю. К.** Фазовые переходы в субмонослойных пленках на поверхности переходных металлов. Препринт № 636. Л.: изд. Физико-технического ин-та им. А. Ф. Иоффе, 1979.
91. **Castner D. G., Somorjai G. A.** Surface structures of adsorbed gases on solid surfaces. A tabulation of data reported by low — energy electron diffraction studies.— Chem. Rev., 1979, v. 79, N 3, p. 233—252.
92. **Goymour G. G., King D. A.** Chemisorption of carbon monoxide on tungsten.— J. Chem. Soc. Faraday I, 1973, v. 69, N 4, p. 736—748.
93. **Товбин Ю. К., Федянин В. К.** Кинетика хемосорбции в системе взаимодействующих молекул. I. Общие формулы для скоростей адсорбции и десорбции; II. Скорости адсорбции и десорбции в разных приближениях учета взаимодействия.— Кинетика и катализ, 1978, т. 19, I — № 4, с. 989—996; II — № 5, с. 1202—1207.
94. **Товбин Ю. К.** Описание механизмов реакций типа Ленгмюр — Хиншельвуда на неоднородной поверхности.— Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 6, с. 1453—1462.
95. **Товбин Ю. К.** Кинетика хемосорбции в системе взаимодействующих молекул.— Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 5, с. 1226—1234.
96. **Zhdan P. A., Boreskov G. K., Egelhoff N. F., Weinberg W. H.** The application of XPS to the determination reactions over the Ir (111).— Surface Sci., 1976, v. 61, N 2, p. 377—390.
97. **Engel T., Ertl G.** A molecular beam investigation of the catalytic oxydation of CO on Pd (111).— J. Chem. Phys., 1978, v. 69, N 3, p. 1267—1281.
98. **Taylor J. L., Ibbotson D. E., Weinberg W. H.** A transient study of the CO-absorption and reaction CO and oxygen on Ir (110).— Surface Sci., 1979, v. 90, N 1, p. 37—56.
99. **Adams D. L.** Consequences of adsorbate interactions for thermal desorption and LEED measurements.— Surface Sci., 1974, v. 42, N 1, p. 12—36.
100. **Товбин Ю. К.** Двумерная конденсация адсорбированных атомов на неоднородной поверхности.— Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 3, с. 679—682.
101. **De Oliveira M. G., Griffiths R. B.** Lattice-gas model of multiple layer adsorption.— Surface Sci., 1978, v. 71, N 3, p. 687—694.
102. **Wilf M., Dawson P. T.** The absorption and desorption of oxygen on the Pt (110) surface; a thermal desorption and LEED/AES study.— Surface Sci., 1977, v. 65, N 2, p. 399—413.
103. **Doyen G., Ertl G.** Order-disorder phenomena in adsorbed layers described by a lattice gas model.— J. Chem. Phys., 1975, v. 62, N 8, p. 2957—2960.

104. Roelofs L. D., Park R. L., Einstein T. L. Adlayer-induced LEED beams near order—disorder transitions.—*J. Vac. Sci Technol.*, 1979, v. 16, N 2, p. 478—482.
105. Bowker M., King D. A. Adsorbate diffusion on single crystal surfaces. 1. The influence of lateral interactions.—*Surface Sci.*, 1978, v. 71, N 3, p. 583—598.
106. Bonzel H. P., Ku R. On the kinetics of oxygen absorption on a Pt (111) surface.—*Surface Sci.*, 1973, v. 40, N 1, p. 85—101.
107. Wang C., Gomer R. Sticking coefficients of CO, O₂ and Xe on the (110) and (100) planes of tungsten.—*Surface Sci.*, 1979, v. 84, N 2, p. 329—354.
108. Монрола Э. Лекции по модели Изинга.— В кн.: Устойчивость и фазовые переходы. М.: Мир, 1973, с. 373—395.
109. Einstein T. L. Theory of indirect interaction between chemisorbed atoms.—*Sol. State Mat. Sci.*, 1978, v. 7, p. 261—286.
110. Zhdanov V. P. Lattice-gas model for description of the absorbed molecules of two kinds.—*Surface Sci.*, 1981, v. 111, N 1, p. 63—79.
111. Жданов В. П., Замараев К. И. Колебательные релаксации на поверхности твердых тел. Механизмы и проявления в химических реакциях. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1980.
112. Young R. D., Schubert D. C. Condensation of tungsten on tungsten in atomic detail: Monte Carlo and statistical calculations as experiment.—*J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, N 11, p. 3943—3950.
113. Гилев С. Е., Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Имитационное моделирование процессов на поверхности катализатора.— Докл. АН СССР, 1982, т. 262, № 6, с. 1413—1416.
114. Ertl G., Schillinger D. Interaction between chemisorbed atoms: Oxygen on W (110).—*J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, N 6, p. 2563—2573.
115. Binder K., Landau D. P. Multicritical phenomena at surface.—*Surface Sci.*, 1976, v. 61, N 3, p. 577—602.
116. Williams E. D., Cunningham S. L., Weinberg W. H. A determination of adatom—adatom oxygen chemisorbed on the tungsten (110) surface.—*J. Chem. Phys.*, 1978, v. 60, N 10, p. 4688—4693.
117. Lu D. M. Ising model for order—disorder transition in an adatom overlayer.—*Surface Sci.*, 1980, v. 93, p. L111—L116.
118. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
119. Holloway P. H., Hudson J. B. Kinetics of the reaction of oxygen with clean nickel single crystal surfaces. 1. Ni (100) surface.—*Surface Sci.*, 1974, v. 43, N 1, p. 123—140.
120. Розовский А. Я. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.
121. Берман А. Д., Крылов О. В. Особенности кинетики гетерогенных реакций с фазовыми превращениями на поверхности катализаторов.— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978, с. 102—115.
122. Ерофеев Б. В. Обобщенное уравнение химической кинетики и его применение к реакциям с участием твердых веществ.— Докл. АН СССР, 1946, т. 52, № 6, с. 515—518.
123. Савченко В. И., Иванов В. П., Дадаян К. А. Структура, химическое состояние поверхности металлов и реакции окисления.— В кн.: V Советско-японский семинар по катализу (материалы семинара). Ташкент: Изд-во ФАН УзССР, 1979, с. 244—251.
124. Satterfield C. N., Sherwood T. K. The role of diffusion in catalysis. Reading Massachusetts: Addison-Wesley, 1965. 118 p.

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

144. Марголис Л. Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 327 с.
145. Азатын В. В., Семенов Н. Н. Нелинейный обрыв цепей в разветвленно-цепных процессах.— В кн.: Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1980, с. 5—24.
146. Азатын В. В. Новые закономерности в газофазных разветвленных процессах. Автореф. докт. дис. М.: изд. Ин-та химической физики АН СССР, 1978.
147. Елинек А. В., Ухарский А. А., Берман А. Б., Крылов О. В. Математическая модель колебательных режимов при окислении циклогексана на цеолитах.— В кн.: Всесоюзная школа-семинар по нестационарным процессам и методам исследования в нестационарном катализе. Нестационарный катализ—1. Черногловка: изд. Ин-та химической физики, 1979, с. 27—30.
148. Берман А. Д., Елинек А. В. О динамике гомогенно-гетерогенных реакций.— Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 3, с. 643—647.
149. Оггбезан А., Алгермиссен И. Тепломассообмен в диссоциированном пограничном слое воздуха с учетом конечной скорости химических реакций.— В кн.: Тепломассообмен в химических реагирующих системах. Т. 2. Минск: изд. Ин-та тепломассообмена им. А. В. Лыкова АН БССР, 1976, с. 126—127.
150. Семенов Н. Н., Воеводский В. В. Влияние поверхности на гомогенные цепные реакции и возможность гетерогенных цепных процессов.— В кн.: Гетерогенный катализ в химической промышленности. М.: Госхимиздат, 1955, с. 233—256.
151. Темкин М. И. Механизм каталитических реакций по кинетическим исследованиям.— Изв. на Отделении за хим. науки, 1968, т. 1, кн. 3, с. 65—72.
152. Барелко В. В. Процессы самопроизвольного распространения гетерогенно-каталитической реакции по поверхности катализатора. Препринт. Черногловка: изд. ОИХФ АН СССР, 1977.
153. Барелко В. В., Володин Ю. Е. О возможности разветвленно-цепного процесса гетерогенно-каталитической реакции.— Докл. АН СССР, 1976, т. 216, № 5, с. 1080—1083.
154. Колчина А. М., Колчина З. Ф., Малахов В. Ф. О роли топохимических процессов в реакции каталитического окисления водорода на платине.— В кн.: Материалы Второй Всесоюзной конференции по кинетике каталитических реакций. Кинетика-2. Т. 3. Новосибирск, 1975, с. 51—57.
155. Дадаян К. А., Боресков Г. К., Савченко В. И., Садовская Е. М. Реакция окисления водорода на грани Ni (110).— Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 3, с. 795—798.
156. Боресков Г. К., Савченко В. И., Дадаян К. А. и др. Адсорбция кислорода и взаимодействие его с водородом на монокристалле никеля с ориентацией (100).— В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1978, с. 115—127.
157. King D. A., Goumour C. G. Chemisorption of carbon monoxide on tungsten. Part 2. Lateral interaction model for desorption kinetics.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1973, v. 69, pt. 1, N 4, p. 749—760.
158. Toya T. Adsorption state of hydrogen on metals.— J. Vac. Sci., Technol., 1972, v. 9, N 2, p. 890—899.
159. Ално М., Фюси Ж., Кассюто А. Адсорбированный кислород на платине. Модели адсорбции.— В кн.: Материалы IV советско-французского семинара «Применение математических методов и ЭВМ в каталитических исследованиях». Новосибирск: изд. Ин-та

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

Глава 2

ФОРМАЛИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ 1. ЭЛЕМЕНТЫ КАЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Мы не ставим своей целью дать здесь сколько-нибудь полное изложение основ качественной теории. Его можно найти в известных учебниках и монографиях [1—6]. В этом параграфе предлагается лишь краткая сводка основных понятий—своего рода словарь.

Описание «сложного» поведения химических реакций во времени возможно лишь в рамках нестационарных кинетических моделей. Они представляют собой, как правило, системы обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dc}{dt} = f(c, k), \quad (2.1)$$

где c — вектор переменных; k — вектор параметров. В правой части (2.1) обычно нет времени t в явном виде, такие системы называются автономными.

Фазовым пространством системы (2.1) называют пространство векторов c . Точка в нем задается координатами c_1, \dots, c_n . Множество точек фазового пространства представляет совокупность всех возможных состояний системы. Фазовым пространством может служить не только векторное пространство, но и некоторая его часть. Так, для уравнений химической кинетики переменными служат концентрации или количества веществ в системе. Их значения не могут быть отрицательными. Поэтому естественно ограничиваться множеством тех c , у которых все компоненты неотрицательны: $c_i \geq 0$. Будем далее называть такие c неотрица-

тельными. Положительными, естественно, называют те c , у которых все компоненты положительны: $c_i > 0$.

Уравнения химической кинетики обладают следующими свойствами: для любых неотрицательных начальных условий c_0 существует и единственно решение (2.1) $c(t, k, c_0)$, принимающее в начальный момент значения $c_0 : c(0, k, c_0) = c_0$. Решение определено на всей положительной полуоси времени $t \in [0, \infty)$, является непрерывной и дифференцируемой функцией от t, k, c_0 и неотрицательно при $t \geq 0$.

В химической кинетике естественно рассматривать решения (2.1) для $t \geq 0$ на положительной полуоси $[0, \infty)$. Вообще говоря, функция $c(t, k, c_0)$ может быть определена и при отрицательных t . Однако при этом величины концентраций могут принимать отрицательные значения, что лишено физического смысла.

Фазовой полутраекторией (положительной) будем называть кривую в фазовом пространстве, точки которой есть значения $c(t, k, c_0)$ при фиксированных k, c_0 и $t \in [0, \infty)$. Если $c(t, k, c_0)$ определено (и имеет физический смысл) также при $t \in (-\infty, 0]$, то нужно говорить об отрицательной полутраектории — значениях $c(t, k, c_0)$ при $t \in (-\infty, 0]$ и целой траектории — значениях $c(t, k, c_0)$ при $t \in (-\infty, \infty)$. Движение точки по фазовой траектории или полутраектории отражает для химической системы изменение состава смеси в ходе реакции. Частным случаем фазовой траектории является точка покоя (особая точка): $c(t, k, c_0) \equiv c_0$; $f(c_0, k) = 0$. Если движение начинается из точки покоя, то система в ней и останется. Для закрытой химической системы, т. е. системы, не обменивающейся веществом с окружающей средой, точка покоя называется в химии положением равновесия, для открытой системы — стационарным состоянием. Специальная задача — выяснение числа точек покоя. О ней будет говорить далее, прежде всего применительно к гетерогенным каталитическим реакциям.

Важными являются понятия ω -предельной (ω в смысле последней — «от α до ω ») точки и ω -предельного множества. Точка c_1 называется ω -предельной для решения (2.1) $c(t, k, c_0)$, если это решение подойдет к c_1 сколь угодно близко после сколь угодно большого промежутка времени, т. е. существует такая последовательность $\{t_1, \dots, t_n, \dots\}$, $t_n \rightarrow \infty$, что $c(t_n, k, c_0) \rightarrow c_1$. Множество всех ω -предельных точек для $c(t, k, c_0)$ называется ω -предельным множеством и обозначается нами $\omega(k, c_0)$. $\omega(k, c_0)$ может состоять из одной точки покоя — это простейший случай (рис. 2.1, а). Оно может само быть замкнутой траекторией — предельным циклом (рис. 2.1, б). Для систем с двумя переменными (на

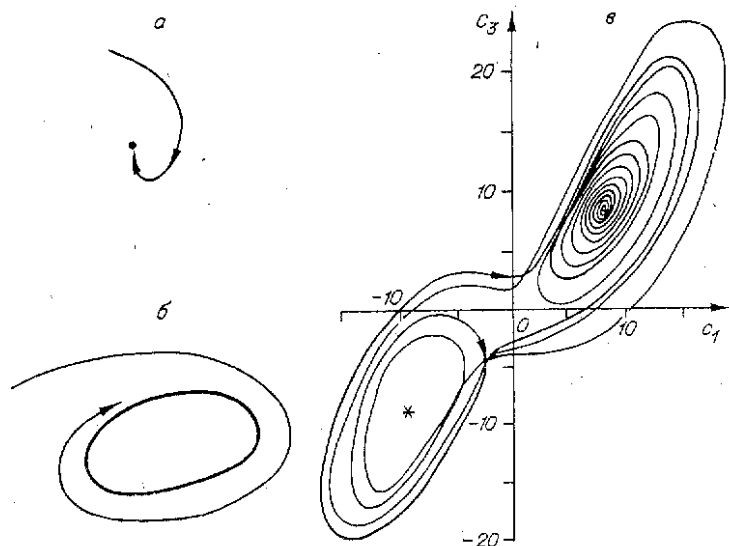


Рис. 2.1. ω — предельные множества.

a — точка покоя; *b* — предельный цикл; *c* — аттрактор Лоренца (проекция на плоскость (c_1, c_3) $\sigma=10, r=30, b=8/3$).

плоскости) детальный анализ типичных случаев проведен в монографии [11]. Однако уже для трехмерных систем такой анализ не осуществлен до сих пор. Сравнительно недавно, в 1963 г., Лоренцом обнаружено, что простая на вид система трех уравнений [7—9]: $\dot{c}_1 = \sigma(c_1 - c_2)$; $\dot{c}_2 = -c_2 + rc_1 - c_1c_3$; $\dot{c}_3 = -bc_3 + c_1c_2$ (где σ, r, b — параметры) — имеет предельное множество неожиданно сложной природы. На рис. 2.1, *c* показано, как ведет себя траектория этой системы. Такое предельное множество получило название аттрактор Лоренца («аттрактор» — от английского «to attract» — притягивать). Предельные множества, аналогичные аттрактору Лоренца, называют странными аттракторами.

Важная задача качественного анализа — выяснение вопроса о структуре ω -предельных множеств системы. К сожалению, не существует общего метода решения этой задачи. Исключение составляют, пожалуй, два случая: детально изученный двумерный и многомерный, но вблизи точки покоя. В последнем случае прежде всего решается вопрос об устойчивости точки покоя и, в частности, является ли она ω -предельной для близких к ней начальных данных. Понятие устойчивости играет большую роль в качественной теории, поэтому остановимся на нем подробнее. Есть устойчивость в малом — к достаточно небольшим возмущениям — и устой-

чивость в большом — к возмущениям конечной заранее заданной величины либо (часто) произвольным. Эти виды устойчивости не совпадают. Доказав устойчивость системы в малом, т. е. существование такого ε , что относительно возмущений, меньших ε , система устойчива, мы еще ничего не можем сказать об устойчивости в большом. Есть простая механическая аналогия — шарик на дне чашки. Если бы стенки чашки были неограниченно высоки, то при любых отклонениях шарик скатывался бы на дно (асимптотическая устойчивость в большом). Если же взять чашу ограниченных размеров, то при небольших отклонениях шарик вернется к исходному состоянию (асимптотическая устойчивость в малом), а при некоторых больших — выскочит из чашки (т. е. асимптотической устойчивости в большом нет).

Дадим точные определения. Пусть $c(t, k, c_0)$ — решение системы (2.1), удовлетворяющее начальному условию $c(t_0) = c_0$. Это решение называется устойчивым (по Ляпунову), если для любого сколь угодно малого $\varepsilon > 0$ можно указать такое $\delta > 0$, что из неравенства

$$|c_0 - \tilde{c}_0| < \delta \quad (2.2)$$

следует

$$|c(t, k, c_0) - c(t, k, \tilde{c}_0)| < \varepsilon, \quad (2.3)$$

где c_0 и \tilde{c}_0 — переменные системы в момент $t=0$ в невозмущенном и возмущенном случаях соответственно.

Решение $c(t, k, c_0)$ называется асимптотически устойчивым, если оно устойчиво по Ляпунову и существует такое $\delta > 0$, что из неравенства (2.2) следует

$$|c(t, k, c_0) - c(t, k, \tilde{c}_0)| \rightarrow 0 \quad \text{при } t \rightarrow \infty. \quad (2.4)$$

Поскольку точки покоя — частный случай траекторий $c(t, k, c_0) \equiv c_0$, приведенные определения устойчивости относятся и к ним. Точка покоя устойчива по Ляпунову, если для любого $\varepsilon > 0$ существует такое $\delta > 0$, что после отклонения от этой точки в пределах величины δ система в течение дальнейшего времени продолжает оставаться вблизи нее — в пределах величины ε . Точка покоя асимптотически устойчива, если она устойчива по Ляпунову и существует такое $\delta > 0$, что после отклонения от этой точки в пределах δ система стремится к ней при $t \rightarrow \infty$.

Есть довольно много других определений устойчивости, которые не всегда похожи одно на другое. Каждое из них выражает желаемое свойство исследуемого решения. Хотя устойчивость по Ляпунову и кажется наиболее естественной,

она не имеет места во многих случаях. Нет определения устойчивости, годного на все случаи жизни. Некоторые другие варианты этого понятия даны в книге [10], там же можно найти библиографию на эту тему.

До сих пор мы определяли устойчивость в малом («существует такое δ , что...»). Определение устойчивости в большом дадим для точек покоя: точка покоя c_0 называется асимптотически устойчивой в большом (в целом) в области фазового пространства D , если она устойчива по Ляпунову, и для любых начальных условий $d_0 \in D$ решение $c(t, k, d_0)$ стремится к c_0 при $t \rightarrow \infty$.

Как следуют нестационарную кинетическую модель, желая выяснить, устойчива ли точка покоя в малом? Здесь общепотребительна совокупность приемов, которую А. М. Молчанов называет «обрядом»:

1. Линеаризовать систему: а) ввести новые переменные $\xi = c - \bar{c}$, равные отклонениям текущей концентрации c от концентраций \bar{c} в точке покоя; б) в уравнениях (2.1) перейти от c к ξ ; в) разложить правые части в ряд по степеням ξ и отбросить нелинейные члены. Полученная линеаризованная система в векторном виде представляется

$$\frac{d\xi}{dt} = P\xi, \quad (2.5)$$

где P — матрица частных производных

$$P = \left. \frac{\partial f(c, k)}{\partial c} \right|_{c=\bar{c}}, \quad (2.6)$$

или в координатной форме

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \sum_j \left. \frac{\partial f_i(c, k)}{\partial c_j} \right|_{c=\bar{c}} \cdot \xi_j. \quad (2.7)$$

2. Получить характеристическое уравнение: это уравнение иногда называется еще вековым. Оно имеет вид

$$\det(P - \lambda E) = 0, \quad (2.8)$$

где E — единичная матрица.

3. Исследовать корни характеристического уравнения.

Между устойчивостью в малом точки покоя исходной системы (2.1) и значениями корней характеристического уравнения существует связь. Точка покоя асимптотически устойчива, если действительные части всех корней характеристического уравнения (2.8) отрицательны. Она неустойчива, если действительная часть хотя бы одного из корней положительна. Если же некоторые корни (2.8) чисто мни-

мые, а остальные имеют отрицательную действительную часть, то вопрос об устойчивости нельзя выяснить, пользуясь только линейным приближением. Точка покоя линейной системы (2.5) при этом устойчива, но не асимптотически.

Покажем смысл «обряда» исследования устойчивости на примере системы с двумя переменными. Пусть дана система

$$\dot{c}_1 = P(c_1, c_2), \quad \dot{c}_2 = Q(c_1, c_2). \quad (2.9)$$

Введем переменные $\xi_1 = c_1 - \bar{c}_1$; $\xi_2 = c_2 - \bar{c}_2$.
Линеаризованная система (2.7) имеет вид

$$\frac{d\xi_1}{dt} = a_{11}\xi_1 + a_{12}\xi_2; \quad \frac{d\xi_2}{dt} = a_{21}\xi_1 + a_{22}\xi_2; \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} a_{11} &= \left. \frac{\partial P(c_1, c_2)}{\partial c_1} \right|_{\bar{c}}; & a_{12} &= \left. \frac{\partial P(c_1, c_2)}{\partial c_2} \right|_{\bar{c}}; \\ a_{21} &= \left. \frac{\partial Q(c_1, c_2)}{\partial c_1} \right|_{\bar{c}}; & a_{22} &= \left. \frac{\partial Q(c_1, c_2)}{\partial c_2} \right|_{\bar{c}}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Запишем характеристическое уравнение:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \text{или} \quad \lambda^2 - (a_{11} + a_{22})\lambda + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0. \quad (2.12)$$

Анализ характеристических корней λ определяет не только устойчивость особой точки системы (2.9) в малом, но и характер движения вблизи нее, ее тип. Исследуем линейную систему (2.10). Для этого рассмотрим по отдельности следующие случаи.

1. Корни характеристического уравнения (2.12) действительны. Возможно несколько вариантов.

а) $\lambda_1 < 0$, $\lambda_2 < 0$, $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Решение (2.10) является суммой убывающих во времени экспонент $\xi_1 = c_{11}e^{\lambda_1 t} + c_{12}e^{\lambda_2 t}$; $\xi_2 = c_{21}e^{\lambda_1 t} + c_{22}e^{\lambda_2 t}$, поэтому нулевое решение (точка покоя) устойчиво. Такая особая точка называется устойчивым «узлом». Характер траекторий вблизи устойчивого узла показана на рис. 2.2, а, где u — прямая, задаваемая уравнением $\xi_1/\xi_2 = c_{11}/c_{21}$, и v — прямая, задаваемая уравнением $\xi_1/\xi_2 = c_{12}/c_{22}$; здесь для определенности принято $\lambda_1 < \lambda_2$.

б) $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 > 0$, $\lambda_1 \neq \lambda_2$ (здесь для определенности $\lambda_1 > \lambda_2$). Фазовые траектории уходят от особой точки. Это неустойчивый «узел» (см. рис. 2.2, б).

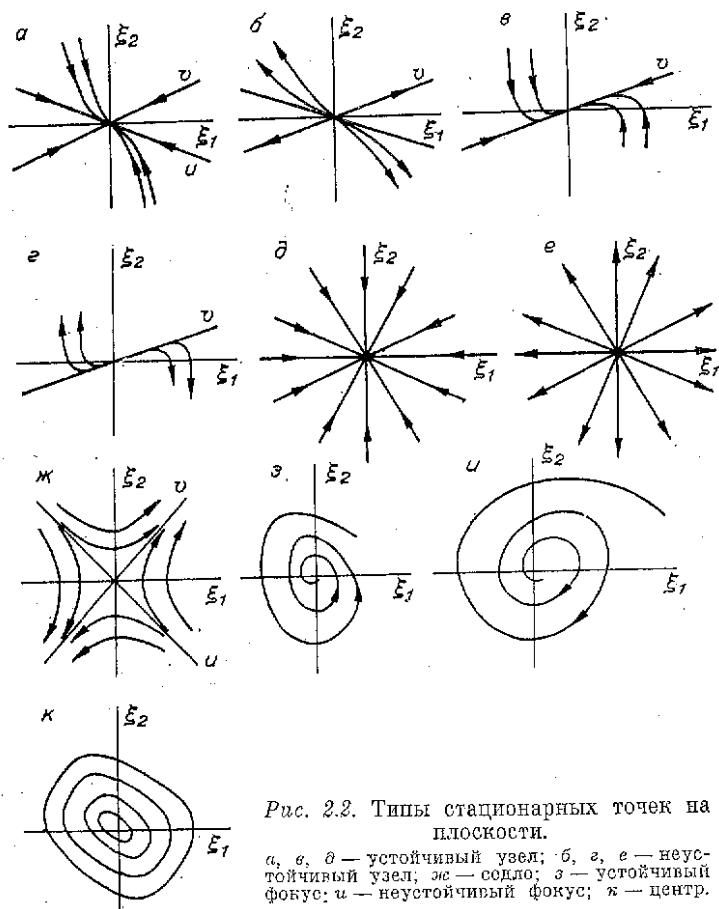


Рис. 2.2. Типы стационарных точек на плоскости.

a, e, d — устойчивый узел; *б, з, e* — неустойчивый узел; *ж* — седло; *з* — устойчивый фокус; *и* — неустойчивый фокус; *к* — центр.

в) $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$; $\lambda < 0$. Существуют два различных случая: либо матрица (2.11) диагональна

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{vmatrix},$$

либо ее можно привести к виду

$$\begin{vmatrix} \lambda & 1 \\ 0 & \lambda \end{vmatrix}$$

линейным преобразованием переменных. В первом случае решение имеет вид $\xi_1 = Ae^{\lambda t}$, $\xi_2 = Be^{\lambda t}$ и траектории ведут себя, как показано на рис. 2.2, *д*. Во втором случае

$$\xi_1 = c_{11}e^{\lambda t} + c_{12}te^{\lambda t}, \quad \xi_2 = c_{21}e^{\lambda t} + c_{22}te^{\lambda t}.$$

125. Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д. и др. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 359 с.
126. Гегузин Я. Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 343 с.
127. Марниенгоф В. Я., Тараненко Ю. А. Математическая модель начальных стадий реакции газа с твердым телом.— В кн.: Химия поверхности окисных катализаторов. М.: Наука, 1979, с. 83—95.
128. Gorban A. N., Vukov V. I., Yablonskii G. S. Macroscopic clusters induced by diffusion in catalytic oxidation reaction.— Chem. Eng. Sci., 1980, v. 35, N 41, p. 2351—2352.
129. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
130. Kung H. H., Kung M. C. Effect of surface diffusion on the selectivity of catalytic reactions.— Chem. Eng. Sci., 1978, v. 33, N 5, p. 1003—1008.
131. Врунов П. А., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. О кинетике рекомбинации активных центров.— Теор. и экспер. химия, 1974, т. 10, № 3, с. 380—383.
132. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф. О диффузионной кинетике поверхностных химических процессов.— Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 3, с. 643—646.
133. Врунов П. А., Каминский В. А., Тимашев С. Ф. О кинетике гетерогенных физико-химических процессов с учетом поверхностной диффузии.— Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 5, с. 1295—1299.
134. Каминский В. А., Окунев Б. Н., Овчинников А. А. Кинетика мономолекулярной реакции на активных центрах с учетом поверхностной диффузии.— Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 3, с. 636—639.
135. Темкин М. И. Релаксация скорости двухстадийной каталитической реакции.— Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 5, с. 1095—1099.
136. Бальжинмаев Б. С., Шмелева М. А., Тимошенко В. И., Котельников Г. Р. Кинетическая модель реакции дегидрирования *n*-бутана на алюмохромовом катализаторе.— В кн.: Труды II Всесоюзной конференции по кинетике каталитических реакций. Т. 3. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО АН СССР, 1975, с. 85—91.
137. Campbell C. T., Fogt D. C., White J. M. Oxygen penetration into the bulk of palladium.— J. Phys. Chem., 1977, v. 81, N 5, p. 491—494.
138. Chang H. C., Weinberg W. H. An analysis of modulated molecular beam mass spectrometry applied to coupled diffusion and chemical reaction.— Surface Sci., 1977, v. 65, N 1, p. 153—165.
139. Махоткин О. А., Елохин В. И., Яблонский Г. С. Численное исследование влияния объемной диффузии на релаксационные характеристики каталитической реакции.— В кн.: Математические методы в химии. Матер. 3-й Всесоюз. конф. Т. 1. Численные методы. М.: ЦНИИТЭнефтехим., 1980, с. 77—85.
140. Beck D. E., Miyazaki E. Molecular adsorption: analysis of the kinetics of the adsorption experiment at constant pressure with bulk diffusion.— Surface Sci., 1975, v. 48, p. 473—485.
141. Мержанов А. Г., Блошенко В. И. О связи диффузионных процессов в конденсированной среде с кинетикой адсорбции.— Докл. АН СССР, 1978, т. 242, № 5, с. 1118—1121.
142. Aris R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts. Oxford: Clarendon Press, 1975, v. 1, 442 p.; v. 2, 217 p.
143. Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В. Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев: Техника, 1972. 204 с.

производные первого порядка $\partial V/\partial c_i$. Выражение

$$\sum_i \frac{\partial V}{\partial c_i} \dot{c}_i = \sum_i \frac{\partial V}{\partial c_i} f_i(c, k) \quad (2.13)$$

будем называть производной V в силу системы (2.1) и обозначать \dot{V} . Это выражение можно рассматривать как производную V вдоль решения (2.1):

$$\frac{d}{dt} V(c(t)) = \sum_i \frac{\partial V}{\partial c_i} \dot{c}_i = \sum_i \frac{\partial V}{\partial c_i} f_i(c, k). \quad (2.14)$$

Идея второго метода Ляпунова состоит в использовании V , имеющих в исследуемой точке покоя минимум, производная которых при этом неположительна $\dot{V} \leq 0$ в окрестности этой точки, причем равенство нулю допускается только в ней.

Из различных вариантов метода нам требуется только один. Пусть $\dot{V} \leq 0$, причем $\dot{V} = 0$ только в исследуемой точке покоя \bar{c} . Пусть, далее, V имеет в точке \bar{c} минимум $V(\bar{c}) = V_{\min}$ и для некоторого $\varepsilon > V_{\min}$ множество, задаваемое неравенством $V(c) < \varepsilon$, ограничено. Тогда для любых начальных условий c_0 из этого множества решение (2.1) $c(t, k, c_0) \rightarrow \bar{c}$ при $t \rightarrow \infty$. $V(c)$ называется функцией Ляпунова. Произвольную функцию, производная которой в силу системы отрицательна, называют функцией Четаева или иногда диссипативной функцией. Примером таких функций в физике является свободная энергия, отрицательная энтропия, механическая энергия в системах с трением и т. д. Исследование диссипативных функций часто может дать полезную информацию о системе. Современное изложение второго метода Ляпунова, включающее метод векторных функций Ляпунова, можно найти в [10].

Наряду с функциями Ляпунова полезными оказываются также исследование ω -инвариантных множеств: множество S в фазовом пространстве называется ω -инвариантным, если для любого решения (2.1) $c(t)$ из того, что $c(t_0)$ лежит в S , т. е. $c(t_0) \in S$, следует для любого $t_1 > t_0$, что $c(t_1) \in S$. ω -инвариантное множество — своего рода «мешок»: попав туда в некоторый момент времени, решение не выйдет из него в любой последующий момент. Ясно, что для любой диссипативной функции V -множество, задаваемое неравенством $V(c) < \varepsilon$, ω -инвариантно: пусть $V(c(t_0)) < \varepsilon$, но ввиду диссипативности для любого $t_1 > t_0$ $V(c(t_1)) \leq V(c(t_0))$ и тем более $V(c(t_1)) < \varepsilon$. Однако далее нам встретятся ω -инвариантные множества, не связанные ни с какой дифференцируемой диссипативной функцией. Про-

стейший пример ω -инвариантного множества — положительная полутраектория.

Любое ω -инвариантное множество содержит вместе с каждой своей точкой выходящую из нее положительную полутраекторию. Поэтому среди ω -инвариантных множеств, содержащих данную точку, минимальным будет положительная полутраектория, выходящая из нее. Представляется интересным для систем, зависящих от параметров, исследовать ω -инвариантные множества, не зависящие от них (или от некоторой их части). Здесь минимальные ω -инвариантные множества, содержащие данную точку c_0 , уже не будут полутраекториями. Эти множества (обозначим их $V(c_0)$) состоят из тех точек \bar{c} , для которых существуют такие моменты времени $t_1 > 0$ и функция $k(t)$ на отрезке $[0, t_1]$, принимающая значения в пространстве параметров исходной системы (2.1), что решение $c(t)$ уравнений

$$\frac{dc}{dt} = f(c, k(t)) \quad (2.15)$$

с начальными условиями $c(0) = c_0$ принимает в момент t_1 значение $\bar{c} : c(t_1) = \bar{c}$. Другими словами, среди ω -инвариантных множеств, не зависящих от некоторого набора параметров и содержащих данную точку, минимальное состоит из тех \bar{c} , в которые может попасть решение уравнений вида (2.15) с начальными условиями $c(0) = c_0$ в положительный момент времени. При этом те параметры, от которых $V(c_0)$ не должно зависеть, могут быть произвольными функциями времени. При построении $V(c_0)$ мы имеем дело с так называемыми дифференциальными включениями: производная dc/dt в (2.15) не задана, а указано лишь множество, которому она принадлежит. Теория дифференциальных включений развивается в основном для приложения и задачам автоматического регулирования и управления при неполной информации об объекте (см., например, [12]). Нам не понадобятся накопленные в этой области результаты, поскольку дифференциальные включения, возникающие в кинетике, весьма специфичны.

Важное свойство систем, у которых есть выпуклое ограниченное ω -инвариантное множество, состоит в следующем: в любом замкнутом выпуклом ограниченном ω -инвариантном множестве есть стационарная точка. Это следует из известной теоремы Брауэра о неподвижных точках (см., например, [13]), широко используемой в различных областях математики для доказательства теорем существования решений.

Заканчивая наш краткий экскурс в качественную теорию дифференциальных уравнений, остановимся на часто упо-

требляемом термине «бифуркация». Его относят к системам, зависящим от параметра, и употребляют, чтобы обозначить резкую перестройку фазового портрета при прохождении параметром критического значения. Простейшие примеры бифуркации: появление в фазовой плоскости новой особой точки, потеря особой точкой устойчивости, появление (рождение) предельного цикла и т. п. Детальный разбор типичных случаев на плоскости дан в [2, 6, 11], для более высоких размерностей такая работа не проделана (сомнение вызывает даже ее осуществимость).

Качественный анализ уравнений должен по возможности предшествовать прямому численному моделированию. Однако не всегда (особенно в размерностях, больших 2) удается провести полный анализ, не прибегая к помощи ЭВМ. Поэтому в последнее время наметилась тенденция использовать результаты численных расчетов для «угадывания» качественных особенностей [14—16]. Разумной стратегией для сложных случаев действительно является комбинирование численного эксперимента и его «качественного» осмысления.

§ 2. НАЧАЛЬНЫЙ ФОРМАЛИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

2.1. Линейные законы сохранения

Вещества, участвующие в сложной химической реакции, обозначим через A_1, \dots, A_n . Химический состав этих веществ задан. Обозначим составляющие их элементы B_1, \dots, B_m . Число атомов j -го элемента в молекуле A_i — a_{ij} . Матрица $(a_{ij}) = \mathbf{A}$ называется молекулярной матрицей.

Обозначим N_i — количество (моль) вещества A_i в системе, \mathbf{N} — вектор-столбец с компонентами N_i . Аналогично пусть b_j — количество (моль) B_j в системе, а \mathbf{b} — вектор-столбец с компонентами b_j . Они связаны между собой посредством матрицы \mathbf{A}^T (\mathbf{A} транспонированная):

$$b_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} N_i, \quad \mathbf{b} = \mathbf{A}^T \mathbf{N}. \quad (2.16)$$

Нами чаще будет использоваться матрица \mathbf{A}^T , чем \mathbf{A} . Правильнее было бы сразу вводить эту матрицу, да к тому же называть ее не «молекулярной», а «атомной», однако с традицией спорить не приходится. Исторически введение используемых обозначений и терминов оправдывается соот-

ношением между векторами-столбцами молекулярных весов M и атомных весов M_a :

$$m_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} m_{aj}, \quad M = AM_a. \quad (2.17)$$

В закрытой системе количество любого элемента со временем не меняется, т. е. для любого j

$$\frac{db_j}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^n a_{ij} N_i = 0; \quad b_j = \text{const}, \quad (2.18)$$

или в матричной форме

$$\frac{db}{dt} = A^T \frac{dN}{dt} = 0; \quad b = A^T N = \text{const}. \quad (2.19)$$

Эти законы сохранения не зависят от того, какие именно реакции протекают в системе между заданными веществами $A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$. Вещества системы состоят из m элементов, поэтому существует m линейных законов сохранения вида (2.18). Однако они не всегда независимы. Иногда часть законов сохранения может быть выражена через остальные. Простейший пример тому — реакция изомеризации бутенов. Пусть A_1 — бутен-1, A_2 — *цис*-Бутен-2, A_3 — *транс*-Бутен-2. Они состоят из двух элементов — углерода и водорода. Поскольку у всех A_i одинаковый состав C_4H_8 , молекулярная матрица имеет вид

$$A = \begin{pmatrix} 4 & 8 \\ 4 & 8 \\ 4 & 8 \end{pmatrix},$$

а законы сохранения $b_C = 4(N_1 + N_2 + N_3) = \text{const}$, $b_H = 8(N_1 + N_2 + N_3) = \text{const}$ линейно-зависимы: $2b_C = b_H$.

2.2. Стехиометрия сложной реакции

Сложная химическая реакция представляется как совокупность элементарных реакций. Стадия состоит из двух элементарных реакций — прямой и обратной. Сложного дискуссионного вопроса о том, что считать элементарным, а что нет, мы здесь касаться не будем, тем более, что в гл. 1 мы давали несколько физико-химических толкований понятия «элементарная реакция». Для нас элементарной будет та реакция, скорость которой некоторым заданным простым образом зависит от концентраций, например, по закону действия масс (об этом ниже).

Стадию можно записать в виде



здесь α_{si} , β_{si} — стехиометрические коэффициенты, т. е. неотрицательные числа, указывающие, сколько молекул вещества принимают участие в элементарной реакции; s — номер стадии.

Список элементарных стадий (2.20) и называют механизмом сложной реакции, запись (2.20) предполагает, что одно и то же вещество может участвовать в стадии и как исходное вещество и как продукт реакции. Пример такой стадии [17] $H + H_2 + M \rightleftharpoons 3H + M$, где M — любое другое вещество. Стадии такого вида называются автокаталитическими. Они привлекаются, как правило, школой Пригожина и примыкающими группами исследователей для построения гипотетических моделей, демонстрирующих сложное динамическое поведение.

В последнее десятилетие был детально исследован целый «зоопарк моделей». Наиболее известные его обитатели — «брюсселятор» [18] и «орегонатор»¹⁾ [18] — содержат стадии $A + nX \rightleftharpoons mX$, т. е. автокаталитические стадии. Однако в реальных, неумозрительных механизмах сложных реакций эти стадии встречаются редко. К такому мнению пришли, например, В. В. Кондратьев и Е. Е. Никитин, анализируя механизмы сложных газофазных реакций [19]. Мы также придерживаемся этой точки зрения. Поэтому в дальнейшем особое внимание уделяется реакциям без автокаталитических стадий. Формально отсутствие автокатализа означает, что при любых s и i хотя бы одно из двух чисел α_{si} , β_{si} равно нулю.

На стехиометрические коэффициенты элементарных стадий часто накладываются естественные ограничения: для любого

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{si} \leq 3; \quad \sum_{i=1}^n \beta_{si} \leq 3, \quad (2.21)$$

т. е. рассматриваются только моно-, би- и (редко) тримолекулярные реакции. Сами коэффициенты α_{si} , β_{si} могут принимать значения 0, 1, 2 и (редко) 3. Не следует путать стехиометрические коэффициенты со стехиометрическими числами, возникающими в теории стационарных реакций Хориути — Темкина и указывающими, на какое число надо умножить элементарную стадию, чтобы при сложении стадий, входящих в один маршрут, получилось брутто-уравне-

¹⁾ Термин «брюсселятор» и «орегонатор» образованы так: «Брюссель + осциллятор» и «Орегон + осциллятор».

ние, которое не содержит промежуточных веществ (о них мы говорили ранее в гл. 1).

Каждой (s -й) стадий сопоставляется ее стехиометрический вектор γ_s , компоненты которого есть

$$(\gamma_s)_i = \beta_{si} - \alpha_{si}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.22)$$

Вектор γ_s указывает направление изменения состава, возникающего за счет s -й стадии. Если \bar{N} — вектор, i -я компонента которого — количество молекул A_i , в системе, то γ_s — изменение \bar{N} в результате одного акта реакции: $\bar{N}' = \bar{N} + \gamma_s$ (для прямой реакции) и $\bar{N}' = \bar{N} - \gamma_s$ (для обратной).

γ_s указывает также изменение вектора молярных количеств N за один «моль» элементарных актов (один «моль» — это $6,02 \cdot 10^{23}$ элементарных актов, точно так же, как один моль — это $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул).

Реакции в целом сопоставляется стехиометрическая матрица Γ :

$$\Gamma = (\gamma_{si}) = (\beta_{si} - \alpha_{si}). \quad (2.23)$$

Строки Γ — стехиометрические векторы γ_s .

Каждой стадии соответствует ее скорость — некоторая функция W_s состава смеси и температуры

$$w_s = w_s^+ - w_s^-, \quad (2.24)$$

где w_s^+ — соответственно скорости прямой и обратной реакции, указывающие число элементарных актов (или их «молей») за единицу времени в единице объема или для реакций на поверхности, на единичной площади. Их часто употребляемые размерности: $\frac{\text{молек} \cdot (\text{моль})}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ или $\frac{\text{молек} \cdot (\text{моль})}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$.

2.3. Графическое представление механизма реакции

Можно представить механизм сложной химической реакции графом, имеющим вершины двух видов [20]. Одни из них соответствуют элементарным реакциям, другие — веществам. Подчеркнем, что первые соответствуют не стадиям, а элементарным реакциям: одной обратной стадии — две вершины. Ребрами будем соединять вершину-вещество и вершину-реакцию, если вещество участвует в реакции. Ребро ориентируем от вещества A_i к реакции $\sum \alpha_i A_i \rightarrow \sum \beta_i A_i$, если A_i — исходный реагент ($\alpha_i \neq 0$), и, наоборот, от реакции к веществу, если A_i — продукт ($\beta_i \neq 0$). Число ребер от вещества A_i к реакции есть α_i , от реакции к A_i — β_i (в случае

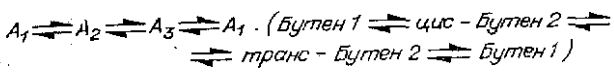
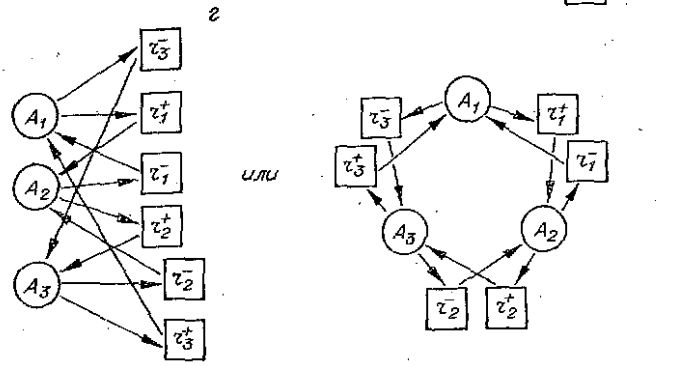
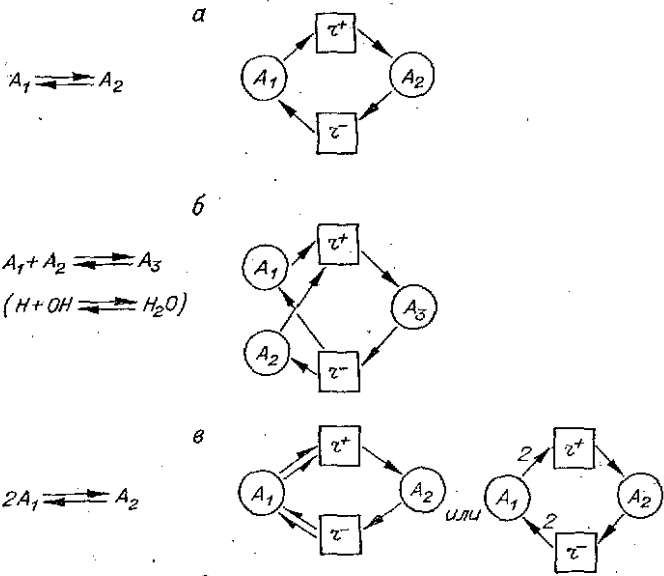


Рис. 2.3. Простые примеры двудольных графов механизмов реакции (квадратики — вершины-реакции, кружки — вершины-вещества).

автокатализа есть ребра обоих видов). Назовем построенный граф двудольным графом механизма реакции. Простейшие примеры даны на рис. 2.3 и 2.4 (r_s^\pm — обозначения s-й прямой и обратной реакций соответственно). В качестве более содержательных примеров рассмотрим два механизма окисления CO на Pt-ударный (Или — Ридила) и адсорбционный

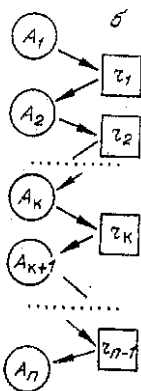
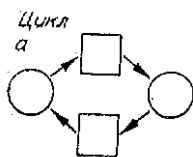
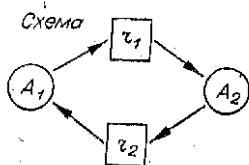
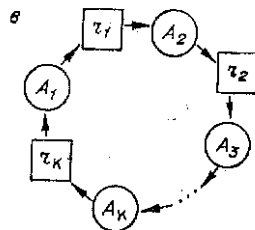


Рис. 2.4. Примеры простых двудольных графов.

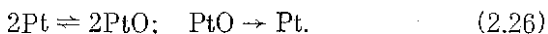
$\alpha - A_1 \xrightarrow{1} A_2$; $\beta -$ ациклический граф реакции $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow \dots \rightarrow A_n$; $\epsilon -$ граф необратимого цикла $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow \dots \rightarrow A_k \rightarrow A_1$ (квадратики — вершины-реакции, кружки — вершины-вещества).



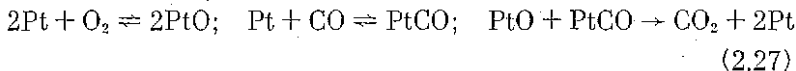
(Ленгмюра — Хиншельвуда). Механизм Или — Ридила не содержит взаимодействия различных промежуточных веществ — в каждой элементарной стадии как справа, так и слева стоит только по одному промежуточному веществу, правда, иногда с коэффициентом, большим единицы:



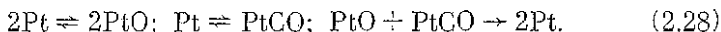
Рассмотрим превращения только промежуточных веществ, считая состав газовой фазы заданным. Этот прием изучения каталитических реакций (исследуется динамика поверхности при фиксированном составе газа) будет часто использоваться нами и далее. Превращения поверхностных соединений можно записать в виде



Соответствующий граф изображен на рис. 2.5, а. Механизм Ленгмюра — Хиншельвуда содержит стадию взаимодействия промежуточных веществ (3-я стадия)



или в виде превращений промежуточных веществ



Соответствующий граф показан на рис. 2.5, б.

Важным при анализе графа реакции является понятие «цикл». Цикл — это множество вершин графа $\{p_1, p_2, \dots, p_k\}$ и множество ребер $\{l_1, l_2, \dots, l_k\}$, причем l_1 соединяет p_1 и p_2 , $l_2 - p_2$ и p_3 , ..., $l_i - p_i$ и p_{i+1} , ..., $l_k - p_k$ и p_1 . Анализируя циклы, удобно отказаться от рисования пар стрелок, их

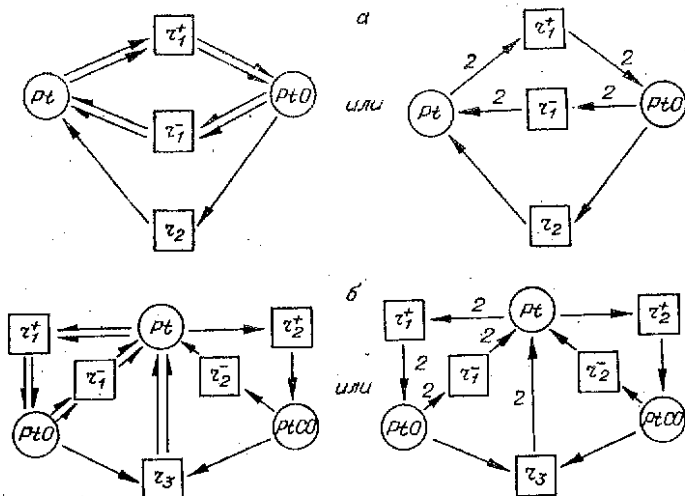


Рис. 2.5. Двудольные графы механизма реакции окисления CO на Pt.

a — механизм Или — Ридила (ударный); *б* — механизм Ленгмюра — Хиншельвуда (адсорбционный).

троёк и т. д. при α_i или $\beta_i > 1$. Будем просто писать числа α_i или β_i над стрелкой, если они больше единицы (см. рис. 2.4). При анализе устойчивости сложной химической реакции возникает задача перечисления и исследования циклов в двудольном графе механизма реакции [24, 22]. Перечислим циклы для механизмов Или — Ридила и Ленгмюра — Хиншельвуда. Все циклы для этих механизмов представлены на рис. 2.6.

Предоставляем читателю в качестве простого (но полезного!) упражнения перечислить циклы во всех графах, изображенных на рис. 2.3 и 2.4, а также для автокаталитического триггера Пригожина [23]:



(вспомним, что в автокаталитическом случае ставятся две стрелки — от вещества к реакции и от реакции к веществу, поэтому одна автокаталитическая реакция уже дает цикл даже без учета обратной).

В определенном смысле простейшим является класс механизмов реакции, двудольные графы которых не содержат циклов — ациклические. Динамическое поведение соответствующих реакций всегда чрезвычайно просто (см. [24]). Примером такого механизма может служить $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow \dots \rightarrow A_n$ (см. рис. 2.4, б). Ациклические механизмы не

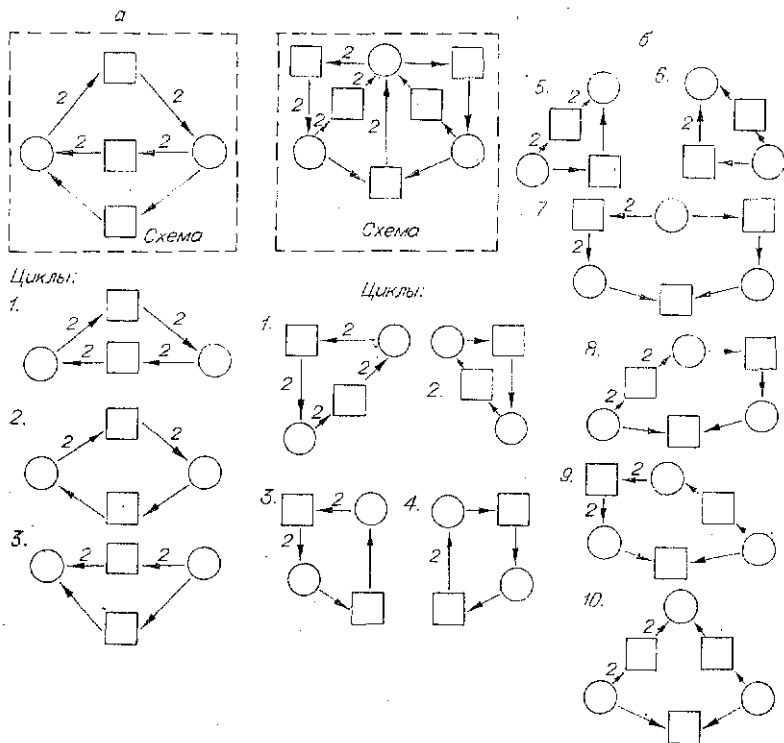
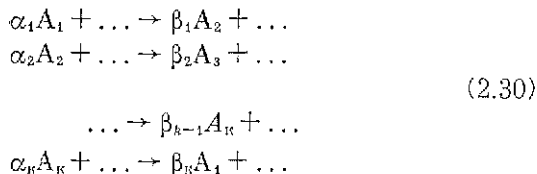


Рис. 2.6. Циклы в двумерных графах окисления CO на Pt.
a — ударный механизм; *б* — адсорбционный механизм.

играют важной роли в кинетике каталитических реакций — механизмы каталитических реакций всегда содержат циклы, причем циклы ориентированные, все направления стрелок в которых согласованы (конец *i*-й стрелки — начало *i* + 1). Катализатор не расходуется, а вступает в реакцию, то соединяясь с другими реагентами, то вновь освобождаясь. Соответствующая последовательность элементарных реакций выглядит так:



Здесь многоточием обозначены различные вещества, участвующие в реакциях.

Граф для механизма, имеющего последовательность стадий (2.30), содержит цикл (см. рис. 2.4, в), все ребра в котором ориентированы так, что конец i -го ребра — начало $i+1$ -го («ориентированы по кругу»). Не для всех возможных циклов это так. Например, в двухстадийном механизме $A_1 \rightarrow A_2$, $A_1 + A_2 \rightarrow A_3$ есть цикл (рис. 2.7), но ребра, идущие от A_1 , направлены в «разные стороны», а ребра, идущие к r_2 , направлены «навстречу друг другу».

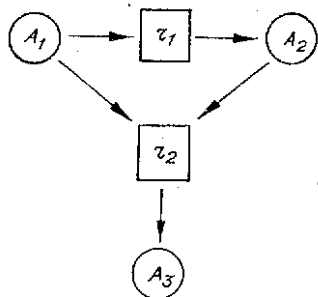


Рис. 2.7. Двудольный граф механизма реакции $A_1 \rightarrow A_2$, $A_1 + A_2 \rightarrow A_3$.

Отсутствие ориентированных циклов также гарантирует простое динамическое поведение [24]. В двудольных графах механизмов Или — Ридила и Ленгмюра — Хиншельвуда есть циклы обоих видов — как «ориентированные по кругу», так и нет (см. рис. 2.6, а, б). Ниже мы еще вернемся к анализу циклов в двудольном графе механизма реакции. Это потребуется для решения вопроса: может ли при данном механизме реакции наблюдаться множественность стационарных состояний поверхности, автоколебания и т. п.

Если все элементарные реакции мономолекулярны, т. е. могут быть записаны в виде $A_i \rightarrow A_j$, удобнее представлять механизм в другом виде: вершины графа сопоставляются веществам, ребра — элементарным реакциям, направление ребра есть направление хода реакции. Этот граф обычно проще, чем двудольный граф механизма. Например, для системы из трех изомеров A_1 , A_2 , A_3 получим



Можно сравнить этот граф с изображенным на рис. 2.4, в.

Механизмы гетерогенных каталитических реакций никогда не бывают, строго говоря, мономолекулярными. Они всегда включают, например, стадии адсорбции, в которых исходных веществ как минимум два: газ и катализатор. Однако, если рассматривать превращения только поверхностных соединений (при фиксированном составе газовой фазы), механизм каталитической реакции может предстать перед нами и как мономолекулярный. Именно такие механизмы М. И. Темкин называет линейными (см. гл. 1).

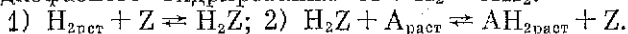
Рассмотрим некоторые примеры.

Простейший механизм ферментативной каталитической реакции (схема Михаэлиса — Ментена): 1) $E + S \rightleftharpoons ES$; 2) $ES \rightarrow P + E$, где S, P — соответственно субстрат и продукт; E, ES — различные формы фермента (энзима).

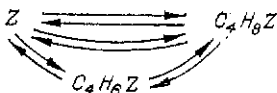
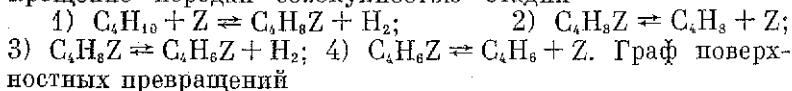
Граф превращений промежуточных веществ для этого механизма



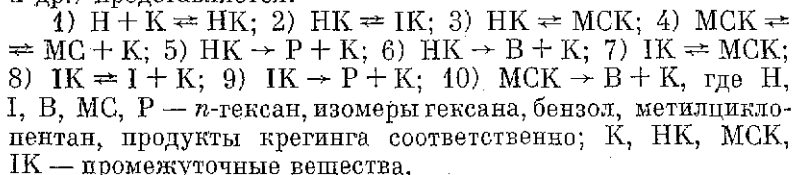
Аналогичный вид имеет граф простой схемы реакции жидкофазного гидрирования $A + H_2 = AH_2$:



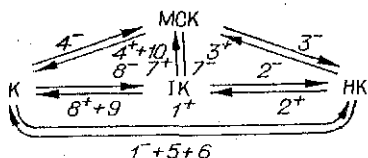
Механизм реакции дегидрирования бутана может быть упрощенно передан совокупностью стадий



Фрагмент превращений n -гексана на папесенных платиновых катализаторах (схема предложена Б. Н. Кузнецовым и др.) представляется:



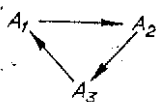
Граф поверхностных превращений



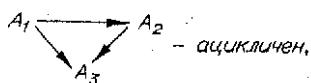
Цифры, стоящие над ориентированной дугой графа, указывают номера стадий (или стадии), с помощью которых одно промежуточное вещество образуется из другого.

Циклами в графе линейного механизма обычно называют только «правильно ориентированные» циклы — множества веществ и реакций следующего вида: $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow \dots \rightarrow A_n \rightarrow A_1$ (реакции могут быть и обратимы).

Так, совокупность реакций



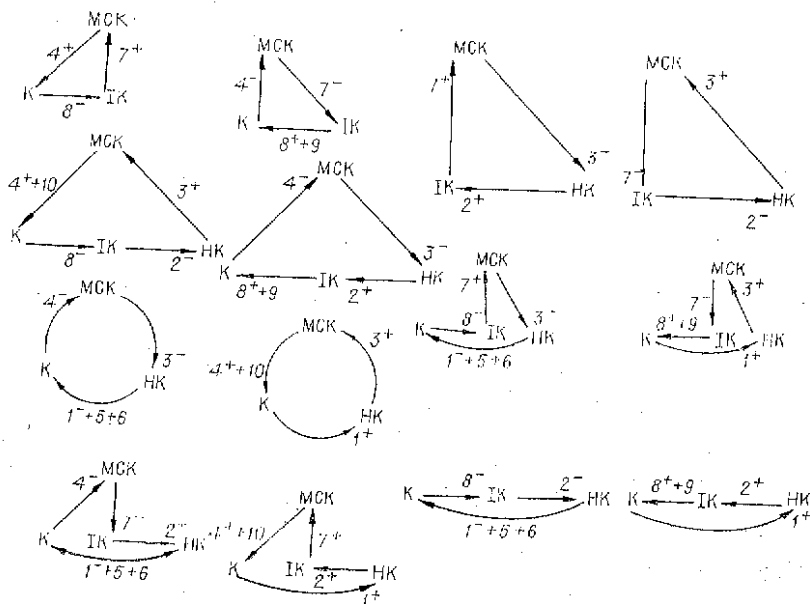
— цикл, а механизм



— ацикличесен.

Перечислим все циклы в наиболее сложном из только что рассмотренных графов — механизме превращений *n*-гексана на нанесенных платиновых катализаторах.

Перечислять будем только простые циклы, т. е. циклы, не содержащие повторяющихся вершин, кроме исходной:



2.4. Уравнения химической кинетики

Уравнения химической кинетики для закрытых гетерогенных систем «газ — твердое тело» имеют вид

$$\frac{dN}{dt} = S \sum_s \gamma_s w_s + V \sum_\sigma \gamma_\sigma w_\sigma; \quad (2.32)$$

$$\frac{dN^g}{dt} = S \sum_s \gamma_s^g w_s + V \sum_\sigma \gamma_\sigma w_\sigma; \quad \frac{dN^n}{dt} = S \sum_s \gamma_s^n w_s. \quad (2.33)$$

Здесь N^g — вектор количеств веществ в газовой фазе; N^n — вектор количеств веществ на поверхности; γ_s^g — часть (проекция) стехиометрического вектора реакции на поверхности, составленная из стехиометрических коэффициентов для веществ газовой фазы; γ_s^n — часть (проекция) стехиометрического вектора реакции на поверхности, составленная из стехиометрических коэффициентов для поверхностных соединений; γ_σ — стехиометрический вектор реакции в газовой фазе; V — объем газа; S — площадь поверхности катализатора.

Чтобы различать реакции на поверхности твердого тела и в газовой фазе, введены различные индексы — s для первых и σ для вторых.

Уравнения (2.32) или (2.33) описывают протекание сложной гомогенно-гетерогенной реакции.

Пример 1. Рассмотрим реакцию каталитической изомеризации (простейший модельный случай). Пусть в газовой фазе присутствуют два изомера: A_1 и A_2 , а на поверхности катализатора три промежуточных вещества: $A_3 = Z$ (активные центры), $A_4 = A_1Z$ и $A_5 = A_2Z$. Список стадий возьмем следующим: 0) $A_1 \rightleftharpoons A_2$ (в газе) и 1) $A_1 + Z \rightleftharpoons A_1Z$; 2) $A_1Z \rightleftharpoons A_2Z$; 3) $A_2 + Z \rightleftharpoons A_2Z$ (на поверхности твердого тела). Стехиометрический вектор γ_σ для реакции в газовой фазе

$A_1 \rightleftharpoons A_2$ имеет вид $\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$, а для реакций на поверхности γ_σ

есть

$$\gamma_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \gamma = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

При этом

$$\gamma_1^g = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_2^g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma^g = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix};$$

$$\gamma_1^{\text{II}} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_2^{\text{II}} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \gamma_3^{\text{II}} = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Если обозначить скорость изомеризации в газовой фазе w_3 , а скорости реакций на поверхности соответственно $w_{1,2,3}$, то уравнения кинетики можно будет записать в виде

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= S(-w_1) - Vw_0; & \dot{N}_4 &= S(w_1 - w_2); \\ \dot{N}_2 &= S(-w_3) + Vw_0; & \dot{N}_5 &= S(w_2 + w_3); \\ \dot{N}_3 &= S(-w_1 - w_3); \end{aligned} \quad (2.34)$$

или

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \end{pmatrix} &= S(\gamma_1^{\text{I}}w_1 + \gamma_2^{\text{I}}w_2 + \gamma_3^{\text{I}}w_3) + V\gamma_0w_0; \\ \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} N_3 \\ N_4 \\ N_5 \end{pmatrix} &= S(\gamma_1^{\text{II}}w_1 + \gamma_2^{\text{II}}w_2 + \gamma_3^{\text{II}}w_3). \end{aligned} \quad (2.35)$$

Можно придать уравнениям кинетики и более компактный вид, используя стехиометрическую матрицу и записывая скорости различных стадий в виде вектора-столбца. Тогда

$$\frac{dN}{dt} = S\Gamma_{\text{II}}^{\text{T}}w_{\text{II}} + V\Gamma_{\text{I}}^{\text{T}}w_{\text{I}}. \quad (2.36)$$

Здесь Γ_{II} — стехиометрическая матрица реакций на поверхности; Γ_{I} — стехиометрическая матрица реакций в газовой фазе; w_{II} — вектор-столбец скоростей реакций на поверхности; w_{I} — вектор-столбец скоростей реакций в газе.

Для приведенного только что примера каталитической изомеризации

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{II}} &= \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}; & \Gamma_{\text{I}} &= (-1, 1, 0, 0, 0); \\ w_{\text{II}} &= \begin{pmatrix} w_1 \\ w_2 \\ w_3 \end{pmatrix}; & w_{\text{I}} &= w_0. \end{aligned}$$

Выясним ограничения, которые накладываются на коэффициенты (2.32), (2.33) линейными законами сохранения (2.19)

$$\frac{dA^{\text{T}}N}{dt} = SA^{\text{T}}\Gamma_{\text{II}}^{\text{T}}w_{\text{II}} + VA^{\text{T}}\Gamma_{\text{I}}^{\text{T}}w_{\text{I}} = 0. \quad (2.37)$$

Поскольку линейные законы сохранения должны выполняться при любых скоростях отдельных стадий, получаем

$$A^T \Gamma_{II}^T = A_T^T \Gamma_{II}^T \quad (2.38)$$

или, воспользовавшись равенством $A^T \Gamma^T = (\Gamma A)^T$,

$$\Gamma A = 0, \quad (2.39)$$

где Γ — любая стехиометрическая матрица.

В векторной форме для отдельных стадий условие (2.39) принимает вид

$$A^T \gamma_s = 0, \quad \sum_i a_{ij} \gamma_{si} = 0. \quad (2.40)$$

Согласно (2.40), векторы γ_s лежат в подпространстве, состоящем из решений уравнения $A^T x = 0$, — ядре матрицы A^T .

Если семейство векторов $\{\gamma_s\}$ не порождает этого подпространства, т. е. ранг семейства меньше дефекта матрицы

$$rg\{\gamma_s\} < n - rg A^T, \quad (2.41)$$

число линейно-независимых реакций меньше их максимального числа — дефекта матрицы A^T .

При этом появляются новые линейные законы сохранения, не связанные с сохранением числа каких-либо атомов, а имеющие только кинетическую природу [26].

Пример 1. Пусть идут реакции $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$; $A_1 \rightleftharpoons A_2$, где A_1 и A_2 — изомеры, A_3 — димер. В системе есть линейный закон сохранения $N_1 + N_2 + 2N_3 = b_1$. Предположим, что реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2$ практически нет. Тогда в системе проявляется еще один, кинетический, линейный закон сохранения: $b_2 = N_1 - N_2$.

Такая ситуация возникает нечасто, но все же возможна. Чтобы найти эти законы, можно, например, исследовать систему линейных уравнений относительно n -мерного вектора строки x :

$$x \gamma_s = 0 \text{ для любого } s, \quad A^T x^T = 0 \text{ или } xA = 0. \quad (2.42)$$

Последнее уравнение — условие ортогональности x строкам A^T (столбцам A). Оно необходимо для того, чтобы, отыскивая x , не получать снова законов сохранения числа атомов или их линейных комбинаций. Чтобы найти дополнительные кинетические законы сохранения, следует решить систему (2.42), получив полный линейно-независимый набор удовлетворяющих ей $x = \{x_1, \dots, x_r\}$. Законы сохранения задаются соотношениями $x_j N = \text{const}$ ($j = 1, \dots, r$).

Ниже мы всюду, обсуждая общие свойства уравнений химической кинетики, будем предполагать, что дополнитель-

ные законы сохранения (если они есть) уже найдены, а соответствующие x включены в качестве добавочных строк в матрицу A^T .

2.5. Многогранник реакции

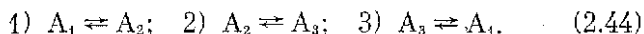
Существование в системе (2.33) законов сохранения (2.37) и наложение естественного условия неотрицательности количеств (моль) реагентов позволяют описать область пространства составов, в которой лежит решение (2.33) $N(t)$ ($0 \leq t < \infty$) с неотрицательными начальными условиями $N(0)$. Это выпуклый многогранник, задаваемый системой линейных уравнений и неравенств [27, 28]:

$$\sum_{i=1}^n a_{ij}N_i = b_j \quad (j = 1, \dots, m); \quad N_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.43)$$

где $b_j = \sum_{i=1}^n a_{ij}N_i(0)$.

Обозначим этот многогранник $D(b)$ и будем называть его многогранником реакции. Дадим примеры построения $D(b)$ для каталитических реакций.

Пример 2. Рассмотрим систему трех изомеров: A_1 , A_2 , A_3 , участвующих в реакциях каталитической изомеризации, брутто-уравнения которых есть



Такая схема — каталитическая изомеризация n -бутенов над окисью алюминия — детально изучена в работе Уэя и Претера [29]. Каждой реакции соответствует скорость — функция как состава газа, так и состояния поверхности. Часто пользуются следующим предположением: концентрации промежуточных веществ на поверхности катализатора есть функции состава газа. Это гипотеза квазистационарности, детально рассматриваемая ниже. Согласно ей, для рассматриваемой реакции существуют такие три функции состава газа $w_{1,2,3}$, что уравнения кинетики можно записать в виде

$$\begin{aligned} \dot{N}_1 &= -w_1 + w_3 \\ \dot{N}_2 &= w_1 - w_2 \\ \dot{N}_3 &= w_2 - w_3 \end{aligned} \quad (2.45)$$

В работе [29] показано, что, даже предполагая w_i линейными функциями концентраций газа такими, как если бы реакции стадий 1, 2, 3 (2.44) были элементарны, можно хорошо описать данные эксперимента. Положим, следуя [29],

реакции стадий 1, 2, 3 (2.44) элементарными. Их стехиометрические векторы

$$\gamma_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \gamma_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}. \quad (2.46)$$

Стехиометрическая матрица

$$\Gamma = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.47)$$

Молекулы $A_{1,2,3}$ — изомеры и не различаются по составу. Поэтому количество любого элемента в системе пропорционально $N_1 + N_2 + N_3$:

$$b_j = a_j(N_1 + N_2 + N_3), \quad (2.48)$$

где a_j — количество j -го элемента в молекуле изомера.

В нашей системе достаточно рассматривать только один закон сохранения

$$b = N_1 + N_2 + N_3. \quad (2.49)$$

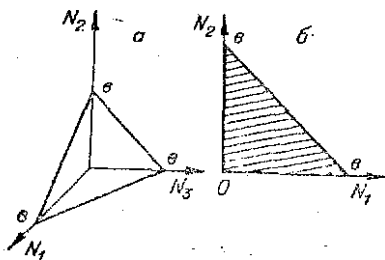
Соответствующая ему «молекулярная матрица» есть вектор-столбец

$$A = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad b = A^T N = (1, 1, 1) \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

Легко проверяется соотношение (2.39) $\Gamma A = 0$. Многогранник реакции D есть пересечение плоскости, задаваемой уравнением (2.49) с положительным октантом (рис. 2.8, а). Как показано на рис. 2.8, а D — треугольник.

В силу закона сохранения (2.49) можно выразить количество одного вещества через количества двух других, например

$$N_3 = b - N_1 - N_2. \quad (2.51)$$



Пользуясь этим, (2.45) можно представить как систему двух уравнений относительно $N_1(t)$, $N_2(t)$. Много-

Рис. 2.8. Многогранник реакции для изомеризации бутенов.

a — в координатах N_1, N_2, N_3 ; b — в координатах N_1, N_2 .

гранник реакции D в координатах N_1, N_2 задается условиями $N_1 \geq 0, N_2 \geq 0, N_3 = b - N_1 - N_2 \geq 0$. Он изображен на рис. 2.8, б. Это, по сути дела, тот же самый D , что и на рис. 2.8, а, но в других координатах — рассматриваются только пределы изменения N_1, N_2 , поскольку N_3 есть функция N_1, N_2 (2.51).

Пример 3. Вернемся к реакции каталитической изомеризации, описанной в примере 1, и будем рассматривать ее в полном объеме, не пользуясь предположением о малости количества катализатора и гипотезой квазистационарности (в отличие от примера 2). Список веществ: изомеры A_1, A_2 ; поверхностные соединения $A_3 = Z$ (активный центр); $A_4 = A_1Z$; $A_5 = A_2Z$. Существует два закона сохранения: сохраняется общее количество изомеров (как и в газе, так и на поверхности) и общее количество активных центров:

$$b_1 = N_1 + N_2 + N_4 + N_5; \quad b_2 = N_3 + N_4 + N_5. \quad (2.52)$$

Соответствующая «молекулярная матрица» есть

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}; \quad b = A^T N; \quad \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \\ N_4 \\ N_5 \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

Число веществ 5, поэтому для каждого значения b_1, b_2 два уравнения

$$N_1 + N_2 + N_4 + N_5 = b_1; \quad N_3 + N_4 + N_5 = b_2 \quad (2.54)$$

задают в пространстве составов трехмерную плоскость (линейное многообразие). Ее пересечение с множеством неотрицательных векторов ($N_i \geq 0, i = 1, \dots, 5$) дает трехмерный многогранник реакции. Опишем его строение при различных соотношениях балансных величин b_1 и b_2 . Предварительно напомним один факт из линейной алгебры: пусть L_1 и L_2 — линейные многообразия (плоскости) в n -мерном пространстве, а их размерности равны соответственно n_1 и n_2 ; тогда, «как правило», размерность их пересечения есть $n_1 + n_2 - n$, если это число неотрицательно, в противном случае, «как правило», пересечения нет. (Пересечение пусто.) Напомним, что размерность точки — 0. «Как правило» здесь обозначает следующее: а) если пересечение имеет размерность $n_1 + n_2 - n$, то никаким достаточно малым изменением L_1 и L_2 (сдвигом или поворотом) эту размерность не изменить; б) если пересечение имеет другую размерность, то существуют сколь угодно малые изменения L_1 и L_2 (сдвиги или поворо-

ты), после которых эта размерность становится равной $n_1 + n_2 - n$. Например, две прямые на плоскости пересекаются, как правило, в точке: $n_1 + n_2 - n = 1 + 1 - 2 = 0$. Исключение — параллельные (пересечение пусто) или совпадающие (размерность пересечения 1) прямые. В обоих случаях достаточно повернуть одну из прямых на сколь угодно малый угол, и они после этого будут пересекаться в точке.

В трехмерном пространстве пересечение двух прямых, как правило, пусто; если же оно непусто, то сколь угодно малым сдвигом одной из прямых можно сделать его пустым. Пересечение плоскости и прямой, как правило, — точка, а двух плоскостей — прямая. Чтобы описать многогранник реакции, надо в первую очередь как-нибудь задать его вершины. Они есть пересечения плоскости, заданной уравнениями (2.54) с какими-то гранями множества (конуса) неотрицательных векторов. Грани этого конуса задаются системами уравнений и неравенств:

$$\begin{cases} N_i = 0 & (\text{для } i \text{ из некоторого множества индексов } I); \\ N_j \geq 0 & (\text{для } j, \text{ не входящих в } I). \end{cases}$$

Так, для примера 2 вершины D есть пересечение плоскости $N_1 + N_2 + N_3 = b$ с ребрами конуса неотрицательных векторов (см. рис. 2.8) — лучами

$$\begin{aligned} N_1 = N_2 = 0; & \quad N_3 \geq 0; \\ N_2 = N_3 = 0; & \quad N_1 \geq 0; \\ N_3 = N_1 = 0; & \quad N_2 \geq 0. \end{aligned}$$

Естественно предполагать, что, как правило, в рассматриваемом примере (каталитическая изомеризация) вершины D будут образовываться в пересечении с двумерными гранями (пространство пятимерно, плоскость трехмерна, $2 + 3 - 5 = 0$). Эти грани задаются условиями $N_{i_1} = N_{i_2} = N_{i_3} = 0$ при $j = i_{1,2,3}$. Не исключена также возможность особых случаев таких соотношений b_1, b_2 , что вершина образуется в пересечении с одномерной гранью-лучом: $N_{i_1} = N_{i_2} = N_{i_3} = N_{i_4}; N_j \geq 0$ при $j = i_{1,2,3,4}$.

Пусть $b_1 > b_2$. Это соответствует обычной ситуации, когда масса катализатора меньше массы газообразных веществ. Очевидно также, что $b_1, b_2 > 0$. Будем искать вершины многогранника D следующим образом. Положим некоторые N_i равными нулю и исследуем при этом условии систему балансных уравнений (2.54). Если она имеет единственное неотрицательное решение, то это решение и есть вершина D . Если такое решение неединственно, то следует полагать,

что еще какое-нибудь $N_i = 0$, и снова исследовать систему (2.54) и т. д. Перебирая все возможные совокупности индексов i и полагая для них $N_i = 0$, отыщем все вершины многогранника D . Поскольку система балансных условий (2.54) состоит из двух уравнений относительно пяти неизвестных, то для единственности решения ее надо дополнить по крайней мере тремя уравнениями. При $b_1 > b_2$ получим следующие результаты. Система (2.54), дополненная одним из условий $N_1 = N_2 = N_3 = 0$; $N_1 = N_2 = N_4 = 0$; $N_1 = N_2 = N_5 = 0$, не имеет неотрицательных решений — масса системы не может быть сосредоточена в парах веществ: а) A_1Z, A_2Z ; б) Z, A_1Z ; в) Z, A_2Z . Это связано с неравенством $b_1 > b_2$. Если дополнить (2.54) условием $N_3 = N_4 = N_5 = 0$, то окажется, что полученная система вообще не имеет решений. Это естественно: $b_2 \neq 0$, а предполагается отсутствие поверхностных соединений, что приводит к противоречию. Для всех остальных условий вида $N_{i_1} = N_{i_2} = N_{i_3} = 0$ система балансных уравнений, дополненная ими, имеет единственное неотрицательное решение. Перечислим эти условия и соответствующие им решения:

$$N_1 = N_3 = N_4 = 0; \quad N_2 = b_1 - b_2; \quad N_5 = b_2; \quad (2.55a)$$

$$N_1 = N_3 = N_5 = 0; \quad N_2 = b_1 - b_2; \quad N_4 = b_2; \quad (2.55б)$$

$$N_1 = N_4 = N_5 = 0; \quad N_2 = b_1; \quad N_3 = b_2; \quad (2.55в)$$

$$N_2 = N_3 = N_4 = 0; \quad N_1 = b_1 - b_2; \quad N_5 = b_2; \quad (2.55г)$$

$$N_2 = N_3 = N_5 = 0; \quad N_1 = b_1 - b_2; \quad N_4 = b_2; \quad (2.55д)$$

$$N_2 = N_4 = N_5 = 0; \quad N_1 = b_1; \quad N_3 = b_2. \quad (2.55e)$$

В случаях (2.55а) и (2.55г) весь катализатор (активные центры) сосредоточен в веществе A_2Z , в случаях (2.55б и д) — в веществе A_1Z , в случаях (2.55в и е) — в Z .

Чтобы построить многогранник реакции D , недостаточно знать его вершины. Необходимо найти также ребра — однопараметрические семейства положительных решений системы (2.54), дополненной условиями $N_i = 0$ для пары индексов $i_{1,2}$. Двумерные (плоские) грани ищутся как двухпараметрические семейства решений системы (2.54), дополненной условием $N_i = 0$ при одном значении i .

Удобно представить многогранник D на чертеже в трехмерном пространстве. Для этого, используя законы сохранения (2.54), можно исключить две координаты, выразив их через 3 оставшиеся. Возможно исключить любую пару координат, кроме N_1, N_2 и N_4, N_5 . Исключим N_3 и N_1 с помощью зависимостей

$$N_3 = b_2 - N_4 - N_5; \quad N_1 = b_1 - N_2 - N_4 - N_5. \quad (2.56)$$

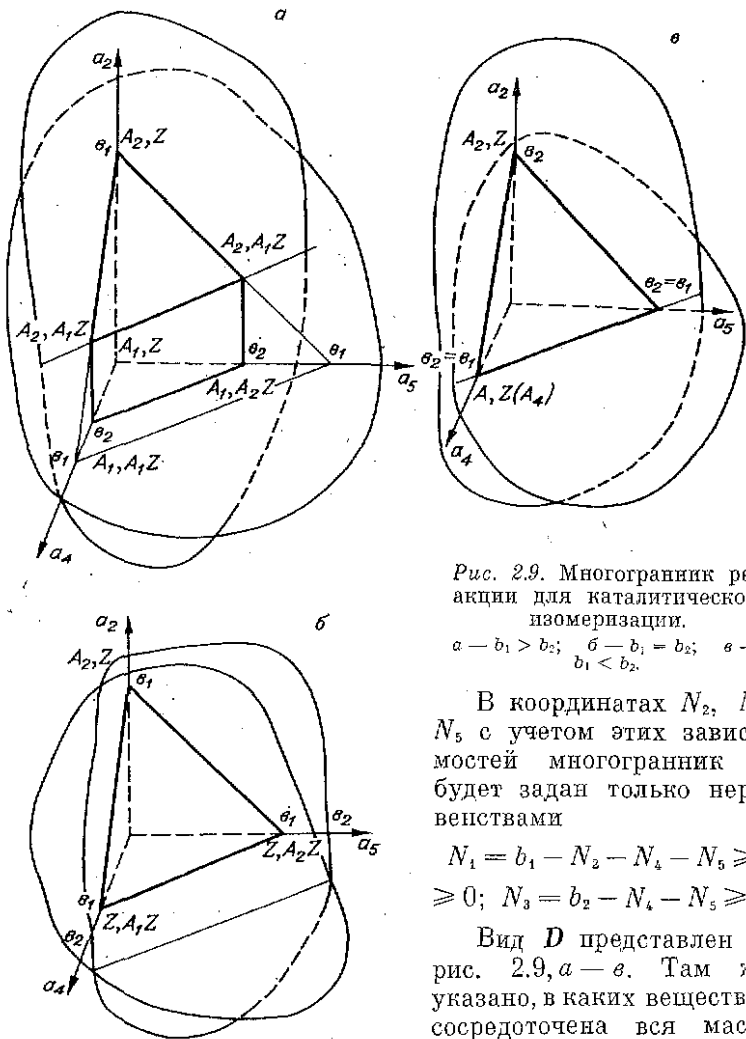


Рис. 2.9. Многогранник реакции для каталитической изомеризации.

$a - b_1 > b_2$; $b - b_1 = b_2$; $в - b_1 < b_2$.

В координатах N_2 , N_4 , N_5 с учетом этих зависимостей многогранник D будет задан только неравенствами

$$N_1 = b_1 - N_2 - N_4 - N_5 \geq 0; N_3 = b_2 - N_4 - N_5 \geq 0.$$

Вид D представлен на рис. 2.9, $a - в$. Там же указано, в каких веществах сосредоточена вся масса системы для вершин D .

В эксперименте, соответствующем глубокому разрежению, когда количества газообразных веществ N_1 и N_2 чрезвычайно малы, возможна и ситуация, когда балансовые величины b_1 и b_2 сопоставимы и даже $b_1 < b_2$. Общее количество активных центров катализатора в последнем случае больше количества газообразных веществ. Если величина b_1 приближается к b_2 , оставаясь больше нее, то сближаются и некоторые пары вершин многогранника D . Как видно из формулы (2.55), сближаются вершины

$(N_2 = b_1 - b_2, N_3 = b_2)$ (2.55a) с $(N_1 = b_1 - b_2, N_3 = b_2)$ (2.55г),
 $(N_2 = b_1 - b_2, N_4 = b_2)$ (2.55б) с $(N_1 = b_1 - b_2, N_4 = b_2)$ (2.55д).

Мы указали здесь только ненулевые значения координат. Евклидово расстояние между вариантами внутри этих пар

$\sqrt{\sum_{i=1}^5 (N_i - N'_i)^2}$ равно в обоих случаях $\sqrt{2}|b_1 - b_2|$ и стремится к нулю при $b_1 \rightarrow b_2$. Для других пар вершин это уже не так.

При $b_1 = b_2$ значения N_i в вершинах (2.55г), (2.55д) и N_2 в вершинах (2.55а), (2.55б) обращаются в нуль и вместо четырех вершин остаются две — $(N_3 = b_1 = b_2)$ и $(N_4 = b_1 = b_2)$. Остальные координаты этих точек — нулевые (см. рис. 2.9, б). При дальнейшем увеличении b_2 имеем $b_1 < b_2$. Появляются вершины $(N_3 = b_2 - b_1, N_4 = b_1)$, $(N_2 = b_2 - b_1, N_3 = b_2)$ (см. рис. 2.9, в). Для этих вершин весь газ адсорбирован: для первой — в форме A_1Z , для второй — в форме A_2Z . Есть еще две вершины (2.55в) и (2.55е), в которых газ и катализатор разделены (чистая поверхность), а весь газ собран либо в изомере A_1 (2.55е), либо в изомере A_2 (2.55в). Эти вершины — общие для всех трех случаев $b_1 \geq b_2$ (см. рис. 2.9, а — в).

2.6. Скорость стадии

Выше мы, вводя понятие скорости элементарной реакции, поясняли ее как число элементарных актов в единице объема или на единице площади за единицу времени.

Однако вопрос об элементарности реакции и о числе элементарных актов, как правило, экспериментальной проверке не поддается. Поэтому важно определить скорость стадии исходя из кинетических уравнений $\dot{N} = S \sum_s \gamma_s w_s +$

$+ V \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma} w_{\sigma}$. Скорость стадии $w_{s,\sigma}$ выступает здесь как коэффициент при стехиометрическом векторе $\gamma_{s,\sigma}$, и именно этот коэффициент находят при обработке кинетических экспериментов.

Отличие же «элементарной» реакции (например, $H + O_2 \rightarrow OH + O$) от неэлементарной (например, $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$) — в форме зависимости w от концентраций реагентов. Для элементарных реакций задан закон действия масс (действующих поверхностей). Скорости прямой и обратной элементарных реакций $\alpha_1 A_1 + \dots + \alpha_n A_n \rightleftharpoons$

$\Rightarrow \beta_1 A_1 + \dots + \beta_n A_n$ согласно этим законам задаются как

$$w^{+,-}(c) = k^{+,-}(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_i, \beta_i} \quad (2.57)$$

Скорость стадии w_s есть разность скоростей прямой и обратной реакций (w_s^+ , w_s^- соответственно): $w = w_s^+ - w_s^-$. Здесь c_i концентрация i -го вещества: $c_i = N_i/V$ для вещества из газовой фазы и $c_i = N_i/S$ для поверхностного соединения, c — вектор концентраций. Мы также будем пользоваться обозначениями c^I и c^{II} для векторов концентраций газа и поверхностных соединений соответственно.

Зависимость константы скорости от температуры, как правило; принимается в виде обобщенного закона Аррениуса

$$k^\pm(T) = A_0^\pm T^{n^\pm} \exp(-E^\pm/RT), \quad (2.58)$$

где A_0^\pm — константа; E^\pm — энергии активации прямой и обратной реакций; n^\pm — показатель степени, которым редко придают непосредственный физический смысл; иногда их связывают с числом степеней свободы (теплоемкостью) исходных реагентов и продуктов реакций [19]. В настоящее время наиболее разумной представляется точка зрения на константы обобщенного закона Аррениуса A_0^\pm , n^\pm , E^\pm как, вообще говоря, на подгоночные параметры, отыскиваемые в ходе интерполяции экспериментальных данных. В различных моделях элементарного акта, однако, этим параметрам может быть придан конкретный физический смысл. В частности, E^\pm могут рассматриваться как настоящие энергии активации — величины потенциальных барьеров, которые необходимо преодолеть, чтобы произошла реакция. Но следует помнить, что это не обязательно так.

Из различных модельных соображений часто получают более сложные, чем (2.58), температурные зависимости констант скорости (см., например, [19]).

2.7. Уравнения для концентраций

Если реакция идет при постоянном объеме, то уравнения (2.32), (2.33) легко переписать относительно концентраций:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN^I}{dt} &= \frac{S}{V} \sum_s \gamma_s^I w_s(c) + \sum_G \gamma_G w_G(c^I); \\ \frac{1}{S} \frac{dN^{II}}{dt} &= \sum_s \gamma_s^{II} w_s(c) \end{aligned} \quad (2.59)$$

или

$$\frac{dc^r}{dt} = \frac{S}{V} \sum_s \gamma_s^r w_s(c) + \sum_\sigma \gamma_\sigma w_\sigma(c^r); \quad \frac{dc^\Pi}{dt} = \sum_s \gamma_s^\Pi w_s(c). \quad (2.60)$$

Несколько сложнее обстоит дело при переменном объеме. Уравнение на изменение концентраций газа можно получить из (2.32), (2.33), используя соотношение

$$\begin{aligned} \frac{dc^r}{dt} &= \frac{1}{V} \frac{dN^r}{dt} - \frac{N^r}{V^2} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN^r}{dt} - c^r \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial t}; \\ \frac{dc^\Pi}{dt} &= \sum_s \gamma_s^\Pi w_s(c) \end{aligned} \quad (2.61)$$

и уравнения состояния.

Остановимся на этом подробнее. Выразим V через концентрации, используя балансные соотношения

$$b_j = \sum_i a_{ij} N_i = \sum_i a_{ij} N_i^r + \sum_i a_{ij} N_i^\Pi = V \sum_i a_{ij} c_i^r + S \sum_i a_{ij} c_i^\Pi, \quad (2.62)$$

поэтому

$$V = \frac{b_j - S \sum_i a_{ij} c_i^\Pi}{\sum_i a_{ij} c_i^r}; \quad (2.63)$$

здесь a_{ij} — элементы молекулярной матрицы, а суммирование в числителе и знаменателе проводится по индексам, относящимся к поверхностным соединениям и газу соответственно. Удобно воспользоваться балансом массы газа, поскольку $\sum m_i c_i^r$ обращается в нуль только тогда, когда $c_i^r = 0$:

$$V = \frac{m - S \sum_i m_i c_i^\Pi}{\sum_i m_i c_i^r}. \quad (2.64)$$

Здесь m_i в числителе — масса газа, участвующего в моле i -го поверхностного соединения²⁾, в знаменателе m_i — масса моля i -го вещества газовой фазы; m — полная масса всего газа в системе (как адсорбированного, так и в газовой фазе). Формула (2.64) имеет простой физический смысл: ее числитель — масса веществ, находящихся в газовой фазе (полная масса минус масса адсорбированного газа), а знаменатель — плотность газовой фазы. Аналогично в формуле (2.63) чис-

²⁾ Авторы не нашли лучшего наименования для обозначения той составляющей поверхностного вещества, которая пришла из газовой фазы.

литель — количество j -го элемента в газовой фазе, а знаменатель — количество этого элемента в единице объема газа.

Выражение (2.64) следует подставить вместо V в (2.61), а dV/dt выразить через скорости реакций, используя уравнения состояния в данных условиях. Для изобарических изотермических условий и в случае применимости модели идеального газа

$$V = N_{\text{общ}}^r RT/P, \quad (2.65)$$

где $P = \text{const}$ — давление; $T = \text{const}$ — температура; $N_{\text{общ}}^r$ — число молей газа, $N_{\text{общ}}^r = \sum N_i^r$; R — универсальная газовая постоянная.

Из (2.65) получаем

$$\frac{dV}{dt} = \frac{RT}{P} \left[S \sum_s \left(w_s(c) \sum_i \gamma_{si}^r \right) + V \sum_{\sigma} \left(w_{\sigma}(c^r) \sum_i \gamma_{\sigma i} \right) \right]. \quad (2.66)$$

Используя (2.64), (2.66), можно придать уравнениям (2.61) следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dc^r}{dt} &= \frac{S \sum m_i c_i^r}{m - S \sum m_i c_i^r} \sum_s w_s(c) \left(\gamma_s - c^r \frac{RT}{P} \sum_i \gamma_{si}^r \right) + \\ &+ \sum_{\sigma} w_{\sigma}(c^r) \left(\gamma_{\sigma} - c^r \frac{RT}{P} \sum_i \gamma_{\sigma i} \right); \\ \frac{dc^r}{dt} &= \sum_s \gamma_s^r w_s(c). \end{aligned} \quad (2.67)$$

В (2.67) фигурируют изменения объема в s -й и σ -й стадиях (за один «моль» элементарных актов прямой реакции):

$$\Delta V_s = \frac{RT}{P} \sum_i \gamma_{si}^r, \quad \Delta V_{\sigma} = \frac{RT}{P} \sum_i \gamma_{\sigma i}. \quad (2.68)$$

Таким образом, показано, как с учетом уравнения состояния переходить от кинетических уравнений для количеств веществ к уравнениям для концентраций (изобарический процесс).

Может показаться, что для записи уравнений кинетики, описывающих изменения количеств веществ ((2.32), (2.33), уравнения состояния не требуется. Однако это не так. В случае переменного объема возникает необходимость выразить концентрации веществ газовой фазы через их количества, поскольку скорости стадий w заданы как функции концентраций. Для изобарических изотермических процессов и идеального газа $c^r = N^r/V = PN^r/N_{\text{общ}}^r RT$.

Заметим, что объем V может быть определен через балансные соотношения и концентрации веществ по формулам (2.63), (2.64) без уравнения состояния. Выразить таким же образом объем V через балансные соотношения и количества веществ невозможно: необходимо привлекать уравнение состояния. Если процесс неизотермический или неизобарический, необходимо еще задавать закон изменения температуры или давления.

Так когда же уравнения для концентраций веществ имеют ту же форму, что и для количеств веществ?

$$\frac{dc^r}{dt} = \frac{S}{V} \sum_s \gamma_s^r w_s(c) + \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma} w_{\sigma}(c^r); \quad \frac{dc^{\pi}}{dt} = \sum_s \gamma_s^{\pi} w_s(c). \quad (2.69)$$

Только в тех случаях, когда объем реакционной смеси поддерживается постоянным либо изменением объема в ходе реакции можно пренебречь.

Мы подробно остановились на уравнениях для концентраций, так как неправильная запись этих уравнений весьма часто приводит к ошибкам.

Часто в качестве переменных используют парциальные давления. В случае идеального газа:

$$P_i = c_i^r \cdot RT, \quad (2.70)$$

и запись \dot{P}_i не представляет затруднений (в изотермическом случае), если записаны уравнения относительно концентраций. Если P_i принимаются как основные переменные, описывающие состояние газовой фазы, то скорости стадий, естественно, также выражают через P_i . Скорости реакции

$$\sum_i \alpha_i^r A_i^r + \sum_i \alpha_i^{\pi} A_i^{\pi} \rightarrow \sum_i \beta_i^r A_i^r + \sum_i \beta_i^{\pi} A_i^{\pi} \quad (2.71)$$

задается как

$$w = k \prod_i (P_i)^{\alpha_i^r} \prod_i (c_i^{\pi})^{\alpha_i^{\pi}}. \quad (2.72)$$

В этом случае, если реакция идет на поверхности, w имеет, как всегда, размерность моль/см²·с, а k — соответственно моль/(см²·с·торр) ^{$\sum \alpha_i^r$} × (моль/см²) ^{$\sum \alpha_i^{\pi}$} .

Могут быть использованы также другие единицы давления. Подробный анализ записи уравнений кинетики для реакций, протекающих в различных условиях, дан в книге [25].

Для описания состояния поверхности катализатора в ходе реакции используют также следующие переменные — сте-

пени покрытия. Они имеют простой наглядный смысл, когда активные центры однотипны. Обозначив число активных центров b_z , а их концентрацию $c_z = b_z/S$, запишем для любого соединения на поверхности A_i^u :

$$\theta_i = N_i^u/b_z = c_i^u/c_z, \quad (2.73)$$

верхний индекс u у θ_i не ставим, так же как индекс g у P_i , поскольку θ_i — специфическая характеристика поверхностного соединения и не может относиться к газу. Нетрудно переписать основные уравнения в новых переменных (степенях покрытия), так как $b_z = \text{const}$.

Тогда балансное соотношение для степеней покрытия

$$\sum_i a_{iz}\theta_i = 1, \quad (2.74)$$

где a_{iz} — число активных центров в i -м веществе поверхности A_i^u . Если все эти вещества содержат один активный центр, то соотношение (2.76) приобретает привычный в гетерогенном катализе вид

$$\sum \theta_i = 1. \quad (2.75)$$

Однако следует помнить, что в общем случае надо пользоваться соотношением (2.74).

Если активные центры неоднотипны, то можно вводить степени покрытия, соответствующие каждому типу центров.

2.8. Неидеальные системы

Закон действия масс/действующих поверхностей — простейший из возможных кинетических законов. Однако он, вероятно, справедлив далеко не всегда. Успехи в применении этого закона объясняются, в частности, тем, что при заданном наборе веществ, увеличивая число стадий и подбирая соответствующим образом их константы скорости, можно достаточно хорошо приблизить решением уравнений кинетики (2.32), (2.33) на любом конечном интервале времени всякую дифференцируемую зависимость $N(t)$, удовлетворяющую условию неотрицательности, балансным соотношениям (2.19) и не имеющую точек самопересечения: $N(t_1) \neq N(t_2)$ при $t_1 \neq t_2$, т. е., грубо говоря, закон действия масс/действующих поверхностей может описать любое динамическое поведение, если нет дополнительных ограничений (типа принципа детального равновесия, см. ниже). Если же вводить наряду с добавочными стадиями еще и новые «промежуточные вещества», то даже при справедливости прин-

ципа детального равновесия можно с какой угодно точностью описать любое динамическое поведение на конечном интервале времени уравнениями кинетики, построенными в согласии с законом действия масс/действующих поверхностей (см. подробнее в [30]).

Заметим, что чем хуже соответствует закон действия масс/действующих поверхностей сути дела, тем больше стадий (и «промежуточных веществ») потребуется вводить для описания реакции. Существует иная возможность попытаться задать другой кинетический закон для скорости элементарной реакции. Важным обобщением закона действия масс (действующих поверхностей) является кинетический закон Марселена де Донде [31]. В нем каждому веществу A_i ставится в соответствие некоторая функция концентраций — активность $a_i(c)$. Скорость реакции

$$\alpha_1 A_1 + \dots + \alpha_n A_n \rightarrow \beta_1 A_1 + \dots + \beta_n A_n \quad (2.76)$$

записывается так же, как и в (2.57), только вместо концентраций стоят активности

$$w = k(T) \prod_i a_i^{\alpha_i}. \quad (2.77)$$

Функция $a_i(c)$ должна удовлетворять очевидному ограничению:

$$a_i(c) = 0, \text{ если } c_i = 0. \quad (2.78)$$

Это ограничение равносильно тому, что скорость расхода вещества нулевая, когда оно отсутствует.

Закон действия масс — традиционная основа моделирования кинетики химических реакций, по его прямое применение ограничено идеальными системами в изотермических условиях. Более общей является кинетика Марселена де Донде, которая изучалась Файнбергом [32]. Однако она также не всегда достаточна. Приведем наиболее общую (из разумных) форму кинетического закона, согласованного с термодинамикой. Скорость обратимой реакции (2.20) есть

$$w(c, T) = w^0(c, T) (\exp \sum \alpha_i \mu_i - \exp \sum \beta_i \mu_i), \quad (2.79)$$

где $w^0(c, T)$ — положительная функция; $\mu_i(c, T)$ — псевдохимический потенциал вещества A_i . Обычно μ_i есть химический потенциал, деленный на RT . Уравнение кинетики в закрытой системе есть (2.32). Для гомогенной системы

$$\dot{N} = V \sum \gamma_s w_s, \quad (2.80)$$

где N — вектор количеств N_i веществ A_i ; V — объем систе-

мы; w_s — скорость s -й стадии вида (2.79); γ_s — стехиометрический вектор с компонентами $\gamma_{si} = \beta_{si} - \alpha_{si}$. Величины N_i — это основные переменные, характеризующие состояние смеси. Все остальные величины при заданных условиях могут быть выражены через N и постоянные для данных условий величины. Далее предполагаем, что это каждый раз сделано.

Потенциалы μ_i должны удовлетворять ограничениям.

1°. Условие симметричности:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}. \quad (2.81)$$

2°. Условие положительности:

а) квадратичная форма

$$\sum_{i,j} x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} x_j \quad (2.82)$$

неотрицательно определена в R^n ;

б) квадратичная форма (2.81) положительно определена в любой гиперплоскости с положительной нормалью v (все $v_i > 0$).

Условия (2.81), (2.82) обеспечивают существование выпуклой функции Ляпунова для уравнений (2.32): $\partial G / \partial N_i = -\mu_i$. Если найден вид потенциалов μ_i , для которых выполнено 1°, то для разных условий (в том числе и для неизотермических) можно выписать термодинамические функции Ляпунова. Так, для идеального газа и закона действия масс

$$\mu_i(c, T) = \ln c_i + \frac{u_i}{RT} + \frac{C_{Vi}}{R} \ln T + \delta_i,$$

где u_i — энергия основного состояния A_i ; C_{Vi} — удельная парциальная теплоемкость (см. [34]); δ_i — постоянные, определяющие положение точки равновесия. Полученное выражение $\mu(c, T)$ позволяет выписать в явном виде термодинамические функции Ляпунова G . Например, для теплоизолированной системы при условиях $V, U = \text{const}$ (U — внутренняя энергия системы)

$$G = \sum N_i \left(\ln \frac{N_i}{V} + \delta_i - 1 \right) + \frac{C_V}{R} (\ln T + 1),$$

где

$$C_V = \sum C_{Vi} N_i, \quad T = (U - \sum u_i N_i) / C_V.$$

Предложенный подход позволяет обобщить аналогичные формулы для μ_i, G на случай переменных удельных пар-

циальных теплоемкостей, более сложных уравнений состояния, неидеальной кинетики при $V, T = \text{const}$ и т. д. Отметим, что при постоянной теплоемкости T можно считать «веществом» [33]. Однако распространение этой аналогии на общий случай некорректно.

§ 3. ПРИНЦИП ДЕТАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ И ЕГО СЛЕДСТВИЯ

3.1. Принцип детального равновесия

До сих пор (§ 2) мы обсуждали лишь способы записи уравнений химической кинетики для закрытых систем, т. е. систем, не обменивающихся веществом с окружающей средой. Перейдем теперь к исследованию динамических свойств этих систем. Сформулируем основное свойство закрытых химических систем, выражаемое принципом детального равновесия: точка покоя закрытой системы является точкой детального равновесия — скорость каждой стадии в ней равна нулю.

$$w_s^+ = w_s^-, \quad w_s = w_s^+ - w_s^- = 0. \quad (2.83)$$

Таким образом, если в закрытой системе $\dot{c} = \dot{N} = 0$, то для каждой стадии $w_s = 0$.

Фундаментальные результаты в обосновании и распространении принципа детального равновесия на широкую область явлений принадлежат Л. Опзагеру (1934), хотя химики использовали этот принцип и ранее (см. гл. 1). О выводе принципа детального равновесия из принципа микроскопической обратимости можно прочесть в [35, 36]. При наличии внешнего магнитного поля равновесие может не быть детальным. Соответствующие модификации принципа можно найти в [37].

Отметим, что, говоря о закрытых системах, следует иметь в виду не только закрытость в собственном смысле слова — отсутствие притока и оттока вещества, но и равновесность окружения, с которым система взаимодействует. Существует несколько идеализаций процессов взаимодействия с равновесным окружением, например: а) по теплу — изотермические (взаимодействующие с термостатом), или теплоизолированные, б) по объему и давлению — изобарические, или изохорические.

Принцип детального равновесия обуславливает специфические черты закрытых систем. Для уравнений кинетики,

построенных на основании закона действия масс/действующих поверхностей, с помощью этого принципа можно доказать, что 1) в закрытой системе положительная точка равновесия единственна и устойчива [38—40]. 2) нестационарное поведение системы вблизи положительной точки равновесия очень простое — здесь не может быть даже затухающих колебаний, — положительная точка детального равновесия является устойчивым «узлом» [29, 41—43].

Напомним, что точка называется положительной, если все ее координаты больше нуля ($N_i > 0$, или, что то же самое, $c_i > 0$). Доказательство утверждений 1, 2 будет изложено ниже. Существование точки детального равновесия накладывает ограничения на значения констант равновесия — отношений констант скорости прямой и обратной реакций. Выясним вид этих ограничений.

$$w_s^+ = w_s^-; \quad k_s^+ \prod_i c_i^{\alpha_{si}} = k_s^- \prod_i c_i^{\beta_{si}}. \quad (2.84)$$

Здесь c_i^* — концентрация A_i в равновесии.

Сделав простые преобразования и прологарифмировав обе части (2.84), получим

$$\sum_i (\beta_{si} - \alpha_{si}) \ln c_i^* = \ln(k_s^+/k_s^-) = \ln K_{ps}, \quad (2.85)$$

здесь K_{ps} — константа равновесия s -й стадии.

Если обозначить для краткости вектор с компонентами $\ln c_i^*$ через $\ln c^*$, а вектор с компонентами $\ln K_{ps}$ — через $\ln K_p$, то (2.85) примет вид

$$\Gamma \ln c^* = \ln K_p. \quad (2.86)$$

Поскольку пока c^* пробегает множество положительных векторов, $\ln c^*$ пробегает все линейное n -мерное пространство (\ln отображает положительную действительную полуось на всю прямую), единственное ограничение на K_p , вытекающее из существования точки детального равновесия, есть

$$\ln K_p \in \text{Im } \Gamma, \quad (2.87)$$

т. е. вектор с компонентами $\ln K_{ps}$ лежит в $\text{Im } \Gamma$ — образе матрицы Γ , а именно существует такой n -мерный вектор x , что

$$\Gamma x = \ln K_p, \quad \sum_i \gamma_{si} x_i = \ln K_{ps}. \quad (2.88)$$

Как найти в явном виде ограничения на значения K_{ps} , связанные с условиями (2.87), (2.88)? Для этого следует

отыскать все решения системы уравнений

$$\sum_s y_s \gamma_{si} = 0, \quad i = 1, \dots, n; \quad y\Gamma = 0. \quad (2.89)$$

Здесь y — вектор-строка.

Найдя полный набор линейно-независимых решений (2.89) y^1, \dots, y^l , можно выписать ограничения на K_{ps} , эквивалентные (2.87), (2.88):

$$y^j \ln K_p = 0; \quad \sum_s y_s^j \ln K_{ps} = 0, \quad y = 1, \dots, l. \quad (2.90)$$

Приведем примеры. Простейший из них дает система из трех изомеров (изомеризация бутенов): 1) $A_1 \rightleftharpoons A_2$; 2) $A_2 \rightleftharpoons A_3$; 3) $A_3 \rightleftharpoons A_1$:

$$\Gamma = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad y\Gamma = 0: \quad \begin{cases} -y_1 + y_3 = 0 \\ y_1 - y_2 = 0 \\ y_2 - y_3 = 0. \end{cases} \quad (2.91)$$

Из (2.91) очевидно, что $y_1 = y_2 = y_3$. Решение системы единственно с точностью до постоянного коэффициента, выберем $y = (1, 1, 1)$. Соответствующее ограничение на константы равновесия есть

$$y \ln K_p = 0; \quad \ln K_{p1} + \ln K_{p2} + \ln K_{p3} = 0 \quad (2.92)$$

$$\text{или } K_{p1} \cdot K_{p2} \cdot K_{p3} = 1.$$

Аналогично для произвольного линейного (мономолекулярного) цикла (ребра — стадии, не путать с двудольным графом механизма):

$$1) A_1 \rightleftharpoons A_2; \quad 2) A_2 \rightleftharpoons A_3; \quad \dots; \quad n-1) A_{n-1} \rightleftharpoons A_n; \quad n) A_n \rightleftharpoons A_1 \quad (2.93)$$

$$\Gamma = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -1 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

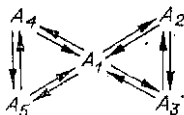
$$y\Gamma = 0: \quad \begin{cases} -y_1 + \dots + y_n = 0 \\ y_1 - y_2 = 0 \\ y_2 - y_3 = 0 \\ \dots \\ y_{n-1} - y_n = 0. \end{cases} \quad (2.94)$$

Очевидно, $y_1 = y_2 = \dots = y_n$, решение единственно с точностью до постоянного множителя и можно выбрать $y = (1, 1, \dots, 1)$. Отсюда ограничения на константы равновесия

$$\ln K_{p_1} + \ln K_{p_2} + \dots + \ln K_{p_n} = 0$$

или $K_{p_1} \cdot K_{p_2} \cdot \dots \cdot K_{p_n} = 1.$ (2.95)

Можно показать, что для любого мономолекулярного механизма все ограничения на константы равновесия, вытекающие из принципа детального равновесия, будут исчерпаны, если выписать соотношения (2.95) для каждого простого цикла, присутствующего в графе этого механизма (ребра — реакции). Например, в механизме 1) $A_1 \rightleftharpoons A_2$; 2) $A_2 \rightleftharpoons A_3$; 3) $A_3 \rightleftharpoons A_1$; 4) $A_1 \rightleftharpoons A_4$; 5) $A_4 \rightleftharpoons A_5$; 6) $A_5 \rightleftharpoons A_1$



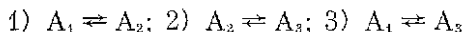
Ограничения на константы равновесия будут выглядеть как

$$K_{p_1} K_{p_2} K_{p_3} = 1; \quad K_{p_4} K_{p_5} K_{p_6} = 1.$$

Заметим, что соотношение (2.95) имеет место в том случае, когда во всех стадиях прямые реакции ориентированы, как указано в (2.93). В противном случае некоторые k^+ меняются местами с k^- , K_p переходят в $1/K_p$, и можно записать:

$$\prod_s (K_{p_s})^{\sigma_s} = 1, \quad (2.96)$$

где $\sigma_s = 1$, если в s -й стадии прямая реакция ориентирована, как в схеме (2.93), и $\sigma_s = -1$ в противном случае. Так, для схемы



получим $K_{p_1} K_{p_2} / K_{p_3} = 1$ или $K_{p_3} = K_{p_1} \cdot K_{p_2}$ ($\sigma_3 = -1$).

При исследовании каталитических реакций линейные (мономолекулярные) механизмы появляются в двух случаях.

1. Рассматриваются брутто-уравнения превращений веществ газовой фазы и показывается, что можно согласно им записывать линейные уравнения кинетики, изменяя, быть может, лишь масштаб времени. Такие реакции называются псевдомономолекулярными и детально рассмотрены в работе Уэя и Претера [29]. Примером тому служит уже не раз упоминавшаяся реакция изомеризации бутенов.

2. Рассматриваются превращения только поверхностных соединений, а состав газовой фазы предполагается неизменным. Если в этом случае механизм линейен относительно промежуточных веществ, то механизм превращения промежуточных веществ предстает мономолекулярным.

В первом случае (псевдомономолекулярные реакции) использование соотношений на константы равновесия необходимо и оправдано. Во втором же (мономолекулярная схема превращения поверхностных соединений) «константы равновесия» не являются истинными константами равновесия, а включают в себя концентрации реагентов из газовой фазы. Например, для стадии $\text{CO} + \text{Pt} \rightleftharpoons \text{PtCO}$ истинная константа равновесия k^+/k^- , а для соответствующей стадии линейного механизма превращения промежуточных соединений $\text{Pt} \rightleftharpoons \text{PtCO}$ вместо константы равновесия получим $k^+[\text{CO}]/k^-$, поскольку

$$w^+ = (k^+[\text{CO}])[\text{Pt}]; \quad w^- = k^-[\text{PtCO}].$$

Поэтому во втором случае ограничения на «константы равновесия» (2.95), (2.96) неприменимы — их надо использовать для изучения констант истинного механизма, включающего и вещества газовой фазы. Ограничения, полученные при этом, скажутся и на «константах скорости» схемы превращений промежуточных веществ.

Важно понимать, что ограничения на константы скорости (точнее, на их отношения — константы равновесия), следующие из принципа детального равновесия, выполняются независимо от того, в какой системе осуществляется реакция — в закрытой или открытой. Ведь константы скорости одни и те же. Отличие же состоит в том, что правые части уравнений для открытых систем содержат дополнительные слагаемые, учитывающие обмен веществом с окружением. При подборе кинетических параметров следует помнить, что не все они независимы. Это и сокращает трудоемкость подбора и предохраняет от возможных ошибок.

Приведем еще один пример. Рассмотрим вновь простейшую реакцию каталитической изомеризации (пример 1) со списком веществ $A_1, A_2, A_3 = Z, A_4 = A_1Z, A_5 = A_2Z$ и механизмом 0) $A_1 \rightleftharpoons A_2$; 1) $A_1 + A_3 \rightleftharpoons A_4$; 2) $A_4 \rightleftharpoons A_5$; 3) $A_2 + A_3 \rightleftharpoons A_5$. Соответствующая стехиометрическая матрица

$$\Gamma = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$y\Gamma = 0: \begin{cases} -y_0 - y_1 & & = 0 \\ y_0 & & -y_3 = 0 \\ & -y_1 & -y_3 = 0 \\ & y_1 - y_2 & = 0 \\ & & y_2 + y_3 = 0, \end{cases}$$

откуда $y_0 = -y_1 = y_3 = -y_2$; решение единственно с точностью до постоянного множителя, и можно положить $y = (1, -1, -1, 1)$ и в соответствии с (2.90)

$$K_{p_0} \cdot K_{p_3} = K_{p_1} \cdot K_{p_2} \text{ или } K_{p_0} = K_{p_1} \cdot K_{p_2} / K_{p_3}.$$

Физический смысл этого ограничения прост — катализ «не сдвигает равновесия» — равновесный состав газа при наличии катализатора равновесен и сам по себе. Это относится, вообще говоря, и не только к каталитическим реакциям: ограничения на константы равновесия (2.87), (2.88), (2.90) означают, что одни реакции не «сдвигают равновесия других», поскольку равновесие детально.

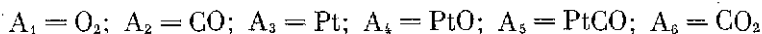
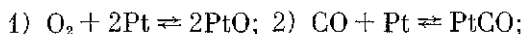
Ограничения (2.90) не возникают, если все γ_s линейно-независимы. Тогда ни для какого ненулевого y не выполняются $y\Gamma = 0$, поскольку это эквивалентно соотношению

$$\sum_s y_s \gamma_s = 0.$$

Например, для механизма Или — Ридила $O_2 + 2Pt \rightleftharpoons 2PtO$, $CO + PtO \rightarrow CO_2 + Pt$ стехиометрические векторы ($A_1 = O_2$, $A_2 = CO$, $A_3 = Pt$, $A_4 = PtO$, $A_5 = CO_2$)

$$\gamma_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ -2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

линейно-независимы (если бы они были линейно-зависимы, то была бы пропорциональность: $\gamma_1 = \sigma \cdot \gamma_2$). Так же и для механизма Ленгмюра — Хиншельвуда:



$$\gamma_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ -2 \\ 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Векторы $\gamma_{1,2,3}$ линейно-независимы. Это очевидно — у каждого из них есть компонента с ненулевым значением на таком месте, где в двух других γ стоят нули. Поэтому стандартная процедура проверки линейной независимости [44, 45] здесь ни к чему.

Рассмотрим теперь ограничения на константы объединенного четырехстадийного механизма, добавив к механизму Ленгмюра — Хиншельвуда в качестве четвертой стадии $\text{CO} + \text{PtO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Pt}$. Чтобы иметь возможность говорить о константах равновесия, будем считать стадии 3 и 4 обратимыми (теоретически это так и есть, однако константы скорости обратимых реакций настолько малы, что ими обычно пренебрегают):

$$\Gamma = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -2 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 0 & -1 \end{pmatrix};$$

$$y\Gamma = 0: \begin{cases} y_1 & & & & & = 0 \\ & -y_2 & & & -y_4 & = 0 \\ 2y_1 & -y_2 & +2y_3 & +y_4 & & = 0 \\ 2y_1 & & -y_3 & -y_4 & & = 0 \\ & y_2 & -y_3 & & & = 0 \\ & & & y_3 & +y_4 & = 0 \end{cases}$$

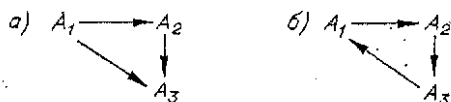
Отсюда $y_1 = 0$, $y_2 = y_3 = -y_4$. Можно взять $y = (0, 1, 1, -1)$; соответствующие ограничения есть

$$\ln K_{p_2} + \ln K_{p_3} - \ln K_{p_4} = 0 \text{ или } K_{p_2} \cdot K_{p_3} = K_{p_4}. \quad (2.97)$$

Согласно (2.97), третья и четвертая стадии могут быть почти необратимыми только одновременно ($K_{p_{3,4}} = k_{3,4}^+/k_{3,4}^- \rightarrow \infty$ при K_{p_2} , не стремящейся к нулю).

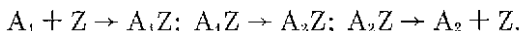
Таким образом, предполагая необратимость одного из механизмов (Ленгмюра — Хиншельвуда или Или — Риддила), следует предполагать необратимость второго при условии $K_{p_2} \neq 0$. Если же процесс проводится при высокой температуре и K_{p_2} очень мала, то равенство $K_{p_4} = K_{p_2} \cdot K_{p_3}$ может выполняться и в том случае, когда четвертая стадия обратима, а третья — практически нет. Это не противоречит принципу детального равновесия.

Принцип детального равновесия накладывает ограничения и на то, какие совокупности стадий могут быть обратимыми, а какие — нет. Например, механизм (а) возможен, а механизм (б) — нет.

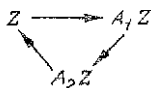


Действительно, согласно (2.95), для механизма реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2$; $A_2 \rightleftharpoons A_3$; $A_3 \rightleftharpoons A_1$, $K_{p_1}K_{p_2}K_{p_3} = 1$. В случае (а) (для «почти необратимости») $K_{p_1} \rightarrow \infty$, $K_{p_2} \rightarrow \infty$, $K_{p_3} \rightarrow 0$; их произведение может стремиться к 1. В случае (б) все три константы $K_{p_1, 2, 3} \rightarrow \infty$, их произведение не может стремиться к 1.

Еще раз напомним, что все ограничения относятся к константам истинного механизма, в которые входят и вещества газовой фазы. Для механизмов превращения промежуточных веществ (в предположении постоянства концентраций газовых реагентов) условия (2.90) прямо применять нельзя. Так, механизм (б) (необратимый линейный цикл) для промежуточных соединений возможен. Простейший пример — необратимая каталитическая изомеризация:



Превращения промежуточных веществ:



Ограничения на механизм превращения промежуточных веществ могут возникать как следствия анализа механизма с участием газа. Так, для четырехстадийного механизма окисления CO на Pt третья и четвертая стадии должны быть одновременно либо обратимы, либо нет.

Константы скорости и механизмы реакций для неидеальных систем (кинетический закон Марселена де Донде) подчиняются тем же ограничениям. Для них в формулы (2.84)—(2.86) входят $a_i(c^*)$ вместо c_i^* , а остальные формулы и все рассуждения — те же самые.

3.2. Единственность и устойчивость равновесия в закрытых системах

Пусть константы равновесия удовлетворяют условиям (2.87), (2.88), (2.90) — существует хотя бы одна положительная точка детального равновесия c^* . Покажем, что тогда любая стационарная точка есть точка детального равновесия при справедливости закона действия масс/действующих поверхностей.

а) Реакция при постоянном объеме. Введем функцию $G = \sum_{i=1}^n N_i (\ln(c_i/c_i^*) - 1)$ и вычислим ее производную в силу системы уравнений кинетики (2.32), (2.33):

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \frac{dN_i}{dt}; \quad \frac{\partial G}{\partial N_i} = \ln(c_i/c_i^*).$$

Здесь учтено, что $c^r = N^r/V$, $c^u = N^u/S$,

$$\frac{dG}{dt} = S \sum_{i,s} w_s \gamma_{si} \ln(c_i/c_i^*) - V \sum_{i,\sigma} w_\sigma \gamma_{\sigma i} \ln(c_i/c_i^*).$$

Но для каждого s (и аналогично для σ)

$$\sum_i \gamma_{si} \ln(c_i/c_i^*) = \ln \left(\prod_i c_i^{\gamma_{si}} / \prod_i c_i^{*\gamma_{si}} \right).$$

Заметим теперь, что

$$\frac{w_s^-(c)}{w_s^+(c)} = \frac{k_s^-}{k_s^+} \prod_i c_i^{\beta_{si} - \alpha_{si}} = \frac{k_s^-}{k_s^+} \prod_i c_i^{\gamma_{si}},$$

а в точке детального равновесия $w^+(c^*) = w^-(c^*)$ и $\frac{k_s^-}{k_s^+} \prod_i c_i^{*\gamma_{si}} = 1$; $\frac{k_s^-}{k_s^+} = \prod_i c_i^{*\gamma_{si}}$. Отсюда

$$\sum_i \ln(c_i/c_i^*) \gamma_{si} = \ln \frac{w_s^-}{w_s^+} = - \ln \frac{w^+}{w^-}, \quad (2.98)$$

$$\frac{dG}{dt} = -S \sum_s w_s \ln(w_s^+/w_s^-) - V \sum_\sigma w_\sigma \ln(w_\sigma^+/w_\sigma^-).$$

Логарифм — монотонная функция:

если $w^+ > w^-$, то $\ln w^+ > \ln w^-$, и обратно,

если $w^+ < w^-$, то $\ln w^+ < \ln w^-$;

поэтому для каждого s

$$w_s \ln(w_s^+/w_s^-) = (w_s^+ - w_s^-)(\ln w_s^+ - \ln w_s^-) \geq 0,$$

и равенство нулю достигается только в том случае, когда $w_s^+ = w_s^-$ — в точке детального равновесия.

б) Реакция при постоянном давлении. Для этого случая введем функцию

$$G = \sum_i N_i^r \ln \left(\frac{c_i^r}{c_i^{r*}} \right) + \sum_i N_i^n \left(\ln \frac{c_i^n}{c_i^{n*}} - 1 \right). \quad (2.99)$$

Считая газ идеальным ($PV = N_{\text{общ}}^r RT$), вычислим производную G в силу системы (2.33):

$$\frac{dG}{dt} = \sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \frac{dN_i}{dt};$$

$$\frac{\partial G}{\partial N_i^r} = \ln(N_i^r/N_i^{r*}) - \ln \left[\left(\sum_i N_i^r \right) / \left(\sum_i N_i^{r*} \right) \right] = \ln(c_i^r/c_i^{r*}).$$

Здесь учтено, что $c^r = N^r/V$, поэтому

$$\ln(c_i^r/c_i^{r*}) = \ln \left(N_i^r/N_i^{r*} \right) - \ln \left[\left(\sum_i N_i^r \right) / \left(\sum_i N_i^{r*} \right) \right],$$

$$\begin{aligned} \text{а} \quad G = & \sum_i N_i^r \ln \left(\frac{N_i^r}{N_i^{r*}} \right) - N_{\text{общ}}^r \ln(N_{\text{общ}}^r/N_{\text{общ}}^{r*}) + \\ & + \sum_i N_i^n (\ln(c_i^n/c_i^{n*}) - 1), \end{aligned}$$

где $N_{\text{общ}}^r = \sum_i N_i^r$ — полное количество вещества (моль) в газовой фазе. Так же как и в случае постоянного объема,

$\frac{\partial G}{\partial N_i^r} = \ln(c_i^n/c_i^{n*})$, поэтому

$$\frac{dG}{dt} = -S \sum_s w_s \ln(w_s^+/w_s^-) - V \sum_{\sigma} w_{\sigma} \ln(w_{\sigma}^+/w_{\sigma}^-), \quad (2.100)$$

$\frac{dG}{dt} \leq 0$, и равенство нулю достигается только в точках детального равновесия.

Таким образом, в предположении закона действия масс/действующих поверхностей из существования хоть одной точки детального равновесия следует, что существует диссипативная функция состава G , производная которой равна нулю только в точках детального равновесия. RTG имеет смысл свободной энергии.

Из существования такой диссипативной функции вытекает, что любая положительная стационарная точка для уравнений (2.32), (2.33) — точка детального равновесия и любая положительная ω — предельная точка — также точка равновесия. Определяя G на границе многогранника реакции (некоторые $N_i = 0$) по предельному переходу, нетрудно видеть, что и любая неотрицательная (в том числе и граничная) ω — предельная (в том числе и стационарная) точка — точка детального равновесия [24]. G доопределяется на границе так: если $N_i \neq 0$, $N_i \rightarrow 0$, то $N_i \ln N_i \rightarrow 0$, поэтому если $N_i = 0$, то слагаемое в G , соответствующее i -му веществу, отбрасывается (полагается равным нулю). G — строго выпуклая в многограннике реакций D функция. Это означает, что для любых двух точек D , N и N' значение G на отрезке между ними в точке $N + \lambda(N' - N)$ ($0 < \lambda < 1$) — удовлетворяет следующему неравенству:

$$G[N + \lambda(N' - N)] < G(N) + \lambda[G(N') - G(N)], \quad (2.101)$$

т. е. на любом отрезке график G лежит под своей хордой. Особенно просто это проверяется для случая постоянного объема — функция $f(x) = x \ln ax$ (при $a > 0$) строго выпукла и сумма выпуклых функций выпукла, а G — есть сумма функций такого вида от всех N_i . В случае постоянного давления необходимо доказать выпуклость функции

$$\sum_i N_i^r \ln N_i^r - \left(\sum_i N_i^r \right) \ln \left(\sum_i N_i^r \right) = G_0$$

(здесь для краткости из (2.99) отброшены все линейные по N слагаемые, которые содержат $\ln N_i^{*r}$, а также выпуклая функция от N^n). Воспользуемся еще одним характеристическим свойством гладких строго выпуклых функций: вторая производная G_0 по любому направлению в D должна быть строго положительной. Чтобы проверить это, запишем: $N_i = N_{0i} + x\delta_i$, где δ_i — компоненты направляющего вектора, вдоль которого будем брать вторую производную. Если вещество A_i является поверхностным соединением, то $\delta_i = 0$. С другой стороны, найдется такое вещество газовой фазы

A_j , что $\delta_j = 0$,

$$\frac{d^2 G_0}{dx^2} = \sum_{i=j}^n \left(\frac{\delta_i^2}{N_{0i}^\Gamma} \right) = \left(\sum_{i=1}^n \delta_i \right)^2 / \sum_{i=1}^n N_{0i}^\Gamma.$$

Проведя элементарное преобразование, получим (читателю рекомендуем получить это самостоятельно)

$$\frac{d^2 G_0}{dx^2} = \sum_{i>j} \left(\frac{\delta_i \sqrt{N_{0j}^\Gamma}}{\sqrt{N_{0i}^\Gamma}} - \frac{\delta_j \sqrt{N_{0i}^\Gamma}}{\sqrt{N_{0j}^\Gamma}} \right)^2 / \sum_{k=1}^n N_{0k}^\Gamma \geq 0,$$

причем равенство нулю достигается только в том случае, когда для любых $i, j = 1, \dots, n$ и $\frac{\delta_i}{N_{0i}^\Gamma} = \frac{\delta_j}{N_{0j}^\Gamma}$, т. е. когда вектор δ (с компонентами δ_i) пропорционален вектору с компонентами N_{0i}^Γ : существует такое λ , что $\delta_i = \lambda N_{0i}^\Gamma$. Но это возможно только тогда, когда все компоненты δ_i либо одновременно положительны, либо одновременно отрицательны. Так как векторы с компонентами N_{0i} и $N_{0i} + x\delta_i$ должны при некотором ненулевом x лежать в одном многограннике реакции, одновременная положительность или отрицательность всех δ_i запрещается, например, законом сохранения полной (учитывая и адсорбцию) массы газа: $\sum m_i N_{0i} = \sum m_i (N_{0i} + x\delta_i)$; $\sum m_i \delta_i = 0$, для любого A_i^Γ $m_i > 0$, следовательно, δ_i не могут иметь одинакового знака. Поэтому в многограннике реакций G — строго выпуклая функция, так как сумма строго выпуклой функции G_0 с линейной функцией от N^Γ и строго выпуклой функцией от N^Π строго выпукла в многограннике реакций.

Из строгой выпуклости функции G в многограннике реакции D вытекает следующее важное ее свойство — в D G имеет единственный локальный минимум. Он же является глобальным. Как раз это свойство использовано Я. Б. Зельдовичем [38] при доказательстве единственности равновесия, которое определялось им как точка минимума свободной энергии G .

Заметим теперь, что положительная точка минимума G в многограннике реакций есть точка детального равновесия: $dG/dt \leq 0$, поэтому в точке минимума $dG/dt = 0$ (уменьшаться «некуда»), а $dG/dt = 0$ согласно (2.98) — (2.100) только в точках детального равновесия.

Как показано еще Зельдовичем, G не может иметь локального минимума в D на границе D — она имеет на границе D особенность: $\partial G / \partial N_i \rightarrow \infty$ при $N_i \rightarrow 0$, поэтому при

стремлении по прямой из внутренней D к любой точке границы, начиная с некоторого момента, G будет возрастать.

Согласно этим замечаниям в каждом многограннике реакции существует положительная точка детального равновесия, совпадающая с точкой минимума G (мы предполагаем существование положительной точки детального равновесия хотя бы в одном многограннике реакций, существование такой точки в каждом многограннике — следствие этого предположения).

Ни одна стационарная точка уравнений кинетики не может быть асимптотически устойчивой в D , если она не совпадает с точкой минимума G . Действительно, обозначим эту стационарную точку N_0 и предположим, что она не является точкой минимума G . Тогда в любой окрестности N_0 существуют точки N , для которых $G(N) < G(N_0)$ (иначе N_0 была бы точкой локального минимума). Но решение уравнений кинетики, имеющее своим начальным значением такие N , что $G(N) < G(N_0)$, не может стремиться при $t \rightarrow \infty$ к N_0 : $G(N)$ со временем может только убывать. Следовательно, N_0 не является асимптотически устойчивой в D точкой покоя — в любой ее окрестности в D существуют такие точки N , что выходящие из этих точек решения уравнений кинетики не стремятся к N_0 при $t \rightarrow \infty$.

Рассмотрим поведение химической системы в окрестности положительной точки детального равновесия N^* ($N_i^* > 0$ для всех i). Уравнение линейного приближения есть

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = S \sum_{s,j} \gamma_{sj} \left. \frac{\partial w_s}{\partial N_j} \right|_{N^*} (N_j - N_j^*) + \\ + V(N^*) \sum_{\sigma,j} \gamma_{\sigma j} \frac{\partial w_\sigma}{\partial N_j} (N_j - N_j^*). \end{aligned} \quad (2.102)$$

Вычислим $\left. \frac{\partial w_{s,\sigma}}{\partial N_j} \right|_{N^*}$

$$\begin{aligned} w_s &= k_s^+ \prod_j (N_j^r/V)^{\alpha_{sj}} \prod_j (N_j^p/S)^{\alpha_{sj}} - \\ &- k_s^- \prod_j (N_j^r/V)^{\beta_{sj}} \prod_j (N_j^p/S)^{\beta_{sj}}; \\ w_\sigma &= k_\sigma^+ \prod_j (N_j^r/V)^{\alpha_{\sigma j}} - k_\sigma^- \prod_j (N_j^r/V)^{\beta_{\sigma j}}. \end{aligned}$$

Для случая постоянного объема $V = \text{const}$ получим

$$\frac{\partial w_s}{\partial N_j} \Big|_{N^*} = \frac{1}{N_j^*} \left[k_s^+ \alpha_{sj} \prod_K (N_K^{*\Gamma}/V)^{\alpha_{sK}} \prod_K (N_K^{*\Pi}/S)^{\alpha_{sK}} - k_s^- \beta_{sj} \prod_K (N_K^{*\Gamma}/V)^{\beta_{sK}} \prod_K (N_K^{*\Pi}/S)^{\beta_{sK}} \right]. \quad (2.103)$$

Заметим, что

$$\begin{aligned} k_s^+ \prod_K (N_K^{*\Gamma}/V)^{\alpha_{sK}} \prod_K (N_K^{*\Pi}/S)^{\alpha_{sK}} &= \\ = k_s^- \prod_K (N_K^{*\Gamma}/V)^{\beta_{sK}} \prod_K (N_K^{*\Pi}/S)^{\beta_{sK}} & \end{aligned}$$

левая часть равенства есть w_s^+ , правая — w_s^- , взятые в точке равновесия: $w_s^+(c^*) = w_s^-(c^*)$. Обозначим $w_s^* = w_s^+(c^*) = w_s^-(c^*)$. Используя это обозначение, запишем (2.103) в виде

$$\frac{\partial w_s}{\partial N_j} \Big|_{N^*} = -\gamma_{sj} w_s^* / N_j^{*\Gamma}. \quad (2.104)$$

Аналогично и для реакций в газовой фазе

$$\frac{\partial w_s}{\partial N_j} \Big|_{N^*} = -\gamma_{\sigma j} w_s^* / N_j^{*\Gamma}. \quad (2.105)$$

Поэтому уравнения линейного приближения примут вид

$$\begin{aligned} \frac{dN_i}{dt} = -S \sum_s w_s^* \gamma_{si} \left(\sum_j \gamma_{sj} (N_j - N_j^*) / N_j^* \right) - \\ - V \sum_{\sigma} w_{\sigma}^* \gamma_{\sigma i} \left(\sum_j \gamma_{\sigma j} (N_j - N_j^*) / N_j^* \right). \end{aligned} \quad (2.106)$$

Можно еще упростить запись (2.106). Для этого введем в пространстве составов (векторов N) скалярное произведение, которое будем обозначать $\langle | \rangle$:

$$\langle N | N' \rangle = \sum (N_i N'_i) / N_i^*. \quad (2.107)$$

Например, для реакции каталитической изомеризации $A + Z \rightleftharpoons AZ \rightleftharpoons BZ \rightleftharpoons B + Z$ это скалярное произведение будет иметь вид

$$\langle N | N' \rangle = \frac{N_A N'_A}{N_A^*} + \frac{N_B N'_B}{N_B^*} + \frac{N_Z N'_Z}{N_Z^*} + \frac{N_{AZ} N'_{AZ}}{N_{AZ}^*} + \frac{N_{BZ} N'_{BZ}}{N_{BZ}^*}.$$

Его можно изобразить в матричной форме

$$\langle N | N' \rangle = \langle N_A, N_B, N_Z, N_{AZ}, N_{BZ} \rangle \times$$

$$\times \begin{pmatrix} 1/N_A^* & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/N_B^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/N_Z^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/N_{AZ}^* & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/N_{BZ}^* \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} N'_A \\ N'_B \\ N'_Z \\ N'_{AZ} \\ N'_{BZ} \end{pmatrix}.$$

Можно обозначить $x_i = N_i / \sqrt{N_i^*}$. Тогда скалярное произведение (2.107) примет вид

$$\langle N | N' \rangle = \sum_i x_i x'_i. \quad (2.108)$$

Формулу для линейного приближения в случае постоянного объема можно записать теперь в виде

$$\frac{dN}{dt} = -S \sum_s w_s^* \gamma_s \langle \gamma_s | N - N^* \rangle - V \sum_\sigma w_\sigma^* \gamma_\sigma \langle \gamma_\sigma | N - N^* \rangle. \quad (2.109)$$

Введенное нами скалярное произведение $\langle | \rangle$ обладает всеми свойствами обычного скалярного произведения (см., например, [44]):

- 1) симметричность — $\langle N | N' \rangle = \langle N' | N \rangle$,
- 2) билинейность — $\langle \alpha N + \beta N' | N'' \rangle = \alpha \langle N | N'' \rangle + \beta \langle N' | N'' \rangle$,
- 3) положительная определенность — $\langle N | N \rangle \geq 0$, $\langle N | N \rangle = 0$ тогда и только тогда, когда $N = 0$.

Пользуясь этими свойствами, докажем, что все характеристические корни матрицы линейного приближения действительны и неположительны, а характеристические корни ее ограничения на линейное подпространство, порожденное векторами $\gamma_{s, \sigma}$, отрицательны. Обозначим матрицу линейного приближения $L: \dot{N} = L(N - N^*)$. Эта матрица обладает важным свойством — самосопряженностью относительно введенного скалярного произведения $\langle | \rangle$: для любых N, N'

$$\langle LN | N' \rangle = \langle N | LN' \rangle.$$

Действительно,

$$\langle LN | N' \rangle = -S \sum_s w_s^* \langle \gamma_s | N' \rangle \langle \gamma_s | N \rangle -$$

$$- V \sum_\sigma w_\sigma^* \langle \gamma_\sigma | N' \rangle \langle \gamma_\sigma | N \rangle = \langle N | LN' \rangle.$$

Корни самосопряженной матрицы всегда действительны (это хорошо известный факт — см., например, [50]). Для доказательства отрицательной определенности L в подпространстве, порожденном векторами $\gamma_{s,\sigma}$, необходимо и достаточно показать, что $\langle \gamma_{s,\sigma} | L \gamma_{s,\sigma} \rangle < 0$ при любом s или σ . Получаем

$$\begin{aligned} \langle \gamma_s | L \gamma_s \rangle &= -S w_s^* \langle \gamma_s | \gamma_s \rangle^2 - S \sum_{s' \neq s} w_s^* \langle \gamma_s | \gamma_{s'} \rangle^2 - \\ &- V \sum_{\sigma} w_{\sigma}^* \langle \gamma_s | \gamma_{\sigma} \rangle^2 < 0, \end{aligned}$$

поскольку все $w_s^* > 0$ и $\langle \gamma_s | \gamma_s \rangle > 0$. Аналогично $\langle \gamma_{\sigma} | L \gamma_{\sigma} \rangle < 0$. Поэтому L отрицательно определена в подпространстве, порожденном векторами $\gamma_{s,\sigma}$. Отсюда следует, что N^* — асимптотически устойчивая (по линейному приближению) точка равновесия в многограннике реакции (напомним, что многогранник реакции — пересечение плоскости, параллельной линейной оболочке $\gamma_{s,\sigma}$, с множеством неотрицательных векторов). Поскольку собственные числа действительны (L самосопряжена!), невозможны и затухающие колебания, N^* — устойчивый узел. Во всем пространстве составов L отрицательно полуопределена — имеет и нулевые собственные числа. Соответствующие нулевым числам собственные векторы есть векторы, ортогональные всем $\gamma_{s,\sigma}$, так как

$$\langle x | Lx \rangle = -S \sum_s w_s^* \langle \gamma_s | x \rangle^2 - V \sum_{\sigma} w_{\sigma}^* \langle \gamma_{\sigma} | x \rangle^2 \leq 0,$$

а равенство нулю достигается тогда и только тогда, когда $\langle \gamma_s | x \rangle = 0$ и $\langle \gamma_{\sigma} | x \rangle = 0$ для всех s, σ .

Мы доказали, что любая положительная точка детального равновесия N^* асимптотически устойчива в многограннике D (даже является «узлом»), а в асимптотически устойчивой точке равновесия, построенной выше диссипативной функции G , достигается минимум свободной энергии, и точка минимума единственна. Отсюда получаем, что N^* — точка минимума G и единственная положительная точка детального равновесия в D .

Аналогичные рассуждения можно провести и для реакций при постоянном давлении. Следует только ввести новое скалярное произведение (предполагается, что газ идеальный — $PV = N_{\text{общ}}^{\Gamma} RT$):

$$\langle N, N' \rangle_P = \langle N | N' \rangle_V - \left(\sum_i N_i^{\Gamma} \right) \left(\sum_i N_i^{\Gamma} \right) / \left(\sum_i N_i^{\Gamma} \right), \quad (2.11)$$

а формулы (2.109) останутся без изменения, следует только вставить в них $\langle | \rangle_P$ вместо $\langle | \rangle_V$. Для реакции каталитической изомеризации

$$\langle N | N' \rangle_P = \frac{N_A N'_A}{N_A^*} + \frac{N_B N'_B}{N_B^*} + \frac{N_Z N'_Z}{N_Z^*} \frac{N_{AZ} N'_{AZ}}{N_{AZ}^*} + \\ + \frac{N_{BZ} N'_{BZ}}{N_{BZ}^*} - \frac{(N_A + N_B)(N'_A + N'_B)}{N_A^* + N_B^*}$$

формулу для скалярного произведения $\langle | \rangle_P$ (2.110) можно переписать в виде

$$\langle N | N' \rangle_P = \langle N | N' \rangle_V - \frac{N_{\text{общ}}^\Gamma N_{\text{общ}}^{\Gamma'}}{N_{\text{общ}}^{\Gamma*}}, \quad (2.111)$$

где $N_{\text{общ}}^\Gamma$, $N_{\text{общ}}^{\Gamma'}$, $N_{\text{общ}}^{\Gamma*}$ — число молей вещества в газовой фазе для первого, второго и равновесного состояний соответственно.

В отличие от $\langle | \rangle$ скалярное произведение $\langle | \rangle_P$ вырождено: $\langle N^* | N^* \rangle = 0$, но N^* — единственное направление с этим свойством: в плоскости многогранника D $\langle | \rangle_P$ положительно определено. Поэтому выводы о единственности в D и асимптотической устойчивости положительной точки детального равновесия справедливы и для систем с постоянным давлением.

Итак, в предположении закона действия масс/действующих поверхностей из существования хотя бы одной точки детального равновесия N^* получаем:

- 1) в каждом многограннике реакции существует единственная и асимптотически устойчивая положительная точка детального равновесия;
- 2) положительная точка детального равновесия — устойчивый узел, затухающие колебания вблизи нее невозможны;
- 3) существует выпуклая функция G , строго выпуклая в каждом многограннике реакции и обладающая следующим свойством: производная G в силу системы дифференциальных уравнений химической кинетики есть

$$\frac{dG}{dt} = -S \sum_s w_s \ln \left(\frac{w_s^+}{w_s^-} \right) - V \sum_\sigma w_\sigma \ln \left(\frac{w_\sigma^+}{w_\sigma^-} \right) \leq 0,$$

причем равенство нулю достигается только в точках детального равновесия;

- 4) в каждом многограннике реакции положительная точка детального равновесия есть точка минимума G ;

5) существует скалярное произведение $\langle | \rangle$, невырожденное и положительно определенное в плоскости многогранника реакции (подпространстве, порожденном векторами γ_s), с использованием которого можно записать линейное приближение в виде

$$w_{s,\sigma} = -w_{s,\sigma}^* \langle \gamma_{s,\sigma} | N - N^* \rangle, \quad (2.112)$$

$$\frac{dN}{dt} = -S \sum_s w_s^* \gamma_s \langle \gamma_s | N - N^* \rangle - V \sum_\sigma w_\sigma^* \gamma_\sigma \langle \gamma_\sigma | N - N^* \rangle,$$

где $w_{s,\sigma}^* = w_{s,\sigma}^+(c^*) = w_{s,\sigma}^-(c^*)$. Функция $\langle N - N^* | N - N^* \rangle$ есть квадратичный член в разложении G в ряд Тейлора вблизи точки равновесия.

Для реакций при постоянном объеме

$$G = G_V = \sum_{i=1}^n N_i \left(\ln \frac{N_i}{N_i^*} - 1 \right); \quad (2.113)$$

$$\langle N | N' \rangle = \langle N | N' \rangle_V = \sum (N_i N'_i) / N_i^*. \quad (2.114)$$

Для реакций при постоянном давлении

$$\begin{aligned} G &= G_P = \sum_i N_i^r \ln \left(\frac{c_i^r}{c_i^{r*}} \right) + \sum_i N_i^n \left(\ln \frac{N_i^n}{N_i^{n*}} - 1 \right) = \\ &= \sum_i N_i^r \left[\ln \left(\frac{N_i^r}{N_i^{r*}} \right) - \ln \left(\frac{\sum_i N_i^r}{\sum_i N_i^{r*}} \right) \right] + \sum_i N_i^n \left(\ln \frac{N_i^n}{N_i^{n*}} - 1 \right) = \\ &= \sum_i N_i^r \left[\ln \frac{N_i^r}{N_i^{r*}} - \ln \frac{N_{\text{общ}}^r}{N_{\text{общ}}^{r*}} \right] + \sum_i N_i^n \left(\ln \frac{N_i^n}{N_i^{n*}} - 1 \right), \end{aligned} \quad (2.115)$$

где $N_{\text{общ}}^r$ — число молей вещества в газовой фазе;

$$\begin{aligned} \langle N | N' \rangle &= \langle N | N' \rangle_P = \sum_{i=1}^n (N_i N'_i) / N_i^* - \\ &- \left(\sum_i N_i^r \right) \left(\sum_i N_i^{r'} \right) / \left(\sum_i N_i^{r*} \right) = \sum_{i=1}^n (N_i N'_i) / N_i^* - \\ &- (N_{\text{общ}}^r N_{\text{общ}}^{r'}) / N_{\text{общ}}^{r*}. \end{aligned} \quad (2.116)$$

Если не существует граничных точек детального равновесия, т. е. таких N , что некоторое $N_i = 0$, а $w_{s,\sigma}^+(c^*) = w_{s,\sigma}^-(c^*)$, то в любом многограннике реакции из любых начальных условий решение уравнений кинетики стремится

ся к единственной положительной точке детального равновесия N^* , при $t \rightarrow \infty$.

В течение некоторого времени упускалась из виду возможность появления граничных точек равновесия. На эту возможность обратил внимание А. И. Вольперт (1973), указавший следующую проблему: может ли система из положительных начальных условий прийти к граничной точке равновесия (иметь эту точку ω -предельной)?

Граничные точки редко, но все же встречаются.

Например, рассмотрим систему трех веществ A_1, A_2, A_3 и реакций $A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$; $A_1 + A_3 \rightleftharpoons 2A_2$; $A_2 \rightleftharpoons A_3$. В этой системе точка $(N_1, 0, 0)$ является точкой детального равновесия: очевидно, что если $N_2 = N_3 = 0$, то ни одна из реакций не идет — $w_1^+ = w_1^- = w_2^+ = w_2^- = w_3^+ = w_3^- = 0$.

Недавно А. Н. Горбаню удалось показать, что и при наличии граничных точек равновесия из любых положительных начальных условий решение уравнений кинетики стремится при $t \rightarrow \infty$ к положительной точке детального равновесия, существование которой предполагается принципом детального равновесия. Вообще, если есть положительная точка детального равновесия, а начальные условия также положительны (все $N_i > 0$), то ни для одного вещества N_i не обращается в 0 во время реакции и не стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$.

3.3. Термодинамические ограничения на нестационарное кинетическое поведение

В предыдущем пункте введены функции Ляпунова для уравнений химической кинетики — диссипативные функции G . Величина RTG имеет смысл свободной энергии. Так как $\dot{G} \leq 0$ и равенство достигается только в точках детального равновесия, а для построения G достаточно только знать положение равновесия N^* , то существуют ограничения на нестационарное поведение закрытой системы, не зависящие от механизма реакции. Именно если начальный состав $N \neq N^*$, то другой состав N' может реализоваться в ходе реакции только в том случае, когда

а) N' удовлетворяет тем же балансным соотношениям, что и N — $\sum_i a_{ij}N'_i = \sum_i a_{ij}N_i$ для любых j

или

$$b) A^\top N' = A^\top N, \quad (2.117) \quad G(N') < G(N). \quad (2.118)$$

Последнее означает, что функция G — монотонно убывающая вдоль решений уравнений кинетики.

Система может попасть с течением времени из точки N в точку N' только в том случае, когда $G(N') < G(N)$. Но это не единственное ограничение. Рассмотрим вновь систему из трех изомеров (изомеризация бутенов): A_1, A_2, A_3 . Зададимся точкой детального равновесия согласно [46]: при 230°C $N_1^* \cong 0,14$; $N_2^* \cong 0,32$, $N_3^* = 0,54$ (принято нормировочное условие $N_1 + N_2 + N_3 = 1$; $N_1 + N_2 + N_3 = \text{const}$ — закон сохранения). В этом случае

$$G = N_1(\ln N_1/0,14 - 1) + N_2(\ln N_2/0,32 - 1) + \\ + N_3(\ln N_3/0,54 - 1) = N_1 \ln N_1/0,14 + N_2 \ln N_2/0,32 + \\ + N_3 \ln N_3/0,54 - 1.$$

Линии уровня G (их уравнения есть $G(N) = \text{const}$) в треугольнике $N_1 + N_2 + N_3 = 1$ изображены на рис. 2.10, а. При $g > \min G(N)$ на границе D линия $G(N) = g$ перестает быть замкнутой кривой, а при $g > \min_{N_2=0} G(N)$ линия уровня

$G(N) = g$ распадается на несколько отрезков кривой. Каждый из этих отрезков разбивает треугольник на две части — в одной из них $G(N) > g$, а в другой есть точки, где $G(N) < g$, но могут быть также и такие точки, где $G(N) > g$ (рис. 2.10, б). Из второй области (рис. 2.10, в) попасть в первую в ходе реакции не удастся, даже если в начальный момент $G(N) > g$. Это связано с невозможностью для решения уравнений кинетики пересечь кривую $G(N)$ «изнутри», переходя из области II в область I (см. рис. 2.10, в), При этом нарушилась бы монотонность G вдоль решения.

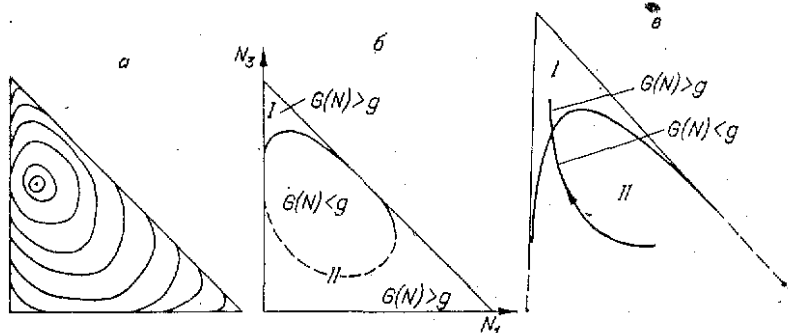


Рис. 2.10. Термодинамические ограничения на динамику химической реакции.

а — линии уровня функции G в системе трех изомеров; б — несвязное множество уровня; в — невозможность перехода связанной компоненты множества уровня.

Нетрудно видеть, что в вершине многогранника реакции G достигает локально максимального значения (это следствие строгой выпуклости G и того, что точка ее минимума положительна). Поэтому вблизи каждой вершины, а также вблизи некоторых граней можно с помощью функции G сконструировать область, «недоступную извне». Разберем отдельно случай одной вершины, а потом отдельно более громоздкую общую ситуацию.

Пусть N^0 — вершина многогранника реакции. Обозначим выходящие из нее ребра d_1, \dots, d_k . На каждом ребре G — строго выпуклая функция, поэтому у нее существует единственная точка минимума на d_i . Обозначим соответствующее минимальное значение G через M_i :

$$M_i = \min_{N \in d_i} G(N). \quad (2.119)$$

Наибольшее число из M_i обозначим $\varepsilon(N^0)$:

$$\varepsilon(N^0) = \max_{1 \leq i \leq k} M_i. \quad (2.120)$$

Связная компонента («кусоч») поверхности уровня $G(N) = \varepsilon(N^0)$ отделяет внутри D область недоступности вблизи N^0 . Но необходимо задать эту область неравенствами — одного неравенства $G(N) \geq \varepsilon(N^0)$ может быть недостаточно, так как поверхность $G(N) = \varepsilon(N^0)$ обычно состоит из нескольких компонент («кусочков»), а нам необходимо описать область вблизи N^0 , отделяемую одной компонентой. Поэтому поступим следующим образом. Обозначим множество всех вершин D , исключая N^0 , через $\overline{N^0}$. Так как $\varepsilon(N^0)$ — максимальное значение минимумов функций G на выходящих из N^0 ребрах D , на каждом из d_i ($i = 1, \dots, k$) существует хотя бы одна точка (но не более двух), в которой $G(N) = \varepsilon(N^0)$. Возьмем на каждом d_i ту из этих точек, которая расположена ближе к N^0 , и обозначим ее e_i (если такая точка одна, то она и будет e_i). Следующий шаг — построение выпуклой оболочки (conv от convex — выпуклый) множества, состоящего из e_i и всех вершин D , не совпадающих с N^0 :

$$\text{conv}(\overline{N^0} \cup \{e_1, \dots, e_n\}). \quad (2.121)$$

Построение выпуклой оболочки состоит в задании ее системой линейных неравенств (это типичная задача в линейном

программировании — см., например, [45]). В простейших случаях построить выпуклую оболочку можно и непосредственно, «в лоб». Можно описать выпуклую оболочку и параметрически, а не системой неравенств. Так, для системы точек x_1, x_2, \dots, x_q их выпуклая оболочка состоит из линейных комбинаций $\lambda_1 x_1 + \dots + \lambda_q x_q$, где $\lambda_1, \dots, \lambda_q$ — неотрицательные числа, сумма которых равна 1:

$$\text{conv}\{x_1, \dots, x_q\} = \{\lambda_1 x_1 + \dots + \lambda_q x_q / \lambda_i \geq 0 (i = 1, \dots, q), \lambda_1 + \dots + \lambda_q = 1\}.$$

Однако для наших целей необходимо задать выпуклую оболочку (2.121) системой неравенств. Пусть эти неравенства есть

$$l_j(N) \geq r_j, \quad j = 1, \dots, q, \quad (2.122)$$

где l_j — линейные функции; r_j — некоторые константы.

«Область недоступности» $V(N^0)$ вблизи вершины N^0 задается так: N лежит в $V(N^0)$ тогда и только тогда, когда $G(N) > \varepsilon(N^0)$ и существует такое j ($1 \leq j \leq q$), что $l_j(N) < r_j$:

$$V(N^0) = \{N \in D \mid G(N) > \varepsilon(N^0) \text{ и } l_j(N) < r_j \text{ хотя бы для одного } j(1 \leq j \leq q)\}. \quad (2.123)$$

Проиллюстрируем сказанное на примере системы из трех примеров (изомеризация бутенов). Выберем для анализа ту вершину N^0 , для которой вся масса системы сосредоточена в A_3 — $N_1 = N_2 = 0, N_3 = 1$. Входящие ребра соответствуют двум возможностям: $N_1 + N_3 = 1, N_2 = 0$ (рис. 2.11, а, гипотенуза) и $N_2 + N_3 = 1, N_1 = 0$ (см. рис. 2.11, а, вертикальный катет). Обозначим их d_1 и d_2 соответственно. Минимум G на d_1 достигается в той точке, где $N_1/N_3 = N_1^*/N_3^*$, т. е. при $N_1 \cong 0,21, N_2 \cong 0,79$, и равен

$$M_1 \cong 0,21 \ln 1,47 + 0,79 \ln 1,47 - 1 = \ln 1,47 - 1.$$

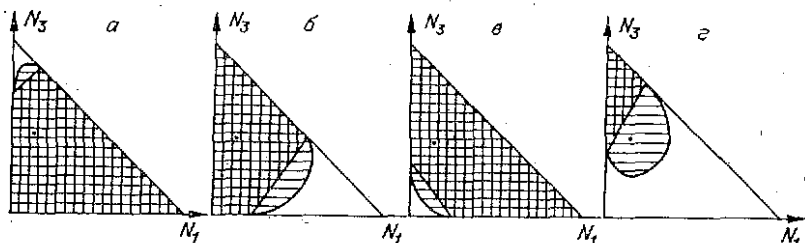


Рис. 2.11. Построение области недоступности в системе трех изомеров.

Аналогично на d_2 минимум G достигается при $N_2/N_3 = N_2^*/N_3^*$ в точке $N_2 \cong 0,37$, $N_3 \cong 0,63$ и равен

$$M_2 \cong 0,37 \ln 1,16 + 0,63 \ln 1,16 - 1 = \ln 1,16 - 1.$$

Очевидно, $M_2 < M_1$, поэтому $\varepsilon(N^0) = M_1$. Соответствующая линия уровня G изображена на рис. 2.11, а. Там же обозначены точки e_1 и e_2 . Их выпуклая оболочка — вертикально заштрихованный четырехугольник. Горизонтально заштриховано его объединение с множеством, заданным неравенством $G(N) \leq \varepsilon(N^0)$. Вся заштрихованная область точки ω — инвариантна, а оставшиеся части пространства вблизи N^0 и есть $V(N^0)$ — искомая «область недоступности».

Опишем теперь построение «области недоступности» вблизи произвольного множества вершин. Пусть дано множество E вершин многогранника реакции D . Обозначим $P(E)$ множество ребер D , соединяющих вершины из E друг с другом, а $K(E)$ — множество ребер D , соединяющих элементы E с вершинами, не входящими в E . Как и прежде, пусть $M_d = \min_{N \in d} G(N)$ — минимум G на ребре d многогранника реакции. Аналогом $\varepsilon(N^0)$ для множества E будет служить число

$$\varepsilon(E) = \max_{d \in K(E)} M_d, \quad (2.124)$$

максимальное M_d для выходящих из E ребер. Удалим из $P(E)$ все ребра, для которых $M_d \leq \varepsilon(E)$ — эти ребра «разрезаются» поверхностью уровня $G(N) = \varepsilon(E)$. Если связан полученный в результате граф, вершины которого — элементы E , а ребра — те элементы $P(E)$, для которых $M_d > \varepsilon(E)$, то построим для E «область недоступности» $V(E)$, которая не может быть получена как объединение «областей недоступности» для подмножеств E (граф называется связным, если из любой его вершины можно пройти в любую другую, двигаясь по ребрам). Выберем на каждом ребре $d \in K(E)$ точку e_d , для которой $G(e_d) = \varepsilon(E)$. Если таких точек несколько (две), то выберем из них ближайшую к вершине E , из которой выходит это ребро d . Обозначим \bar{E} множество вершин D , не входящих в E . Построим (описанием линейными неравенствами) выпуклую оболочку множества

$$\bar{E} \cup \{e_d | d \in K(E)\}, \quad (2.125)$$

объединяя \bar{E} с множеством точек e_d при $d \in K(E)$. Пусть

эта выпуклая оболочка задается неравенствами $l_j(N) > r_j$ ($j = 1, \dots, q$). Соответствующая E «область недоступности» $V(E)$ может быть описана так: N лежит в $V(E)$ тогда и только тогда, когда $G(N) > \varepsilon(E)$ и найдется хотя одно такое j ($1 \leq j \leq q$), что $l_j(N) < r_j$, т. е.

$$V(E) = \{N \mid G(N) > \varepsilon(E) \text{ и хотя бы для одного } j(1 \leq j \leq q) l_j(N) < r_j\}. \quad (2.126)$$

Для различных E результаты анализа системы трех изомеров представлены на рис. 2.11, *a* — *г*. Здесь вертикально заштрихована выпуклая оболочка конечного множества (2.121), горизонтально его объединение с множеством $G(N) \leq \varepsilon(E)$, все заштрихованное множество ω — инвариантно, а оставленная чистой область и есть $V(E)$. В этом примере всего для четырех множеств возможно построение «областей недоступности», которые не есть объединение «областей недоступности» подмножеств. Три множества содержат по одной вершине, а четвертое (рис. 2.11, *г*) включает две, соответствующие случаям, когда вся масса сосредоточена в A_1 или в A_2 .

Термодинамические ограничения на нестационарное кинетическое поведение можно сформулировать так: если начальный неравновесный состав есть $N(0)$, то в ходе реакции не может возникнуть состав $N(t)$ ($t > 0$), для которого $G(N(t)) \geq G(N(0))$; кроме того, невозможно появление составов, лежащих в тех «областях недоступности», к которым не принадлежит $N(0)$ (следует перебрать все «области недоступности», построение которых описано выше). Другими словами, существует ряд «областей недоступности». Для любого начального состава $N(0)$ есть области недоступности, к которым он не принадлежит. В ходе реакции не может реализоваться состав из этих областей. Кроме того, для реализующихся составов N должно выполняться условие $G(N) \leq G(N^0)$.

Таким образом, для закрытых систем, исходя из известного равновесного состава и начальных условий, можно указать термодинамически запрещенную область — область, в которую не сможет попасть решение уравнений кинетики (2.33). Из одной вершины многогранника реакции никогда нельзя попасть в некоторую точно определенную окрестность другой. В частности, если в качестве исходного нам дано некоторое химическое вещество A (100%), то в ходе реакции нельзя получить не только реакционную смесь, полностью состоящую из другого вещества (100% B), но и превзойти некоторое определенное содержание B . Для од-

пой реакции в качестве концентраций, которые нельзя превысить, выступают равновесные. Для нескольких реакций ситуация усложняется. Аналогичные «области недоступности» существуют вблизи некоторых граней и, более общо, множество вершин и ребер многогранника реакции.

Каковы же термодинамические ограничения на изменение состава в ходе сложной обратимой реакции, идущей по неизвестному нам механизму?

1) Из положительных начальных данных нельзя прийти к граничным точкам, т. е. в ходе реакции нельзя получить реакцию смесь, в которой полностью отсутствует хотя бы одно из исходных веществ. (На основе аксиоматики Взя [46] это было показано в работе [47]).

2) граничные точки не могут быть ω -предельными для решений, пачинающихся из положительных начальных данных;

3) отсутствуют затухающие колебания вблизи точки детального равновесия;

4) по заданному положению точки детального равновесия и начальному составу можно, используя описанную выше процедуру, строить область составов, которые не могут возникнуть в ходе реакции.

3.4. Ограничения на нестационарное кинетическое поведение, налагаемые механизмом реакции

Пусть известно положение равновесия и механизм реакции. Можно использовать имеющуюся информацию (список стадий и константы равновесия k_s^+/k_s^-) для построения существенно более сильных, чем термодинамические, ограничений на нестационарное поведение реакции. Не вдаваясь в технические детали, опишем построение этих ограничений на простом примере — для все той же реакции изомеризации *n*-бутенов над окисью алюминия. Разобьем многогранник реакции поверхностями равновесия отдельных стадий. Получившиеся при этом области назовем отсеками (рис. 2.12, а). Внутри каждого из отсеков все стадии идут в определенном направлении — скорость каждой стадии имеет фиксированный знак. Обозначая направление, в котором идет реакция, стрелкой, можно сопоставить каждому отсеку ориентированный граф преимущественных направлений, как изображено на рис. 2.12, а. Здесь $A_1 \rightarrow A_2$, на-

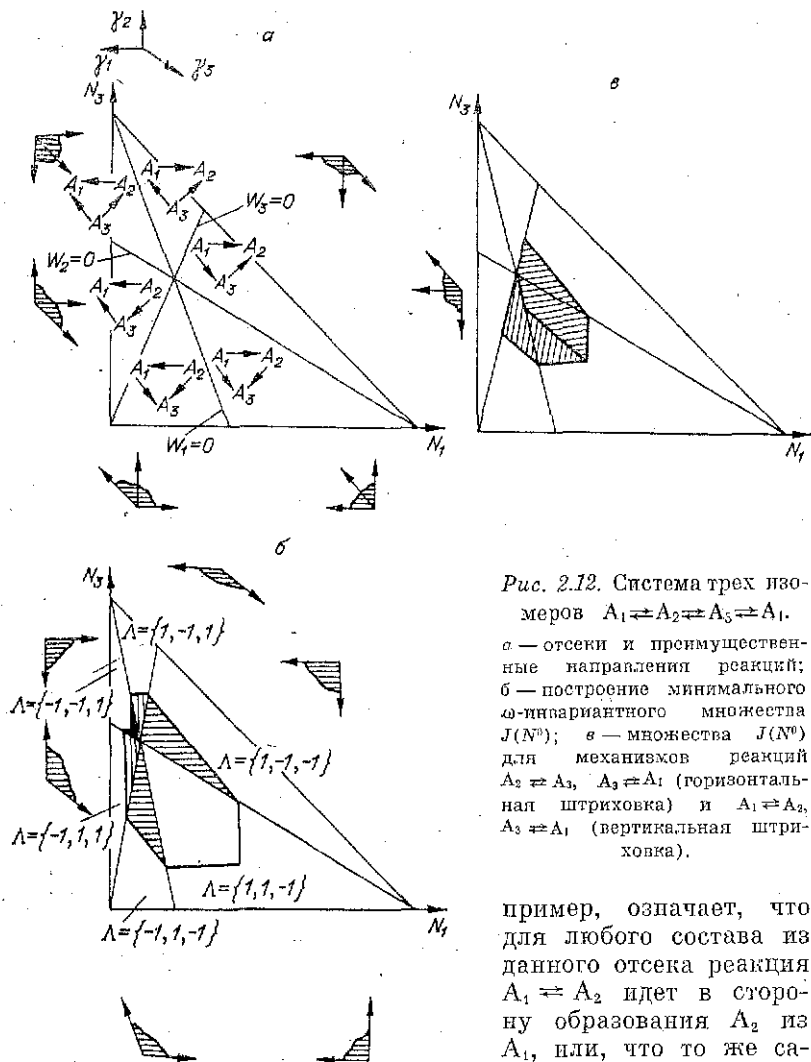
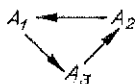
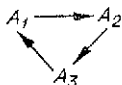


Рис. 2.12. Система трех изомеров $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$.

а — отсеки и преимущественные направления реакций; б — построение минимального ω -инвариантного множества $J(N^0)$; в — множества $J(N^0)$ для механизмов реакций $A_2 \rightleftharpoons A_3$, $A_3 \rightleftharpoons A_1$ (горизонтальная штриховка) и $A_1 \rightleftharpoons A_2$, $A_3 \rightleftharpoons A_1$ (вертикальная штриховка).

пример, означает, что для любого состава из данного отсека реакция $A_1 \rightleftharpoons A_2$ идет в сторону образования A_2 из A_1 , или, что то же самое, $w_1 > 0$. Можно заметить, что графы для всех отсеков, изображенных на рис. 2.12, ациклически — нет схем.



Это общий факт. Для мономолекулярных (или псевдомономолекулярных) реакций графы, соответствующие отсекам,

ацикличны. Аналогичное свойство для систем, в которых есть би-, либо тримолекулярные реакции, выглядит несколько более сложно. Его можно сформулировать так: если сопоставить каждому ребру графа преимущественных направлений реакции для какого-либо отсека положительную константу «скорости» k и записать уравнения химической кинетики с такими необратимыми стадиями, то при $t \rightarrow \infty$ будет получена нереагирующая согласно этой схеме смесь. Например, для схемы $A_1 + A_2 \rightarrow A_3$, $A_3 \rightarrow A_2 + A_4$ уравнения будут иметь вид

$$\dot{N}_1 = -k_1 N_1 N_2; \quad \dot{N}_2 = -k_1 N_1 N_2 + k_2 k_3,$$

и при $t \rightarrow \infty$ получим нереагирующую смесь N_2 и N_4 . Граф преимущественных направлений соответствует направлению перехода исходных компонентов в одно вещество либо в смесь нереагирующих компонентов.

Другим способом это свойство можно описать следующим образом: выпуклая оболочка множества стехиометрических векторов для ребер графа преимущественных направлений, записанных как если бы это были прямые реакции стадий, не содержит нуля — не существует таких неотрицательных $\lambda_1, \dots, \lambda_q$, что

$$\lambda_1 + \dots + \lambda_q = 1, \quad \lambda_1 \gamma_1 + \dots + \lambda_q \gamma_q = 0.$$

Можно трактовать это также в терминах двудольного графа механизма реакции (см. § 2).

В каждом отсеке определен знак всех $w_{s,\sigma}$ — известно, какое из неравенств: $w_{s,\sigma} > 0$ или $w_{s,\sigma} < 0$ имеет место для составов, лежащих внутри него. Поэтому в любом отсеке мы можем записать: $\gamma_{s,\sigma} \cdot w_{s,\sigma} = |w_{s,\sigma}| \gamma_{s,\sigma} \cdot \text{sign } w_{s,\sigma}$, где $\text{sign } w_{s,\sigma} = 1$, если $w_{s,\sigma} > 0$ и -1 , если $w_{s,\sigma} < 0$. Величина $\text{sign } w_{s,\sigma}$ определяется только отсеком и не меняется при изменении состава внутри него. Так как константы скорости не известны, $|w_{s,\sigma}|$ также не известно, но мы можем записать:

$$\frac{dN}{dt} = S \sum_s |w_s| \gamma_s \text{sign } w_s + V \sum_\sigma |w_\sigma| \gamma_\sigma \text{sign } w_\sigma.$$

Это означает, что dN/dt лежит в выпуклом конусе, порожденном векторами $\gamma_{s,\sigma}$, $\text{sign } w_{s,\sigma}$: dN/dt есть линейная комбинация этих векторов с положительными коэффициентами. Можно построить такой конус для всех отсеков (см. рис. 2.12, а). Так как $\frac{dN}{dt}$ принадлежит конусу, то для любых начальных условий N^0 можно построить область, в которой лежит решение уравнений кинетики, выходящее

при $t = 0$ из этой точки. Для этого следует построить из точки N^0 , как из нуля, выпуклый конус, порожденный векторами $\gamma_{s, \sigma} \text{sign } w_{s, \sigma}$. Продолжив этот конус до границы отсека (см. рис. 2.12, б), необходимо из точек пересечения с границей построить конусы, соответствующие соседним отсекам, и т. д. На рис. 2.12, б показана процедура построения такого множества для системы трех изомеров. Первый конус, восстановленный из N^0 , не заштрихован, множество, полученное на втором шаге от границы соседних отсеков, заштриховано горизонтально, на третьем — вертикально, а на последнем, четвертом, — полностью закрашено в черный цвет. После четвертого шага новых множеств не получается — построение заканчивается. Полученное множество ω -инвариантно и содержит положительную полутраекторию, выходящую из точки N^0 . Конечность процедуры построения — общий факт, верный для любых систем. Его доказательство весьма длинно и здесь не приводится.

Построенное для точки N^0 множество (обозначим его $J(N^0)$) ω -инвариантно для всех систем уравнений химической кинетики, построенных в соответствии с данным механизмом и имеющих N^* точкой равновесия (детально). Более того, оно минимально среди множеств, обладающих этим свойством: если множество, ω -инвариантное для всех систем с данным механизмом реакции и точкой равновесия, содержит N^0 , то оно включает и $J(N^0)$. В общем случае $J(N^0)$ строится так:

1) для каждого отсека выписывается сигнатура — множество чисел $\lambda_{s, \sigma}$ — по одному для каждой стадии, $\lambda_{s, \sigma} = \text{sign } w_{s, \sigma}$; это множество обозначим Λ , а соответствующий замкнутый отсек — P_Λ ; P_Λ состоит из тех N , для которых $\lambda_{s, \sigma} w_{s, \sigma} \geq 0$:

$$P_\Lambda = \{N \mid \lambda_{s, \sigma} w_{s, \sigma} \geq 0 \text{ для всех } s, \sigma\}. \quad (2.127)$$

2) каждому отсеку P_Λ ставится в соответствие выпуклый конус Q_Λ , порожденный векторами $\lambda_{s, \sigma}$, $\gamma_{s, \sigma}$; этот конус состоит из векторов вида

$$\sum_{s, \sigma} x_{s, \sigma} \gamma_{s, \sigma} \lambda_{s, \sigma}, \text{ где все } x_{s, \sigma} \geq 0, \quad (2.128)$$

а суммирование ведется по всем реакциям (всем значениям s, σ). Необходимо задать конус Q_Λ линейными неравенствами. Это традиционная задача из линейного программирования (см., например, [45]), и мы не будем останавливаться на методах ее решения. Пусть эти неравенства найдены и

имеют вид $l_j^\Delta(N) \geq 0$, где $l_j^\Delta(N)$ — линейные однородные функции;

3) строится операция, сопоставляющая каждому замкнутому множеству M из многогранника реакции другое множество $J_0(M)$:

$$J_0(M) = \bigcup_{\Delta} ((P_{\Delta} \cap M) + Q_{\Delta}) \cap P_{\Delta}. \quad (2.129)$$

Здесь требуется для каждого отсека P_{Δ} найти множество $P_{\Delta} \cap M$, состоящее из тех точек M , которые лежат в P_{Δ} ; далее необходимо построить множество $(P_{\Delta} \cap M) + Q_{\Delta}$. Оно состоит из точек вида $N + q$, где $N \in P_{\Delta} \cap M$, $q \in Q_{\Delta}$. Для каждого $N \in P_{\Delta} \cap M$ множество $N + Q_{\Delta}$ задается системой неравенств $l_j^\Delta(y) \geq l_j^\Delta(N)$, поэтому множество $M + Q_{\Delta}$ можно описать так: $(P_{\Delta} \cap M) + Q_{\Delta} = \{N/\text{существует такое } N' \in P_{\Delta} \cap M, \text{ что}$

$$l_j^\Delta(N) \geq l_j^\Delta(N') \text{ для всех } j\} \quad (2.130)$$

$(P_{\Delta} \cap M) + Q_{\Delta}$ состоит из тех N , для которых найдется $N' \in P_{\Delta} \cap M$, удовлетворяющее условию $l_j^\Delta(N) \geq l_j^\Delta(N')$ при любых j . В частности,

$$N^0 + Q_{\Delta} = \{N/l_j^\Delta(N) \geq l_j^\Delta(N^0) \text{ при любом } j\}. \quad (2.131)$$

Внутренние точки $(P_{\Delta} \cap M)$ можно при построении не учитывать — достаточно брать граничные:

$$(P_{\Delta} \cap M) + Q_{\Delta} = \partial(P_{\Delta} \cap M) + Q_{\Delta}, \quad (2.132)$$

где ∂ — символ перехода к границе. Если M задано конечным набором неравенств (альтернативных систем неравенств), то и $(P_{\Delta} \cap M) + Q_{\Delta}$ также можно задать неравенствами, даже если исходные неравенства уже не линейны. Способ их построения здесь описывать не будем из-за его громоздкости. Построив (описав неравенствами) $(P_{\Delta} \cap M) + Q_{\Delta}$, следует взять пересечение этого множества с P_{Δ} (добавить ко всем системам неравенств еще $w_s, \sigma \lambda_s, \sigma \geq 0$ при любых s, σ);

4) минимальное замкнутое ω -инвариантное множество, содержащее N^0 , строится так: описывают $J_0(\{N^0\})$, потом $J_0(J_0(\{N^0\}))$, потом $J_0(J_0(J_0(\{N^0\})))$ и т. д. Этот процесс оборвется за конечное число шагов. На рис. 2.12, б чистое пространство в обведенной области есть $J_0(\{N^0\})$. Вместе с заштрихованной горизонтально областью оно составляет $J_0(J_0(\{N^0\}))$ — горизонтально заштрихованная часть — точки, принадлежащие $J_0(J_0(\{N^0\}))$, но не лежащие в $J_0(\{N^0\})$. Аналогично вертикально заштрихована

область, содержащаяся в $J_0(J_0(J_0(\{N^0\})))$, не включающаяся в $J_0(J_0(\{N^0\}))$, а покрашена в черный цвет область новых точек в $J_0^4(\{N^0\})$ по сравнению с $J_0(J_0(J_0(\{N^0\})))$. На следующем шаге новых точек не появляется — процесс построения обрывается и $J(N^0) = J_0^4(\{N^0\})$. Справедливости ради надо отметить, что на конечных временах и закрытые системы могут вести себя весьма сложно — просто лишь их предельное поведение. Пример тому — знаменитая реакция Белоусова — Жаботинского [30].

Множества $J(N^0)$ сильно изменяются в зависимости от механизма реакции. Поэтому можно проверить (фальсифицировать) гипотезы о механизмах реакции, используя эти множества: если получена кинетическая кривая $N(t)$, $N(0) = N^0$ и $N(t)$ достоверно (с учетом ошибок эксперимента и принятого уровня достоверности) не лежит в $J(N^0)$, то следует отбросить гипотезу о механизме реакции, согласно которой построено это $J(N^0)$. На рис. 2.12, в изображены множества $J(N^0)$ для системы из двух изомеров и различных гипотез о механизме реакции: двухстадийных механизмов $A_3 \rightleftharpoons A_1$, $A_2 \rightleftharpoons A_3$ (горизонтально заштриховано) и $A_3 \rightleftharpoons A_1$, $A_1 \rightleftharpoons A_2$ (вертикально заштриховано). Очевидны различия между этими множествами — они даже не пересекаются (точнее, пересекаются по границе).

Таким образом, знание механизма реакции и констант равновесия позволяет построить ограничения на нестационарное поведение химической реакции. Эти ограничения существенно сильнее обычных термодинамических. Так как они (в отличие от термодинамических) зависят от механизма реакций, можно проверять их справедливость для экспериментальных кривых и таким образом проверять гипотезы о механизме реакции, не прибегая к вычислению констант скорости реакций.

Заканчивая обсуждение динамики реакций в закрытых системах, можно сделать вывод, что принципиальные проблемы здесь решены: закрытые системы «закрыты». Иное дело — открытые системы. Их исследование сейчас интенсивно развивается. Большой поток работ посвящен анализу всевозможных особенностей динамики (множественность стационарных состояний, автоколебания, стохастические автоколебания) в различных открытых системах. Вряд ли можно говорить о полной ясности в большей части возникающих здесь вопросов.

§ 4. ФОРМАЛИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

4.1. Уравнения кинетики для открытых систем

Если в исследуемой системе можно пренебречь пространственными различиями в величинах концентраций реагентов, то пользуются моделью реактора идеального смешения. Строится система уравнений, отражающая протекание исследуемой совокупности реакций при постоянном объеме, и затем в нее добавляется новое слагаемое, которое характеризует обмен веществом с окружающей средой. Пользуются обычно уравнениями для концентраций, которые аналогичны уравнениям для количеств вещества, так как объем системы предполагается постоянным

$$\dot{c}^r = \frac{S}{V} \sum_s \gamma_s^r w_s(c) + \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma}^r w_{\sigma}(c^r) + \frac{v_{\text{вх}}}{V} c_{\text{вх}}^r - \frac{v_{\text{вых}}}{V} c^r, \quad (2.133)$$

$$\dot{c}^n = \sum_s \gamma_s^n w_s(c),$$

где $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ — объемные скорости входящего и выходящего потоков реакционной смеси соответственно; $c_{\text{вх}}^r$ — вектор, компонентами которого являются концентрации газовых веществ на входе в реактор.

Часто, рассматривая каталитические реакции, процессами, идущими в газе без участия катализатора, пренебрегают. При этом уравнения (2.133) принимают вид

$$\dot{c}^r = S/V \sum_s \gamma_s^r w_s(c) + (v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r - v_{\text{вых}} c^r)/V, \quad (2.134)$$

$$\dot{c}^n = \sum_s \gamma_s^n w_s(c).$$

Зачастую без достаточных оснований предполагают, что $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}}$, а при этом в ходе реакции остаются неизменными и объем, и давление. Строго говоря, любая каталитическая реакция идет с изменением объема — часть газа адсорбируется на поверхности катализатора. Если предполагать давление постоянным, то при этом должно быть $v_{\text{вх}} \neq v_{\text{вых}}$. Изменением объема, связанным с адсорбцией и десорбцией, иногда можно пренебречь, особенно в стационарных условиях. Рассматривая нестационарное поведение, следует помнить, что, вообще говоря, $v_{\text{вх}} \neq v_{\text{вых}}$. Особенно сильно проявляется это различие при рассмотрении систем с малым количеством газа или большой поверхностью катализатора, а также при изучении «слабо открытых» систем (см. ниже).

Можно попытаться определить $v_{\text{вых}}$ из уравнения состояния при условии постоянства давления

$$P = RT \cdot \sum_i c_i^r = \text{const}; \quad \frac{dP}{dT} = 0. \quad (2.135)$$

В изотермических условиях получим из (2.134)

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \frac{RT}{P} \sum c_{\text{вх},i}^r + S \frac{RT}{P} \sum_s \left(w_s(c) \sum_i \gamma_{s,i}^r \right). \quad (2.136)$$

Обычно нормируют входные концентрации следующим естественным образом:

$$\sum_i c_{\text{вх},i}^r = P/RT. \quad (2.137)$$

При этом выражение (2.136) для $v_{\text{вых}}$ принимает вид

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S \frac{RT}{P} \sum_s \left(w_s(c) \sum_i \gamma_{si}^r \right). \quad (2.138)$$

Обозначим

$$V_s = \frac{RT}{P} \sum_i \gamma_{si}^r, \quad (2.139)$$

где V_s — изменение объема газа в s -й стадии (при единичной скорости стадии).

С учетом (2.138) уравнения кинетики (2.134) можно записать в виде

$$\dot{c}^r = \frac{S}{V} \sum_s w_s(c) (\gamma_s^r - V_s c^r) + v_{\text{вх}} (c_{\text{вх}} - c^r)/V, \quad (2.140)$$

$$\dot{c}^{\text{II}} = \sum_s w_s(c) \gamma_s^{\text{II}}.$$

Эти уравнения применимы только тогда, когда найденное согласно (2.138) значение $v_{\text{вых}}$ неотрицательно:

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S \sum_s w_s(c) V_s \geq 0. \quad (2.141)$$

Условие (2.141) автоматически выполняется в том случае, когда $v_{\text{вх}}$ достаточно велико:

$$v_{\text{вх}} > S \cdot \max \left(- \sum_s w_s(c) V_s \right), \quad (2.142)$$

где максимум берется по всем возможным при данном давлении и балансных ограничениях значениям концентраций.

Если же условие (2.142) не выполняется, то при реше-

нии (2.134) может встретиться такая ситуация, когда $v_{\text{вх}} < 0$. В этом случае уменьшение объема смеси за счет реакции происходит быстрее его возможного прироста за счет притока вещества извне. Можно избавиться от отрицательного значения $v_{\text{вх}}$, оставаясь в рамках данной модели, но, полагая $v_{\text{вх}} = 0$ при

$$v_{\text{вх}} + S \sum_s w_s(c) V_s < 0, \quad (2.143)$$

либо следует модифицировать модель. Например, можно дополнить (2.134) уравнениями, отражающими гидравлическое сопротивление системы.

Покажем, что в стационарном состоянии, найденном согласно (2.134), (2.138), условие (2.142) неотрицательности $v_{\text{вх}}$ выполняется. Если $\dot{c}^r = \dot{c}^n = 0$, то, согласно (2.134), (2.138),

$$\begin{aligned} c^r \left(\frac{S}{V} \sum_s w_s V_s + v_{\text{вх}}/V \right) &= \frac{S}{V} \sum_s \gamma_s^r w_s + c_{\text{вх}} v_{\text{вх}}/V, \\ 0 &= \frac{S}{V} \sum_s \gamma_s^n w_s. \end{aligned} \quad (2.144)$$

Векторы γ_s должны удовлетворять балансным ограничениям. Например, $\sum_{i=1}^n m_i \gamma_{si} = 0$, где m_i — молекулярный вес вещества A_i , если A_i — компонента газовой фазы и m_i — молекулярный вес поверхностного вещества за вычетом молекулярного веса катализатора $\left(\sum_{i=1}^n m_i N_i \right)$ — полная масса газа в системе и адсорбированного газа). Используя это ограничение и складывая равенства (2.144) с коэффициентами m_i , получим

$$\sum_i m_i c_i^r \left(\frac{S}{V} \sum_s w_s V_s + v_{\text{вх}}/V \right) = (v_{\text{вх}}/V) \sum_i m_i c_{i\text{вх}}$$

или

$$\rho^r \left(\frac{S}{V} \sum_s w_s V_s + v_{\text{вх}}/V \right) = \rho_{\text{вх}}^r v_{\text{вх}}/V,$$

где ρ^r и $\rho_{\text{вх}}^r$ — плотности газа в реакторе и на входе в реактор соответственно. Если $v_{\text{вх}} \rho_{\text{вх}}^r \neq 0$ (а равенство нулю означает закрытость системы), то и $\rho^r \neq 0$, и мы получим для

стационарного состояния связь между $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$:

$$v_{\text{вх}} \cdot S \Sigma w_s V_s = v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \rho_{\text{вх}}^{\Gamma} / \rho^{\Gamma}. \quad (2.145)$$

Это соответствует тому, что в стационарном случае входящий и выходящий потоки массы равны.

Таким образом, исследуя стационарные состояния, можно пользоваться формулой (2.138) без ограничений — она не приведет к отрицательным значениям $v_{\text{вых}}$.

Приведем в качестве примеров уравнения, соответствующие двум каталитическим реакциям — простейшей реакции каталитической изомеризации и реакции окисления CO (на платине).

Пример 4. Список веществ $A_1 = A$; $A_2 = B$; $A_3 = Z$; $A_4 = AZ$; $A_5 = BZ$; механизм реакции: 1) $A + Z \rightleftharpoons AZ$; 2) $AZ \rightleftharpoons BZ$; 3) $BZ \rightleftharpoons B + Z$ или в обозначениях A_{1-5} : $A_1 + A_3 \rightleftharpoons A_4$; $A_4 \rightleftharpoons A_5$; $A_5 \rightleftharpoons A_2 + A_3$. Согласно закону действующих поверхностей $w_1 = k_1^+ c_1 c_3 - k_1^- c_4$; $w_2 = k_2^+ c_4 - k_2^- c_5$; $w_3 = k_3^+ c_3 - k_3^- c_2 c_3$. Ограничений на константы, связанных с принципом детального равновесия, нет — все векторы γ_s линейно-независимы:

$$\begin{aligned} \gamma_1^{\Gamma} &= \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}; & \gamma_2^{\Gamma} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}; & \gamma_3^{\Gamma} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}; \\ \gamma_1^{\Pi} &= \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; & \gamma_2^{\Pi} &= \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}; & \gamma_3^{\Pi} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

$$\dot{c}^{\Gamma} = \frac{S}{V} (\gamma_1^{\Gamma} w_1 + \gamma_2^{\Gamma} w_2 + \gamma_3^{\Gamma} w_3) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^{\Gamma} / V - v_{\text{вых}} c^{\Gamma} / V;$$

$$\dot{c}^{\Pi} = \gamma_1^{\Pi} w_1 + \gamma_2^{\Pi} w_2 + \gamma_3^{\Pi} w_3;$$

или

$$\dot{c}_1 = -S/V \cdot w_1 + v_{\text{вх}} c_{1\text{вх}} / V - v_{\text{вых}} c_1 / V;$$

$$\dot{c}_2 = S/V w_3 + v_{\text{вх}} c_{2\text{вх}} / V - v_{\text{вых}} \cdot c_2 / V;$$

$$\dot{c}_3 = -w_1 + w_3;$$

$$\dot{c}_4 = w_1 - w_3;$$

$$\dot{c}_5 = w_2 - w_3.$$

В отличие от закрытой системы (см. § 2) законом сохранения, включающим количества газа, пользоваться нельзя. Система открыта по газу и именно поэтому нельзя пользо-

ваться балансом $c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 = \text{const}$. Что касается закона сохранения катализатора $c_3 + c_4 + c_5 = \text{const}$, то он остается в силе, потому что катализатор не вводится в систему и не выводится из нее.

Выражение (2.138) для $v_{\text{вых}}$ принимает вид

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S(V_1 w_1 + V_3 w_3),$$

во второй стадии объем сохраняется — газ в ней совсем не участвует. Изменения объема V_1 и V_3 в 1-й и 3-й стадиях равны

$$V_1 = -RT/P; \quad V_3 = RT/P.$$

Окончательно $v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} - w_1 RTS/P + w_3 RTS/P$ (напомним, что мы приняли нормировочное условие (2.139): $\sum c_{\text{вх}} = P/RT$).

Предположение о постоянстве общего давления газа в реакторе идеального смешения дает еще один закон сохранения: $c_1 + c_2 = \text{const}$.

Законы сохранения количества катализатора $c_3 + c_4 + c_5 = b_1 = \text{const}$ и давления газа $c_1 + c_2 = b_2 = \text{const}$ совместно с естественными условиями неотрицательности c определяют выпуклый многогранник. Этот многогранник, выделенный фиксированными значениями балансов, в данном случае — баланса катализатора и баланса давления — балансный многогранник D_0 . В отличие от многогранника D балансный многогранник D_0 устроен, как правило, довольно просто (формально D_0 — частный случай многогранника реакции). Если существует всего один вид активных центров катализатора и соответственно один закон сохранения с участием концентраций промежуточных соединений, то D_0 есть произведение двух симплексов $D_{0(\text{газ})} \cdot D_{0(\text{кат.})}$. Размерности $D_{0(\text{газ})}$ и $D_{0(\text{кат.})}$ меньше на единицу числа соответствующих веществ — газообразных или на поверхности катализатора. Так, в рассматриваемом случае D_0 состоит из векторов

$$c = \begin{pmatrix} c^r \\ c^п \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix},$$

причем вектор $c^r = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$ лежит в симплексе $D_{0(\text{газ})}$, а $c^п = \begin{pmatrix} c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix}$ — в симплексе $D_{0(\text{кат.})}$. $D_{0(\text{газ})}$ состоит из тех $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$,

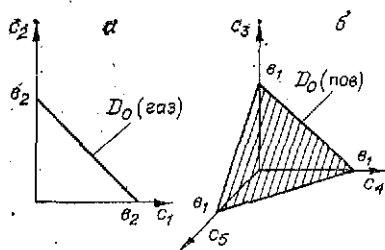


Рис. 2.13. Балансные многогранники для реакции каталитической изомеризации (а — для газа, б — для поверхностных соединений).

для которых $c_1 + c_2 = b_2$, $c_1 \geq 0$, $c_2 \geq 0$ (рис. 2.13, а),

а $D_{0(\text{пов.})}$ — из тех $\begin{pmatrix} c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix}$, для которых $c_3 + c_4 + c_5 = b_1$, $c_3 \geq 0$,

$c_4 \geq 0$, $c_5 \geq 0$ (рис. 2.13, б); $D_{0(\text{газ})}$ — одномерный симплекс (отрезок); $D_{0(\text{пов.})}$ — двумерный симплекс (треугольник).

Пример 5. Реакция каталитического окисления СО на Рт. Список веществ — $A_1 = \text{O}_2$, $A_2 = \text{CO}$, $A_3 = \text{CO}_2$, $A_4 = \text{Pt}$, $A_5 = \text{PtO}$, $A_6 = \text{PtCO}$. В качестве детального механизма примем объединение механизмов ударного (Или — Ридила) и адсорбционного (Ленгмюра — Хиншельвуда): 1) $A_1 + 2A_4 \rightleftharpoons 2A_5$; 2) $A_2 + A_4 \rightleftharpoons A_6$; 3) $A_5 + A_6 \rightarrow A_3 + 2A_4$; 4) $A_2 + A_5 \rightarrow A_3 + A_4$.

Ограничения на константы скорости, накладываемые принципом детального равновесия (см. § 3), здесь выполнены — стадии 3 и 4 одновременно приняты необратимыми. Стехиометрические векторы стадий есть

$$\begin{aligned} \gamma_1^r &= \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; & \gamma_2^r &= \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}; & \gamma_3^r &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; & \gamma_4^r &= \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}; \\ \gamma_1^p &= \begin{pmatrix} -2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}; & \gamma_2^p &= \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; & \gamma_3^p &= \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}; & \gamma_4^p &= \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Согласно закону действующих поверхностей,

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1^+ c_1 c_4^2 - k_1^- c_5^2; & w_2 &= k_2^+ c_2 c_4 - k_2^- c_6; \\ w_3 &= k_3 c_5 c_6; & w_4 &= k_4 c_2 c_5. \end{aligned}$$

Уравнения кинетики для этой системы имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{c}^r &= S/V (\gamma_1^r w_1 + \gamma_2^r w_2 + \gamma_3^r w_3 + \gamma_4^r w_4) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r / V - v_{\text{вых}} c^r / V; \\ \dot{c}^p &= \gamma_1^p w_1 + \gamma_2^p w_2 + \gamma_3^p w_3 + \gamma_4^p w_4. \end{aligned}$$

ИЛИ

$$\dot{c}_1 = S/V (-w_1 \quad \quad \quad) + v_{\text{вх}} c_{1\text{вх}}/V - v_{\text{вых}} c_1/V;$$

$$\dot{c}_2 = S/V (\quad -w_2 \quad \quad -w_4) + v_{\text{вх}} c_{2\text{вх}}/V - v_{\text{вых}} c_2/V;$$

$$\dot{c}_3 = S/V (\quad \quad w_3 \quad \quad +w_4) + v_{\text{вх}} c_{3\text{вх}}/V - v_{\text{вых}} c_3/V;$$

$$\dot{c}_4 = -2w_1 - w_2 + 2w_3 \quad + w_4$$

$$\dot{c}_5 = 2w_1 \quad \quad - w_3 \quad \quad - w_4$$

$$\dot{c}_6 = \quad \quad w_2 - w_3$$

Выражение для $v_{\text{вых}}$ есть

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S(w_1 V_1 + w_2 V_2 + w_3 V_3 + w_4 V_4), \\ V_1 = -RT/P, \quad V_2 = -RT/P, \quad V_3 = RT/P, \quad V_4 = 0.$$

Окончательно $v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S \frac{RT}{P} (-w_1 - w_2 + w_3)$ (напомним, что здесь и далее в этом параграфе мы принимаем нормировочное условие (2.139) — $\sum_i c_{i\text{вх}}^F = P/RT$).

Законы сохранения концентрации катализатора и давления газа выражаются так: $c_4 + c_5 + c_6 = b_1 = \text{const}$; $c_1 + c_2 + c_3 = b_2 = \text{const}$. В соответствии с этим балансный многогранник — произведение двух двумерных симплексов (треугольников).

4.2. «Слабо открытые» системы

В литературе иногда встречаются высказывания, смысл которых таков: при стремлении скорости притока (и соответственно оттока) вещества к нулю открытая система стремится к соответствующей закрытой, реализуя аналогичное динамическое поведение. В действительности это не вполне точно. Даже правые части уравнений для реактора идеального смешения (2.140) обычно не стремятся к правым частям уравнений для соответствующей закрытой системы — в последних отсутствуют слагаемые $S/V \sum_s w_s(c) V_s c^F$. Исключение составляет тот случай, когда все V_s равны нулю — все реакции идут с сохранением объема (число молекул газа в стехиометрическом уравнении справа и слева одно и то же для всех стадий). Для каталитических реакций это никогда не бывает верным — всегда есть стадии с

изменением объема — например, стадии адсорбции. Но и в том случае, когда все $V_s = 0$, переход от закрытых систем к открытым нельзя считать непрерывным. Это связано с тем, что в закрытой системе есть балансовые соотношения — линейные законы сохранения, а в открытой даже при малых скоростях потока не выполняются те балансовые соотношения, в которых участвуют компоненты газовой фазы. Этот факт можно выразить следующим образом: при переходе от открытых систем к закрытым происходит бифуркация, точка $v_{\text{вх}} = 0$ есть точка бифуркации.

Рассмотрим открытые системы при малых $v_{\text{вх}}$ в два этапа. Вначале предположим, что и $v_{\text{вх}}$, и $v_{\text{вых}}$ малы и зависят от времени, но так, что давление газа в реакторе не опускается ниже некоторого $P_{\text{мин}}$ и не поднимается выше $P_{\text{макс}}$. $P_{\text{макс}} > P > P_{\text{мин}}$ или (что то же самое) $b_{\text{макс}} > \sum c_i^{\Gamma} > b_{\text{мин}} > 0$, где $b_{\text{мин}} = P_{\text{мин}}/RT$, а $b_{\text{макс}} = P_{\text{макс}}/RT$. Это вполне соответствует реальной ситуации — даже при желании невозможно добиться давления в реакторе, равного нулю, либо превосходящего некоторое очень большое $P_{\text{макс}}$.

Уравнения кинетики в «слабо» открытых системах будут иметь вид ³⁾

$$\begin{aligned} \dot{c}^{\Gamma} &= c/V \sum_s \gamma_s^{\Gamma} w_s(c) + v_{\text{вх}}(t) c_{\text{вх}}/V - v_{\text{вых}}(t) c^{\Gamma}/V; \\ \dot{c}^{\text{II}} &= \sum_s \gamma_s^{\text{II}} w_s(c), \end{aligned} \quad (2.146)$$

где, согласно предположению $v_{\text{вх}} \sum c_i^{\text{вх}} < \varepsilon$, $v_{\text{вых}} \sum c_i^{\Gamma} < \varepsilon$.

Пусть G — функция Ляпунова, соответствующая закрытой системе при постоянном объеме (см. § 3). Исследуем поведение на решениях (2.146):

$$\dot{G} = -S \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s} + \sum_i \frac{\partial G}{\partial c_i^{\Gamma}} (v_{\text{вх}} c_{\text{вх}i}/V - v_{\text{вых}} c_i/V). \quad (2.147)$$

Используя условие малости $v_{\text{вх}} \sum_i c_{\text{вх}i}$ и $v_{\text{вых}} \sum_i c_{\text{вых}i}$, из (2.147) получим

$$\dot{G} \leq -S \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s} + \varepsilon \sum_i \left| \frac{\partial G}{\partial c_i^{\Gamma}} \right|. \quad (2.148)$$

В каждом многограннике реакций область, заданная нера-

³⁾ Мы проводим рассмотрение для реакций на поверхности. Общий случай исследуется аналогично.

$$-S \sum_s w_s(c) \ln \frac{w_s^+(c)}{w_s^-(c)} + \varepsilon \sum_i \left| \frac{\partial G}{\partial c_i^r} \right| < 0, \quad (2.149)$$

содержит весь многогранник реакций, кроме некоторой ε -малой окрестности точки детального равновесия и, быть может, малой окрестности некоторых точек границы многогранника. Последнее обстоятельство связано с тем, что $\frac{\partial G}{\partial c_i^r} = V \ln(c_i^r/c_i^{r*})$ и стремится к ∞ при $c_i^r \rightarrow 0$. Предположим, что у системы нет граничных точек равновесия (это существенно). Тогда существуют такие $t_0 > 0$, $r > 0$, что в любом многограннике реакции, для некоторых точек которого выполняются неравенства $b_{\max} > \sum_i c_i^r > b_{\min}$, реше-

ние уравнений кинетики закрытой системы $c(t)$ с начальными условиями $c(0)$, лежащими в этом многограннике, принадлежит при $t > t_0$ области, задаваемой неравенством вида $G(c) < \delta$ и отстоящей от границы многогранника более чем на r . Это следует из того, что при отсутствии граничных точек равновесия положительная точка детального равновесия — единственно возможная ω -предельная точка для решений уравнений химической кинетики, описывающих закрытую систему. Известно (см. любой курс по дифференциальным уравнениям, например [5]), что решения дифференциальных уравнений на конечном отрезке времени непрерывно зависят от правых частей — мало изменяются при малом изменении правой части. Поэтому можно найти такое $\varepsilon_0 > 0$, что при $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$ решение уравнений (2.146), описывающих «слабо открытую систему», лежит при $t > t_0$ (а значит, и при $t = t_0$, так как выбор начала отсчета времени ничего не меняет) в области, задаваемой в соответствующем $c(t_0)$ многограннике реакции неравенством вида $G(c) < \delta'$ (δ' уже может отличаться от δ) и отстоящей от границы многогранника более чем на $r/2$ (можно взять для оценок и любое другое положительное число, меньшее r). Это можно понять следующим образом: решение уравнений для открытой системы (2.146) тем ближе (на отрезке $[0, t_0]$) к соответствующему решению уравнений для закрытой системы, чем меньше ε . Выбирая достаточно малое ε , можно добиться того, что $c(t_0)$ для открытой системы попадет в «заказанную область», задаваемую любым наперед выбранным неравенством $G(c) < \delta'$ с $\delta' > \delta$.

Можно описать такие области во всех многогранниках реакции одним неравенством. Для этого напомним (§ 3),

что мы строили $G(c)$, используя произвольную точку детального равновесия, не обязательно лежащую в рассматриваемом многограннике реакции, и показывали, что эта функция есть функция Ляпунова в любом многограннике реакции. Введем теперь еще одну функцию Ляпунова, отличающуюся от предыдущей в каждом многограннике реакции на константу, зависящую, однако, от многогранника. Зададим функцию $c^*(c)$, значение которой есть точка детального равновесия, отвечающая начальным условиям c (лежащая в том же многограннике реакции). Определим

$$\tilde{G}(c) = G(c) - G(c^*(c)). \quad (2.150)$$

Теперь $\tilde{G}(c^*) = 0$ для любой точки детального равновесия c^* , независимо от того, в каком многограннике реакции она находится. Пользуясь непрерывной зависимостью решения $c(t)$ уравнений (2.146) от правой части этих уравнений, можно указать для любого $\delta > 0$ такие $t_0 > 0$ и $\epsilon_0 > 0$, что при $t > t_0$ $0 < \epsilon < \epsilon_0$ решение $c(t)$ лежит в области, задаваемой неравенством $\tilde{G}(c) < \delta$.

Точки детального равновесия образуют поверхность во множестве положительных векторов. Множество, создаваемое неравенством $\tilde{G}(c) < \delta$, есть некоторая окрестность этой поверхности, сужающаяся к ней при $\delta \rightarrow 0$. Решение уравнений (2.146) при достаточно малых ϵ ведет себя вначале как для закрытой системы. За конечное время оно попадает в малую окрестность поверхности точек детального равновесия, оставаясь при этом близким к решению для закрытой системы. В этой окрестности движение определяется уже обменом вещества с окружением, и оно может быть при наших предположениях весьма сложным. Однако решение никогда не выйдет из этой области, если ϵ достаточно мало. Здесь мы считали, что в закрытой системе граничные точки равновесия отсутствуют. Если они есть, то, открывая систему, можно их сделать устойчивыми. Объем их области притяжения стремится к нулю при $\epsilon \rightarrow 0$. Так, и наличие граничных точек может быть причиной бифуркации при «открывании» системы.

Разберем теперь тот случай, когда система гомогенна, $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ малы и постоянны: $v_{\text{вх}} = \text{const}$, $v_{\text{вых}} = \text{const}$. Пусть $b(c)$ — сохраняющаяся в закрытой системе линейная функция концентраций. Тогда в открытой системе

$$\frac{db(c)}{dt} = v_{\text{вх}}b(c_{\text{вх}}) - v_{\text{вых}}b(c), \quad (2.151)$$

а все слагаемые, содержащие γ_s , w_s , обращаются в нуль в соответствии с законом сохранения $b(c) = \text{const}$ в закры-

той системе. Соотношение (2.151) есть дифференциальное уравнение относительно $b(c)$, решив которое, получим

$$b(c(t)) = v_{\text{вх}} b(c_{\text{вх}}) / v_{\text{вых}} + e^{-v_{\text{вых}} t} (b(c(0)) - v_{\text{вх}} b(c_{\text{вх}}) / v_{\text{вых}}). \quad (2.152)$$

При $t \rightarrow \infty$ $b(c(t)) \rightarrow v_{\text{вх}} \cdot b(c_{\text{вх}}) / v_{\text{вых}}$, и этот результат не зависит от малости $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ — требуется только их постоянство и однородность системы. Если $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ достаточно малы и $c(0)$ не является граничной точкой детального равновесия, то при $t \rightarrow \infty$ движение происходит в малой окрестности точки детального равновесия, расположенной внутри многогранника реакции, который соответствует балансным соотношениям

$$b(c) = b(c_{\text{вх}}) v_{\text{вх}} / v_{\text{вых}}. \quad (2.153)$$

Нам известно, что точка детального равновесия устойчива по линейному приближению (см. § 3). Отсюда из (2.152), (2.153) получаем: решение уравнений кинетики для однородной системы при достаточно малых $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ стремится при $t \rightarrow \infty$ к единственной стационарной точке, расположенной внутри многогранника реакции с балансными соотношениями (2.153) в малой окрестности положительной точки детального равновесия. Если в $b(c(0)) = b(c_{\text{вх}}) v_{\text{вх}} / v_{\text{вых}}$, то при малых $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ функция $c(t)$ близка к зависимости концентраций от времени для соответствующей закрытой системы. Точнее, если $v_{\text{вх}} \rightarrow 0$, $v_{\text{вых}} \rightarrow 0$, $v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}$, $c(0)$, $c_{\text{вх}} = \text{const}$, $c(0)$ не является граничной точкой детального равновесия, то $\max \|c(t) - c_3(t)\| \rightarrow 0$, где $c_3(t)$ — решение уравнений кинетики для закрытой системы, $c_3(0) = c(0)$, $\| \cdot \|$ — евклидова норма в пространстве концентраций.

4.3. Стабилизация при большой скорости потока

Для однородных (полностью проточных) открытых систем стационарная точка становится единственной и устойчивой и при очень большой постоянной скорости потока [49]. В этом случае концентрации компонент в газовой фазе быстро становятся почти постоянными, а их отношения — близкими к отношению концентраций во входящей смеси. Этот факт не зависит от конкретного вида функций $w(c)$. Для его доказательства рассмотрим систему (2.140) в балансном многограннике D_0 . Так как $v_{\text{вх}}$ очень велико, то неравенство (2.142) выполняется автоматически, и можно записать:

$$\dot{c} = F(c) + v_{\text{вх}}(c_{\text{вх}} - c)/V, \quad (2.154)$$

где $F(c)$ не зависит от $v_{\text{вх}}$:

$$F(c) = \sum_{\sigma} w_{\sigma} \left(\gamma_{\sigma} - \frac{RT}{P} \left(\sum_i \gamma_{\sigma i} \right) c \right).$$

Так как D_0 — выпуклое ограниченное ω -инвариантное множество, в нем существует хотя бы одна стационарная точка системы (2.154). Заметим, что если, начиная с некоторого $v_{\text{вх}}$, для любых двух различных и лежащих в D_0 решений (2.154) $c^1(t)$, $c^2(t)$ функция $\|c^1(t) - c^2(t)\|$ — монотонно убывающая до нуля, то стационарное состояние единственно и любое лежащее в D_0 решение стремится к этому стационарному состоянию при $t \rightarrow \infty$. Расстояние до этой точки и будет глобальной функцией Ляпунова для (2.154) в D_0 . Исследуем, при каких значениях $v_{\text{вх}}$ функция $\|c^1(t) - c^2(t)\|$ монотонно убывает. Запишем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \|c^1(t) - c^2(t)\|^2 &= (c^1(t) - c^2(t), F(c^1) - F(c^2)) - \\ &- \|c_1(t) - c_2(t)\|^2 v_{\text{вх}}/V < 0. \end{aligned} \quad (2.155)$$

Здесь $(,)$ — обычное скалярное произведение — сумма координатных произведений: $(x, y) = \sum x_i y_i$. $\| \cdot \|^2 = (,)$.

Поскольку неравенство (2.155) должно выполняться для сколь угодно близких c^1, c^2 , получаем

$$(\Delta c, F'_c \Delta c) - (\Delta c, \Delta c) v_{\text{вх}}/V < 0, \quad (2.156)$$

где Δc — любой ненулевой вектор, удовлетворяющий условию $\sum_i \Delta c_i = 0$, так как векторам концентраций c^1, c^2 должно соответствовать одно давление (они лежат в одном D_0); $F'_c = \left[\frac{\partial F_i}{\partial c_j} \right]$ — матрица частных производных в точке c .

Ввиду выпуклости D_0 (здесь он просто симплекс) локальное условие (2.156) является и достаточным для справедливости (2.155). Неравенство (2.156) выполняется, если наибольшее собственное число λ_{max} матрицы $\frac{1}{2}(F'_c + F'^{\text{T}}_c)$ меньше $v_{\text{вх}}/V$ при любом c из D_0 :

$$\lambda_{\text{max}} \left[\frac{1}{2} (F'_c + F'^{\text{T}}_c) \right] < v_{\text{вх}}/V \text{ для любого } c \in D_0. \quad (2.157)$$

Точной формулы для верхней грани таких λ_{max} в D_0 указать невозможно, поэтому для каждой кинетической модели лучше искать $v_{\text{вх}}$ отдельно, используя для проверки устойчиво-

сти матрицы

$$\frac{1}{2} (F'_c + F'^{\top}_c) - (v_{\text{вх}}/V) \cdot 1,$$

скажем, неравенства Рауса — Гурвица.

Можно дать и более простые оценки $v_{\text{вх}}$, при которых выполняется неравенство (2.157) и в D_0 есть единственная и устойчивая в целом стационарная точка. Для этого воспользуемся теоремой Гирша [50, с. 185]:

$$|\lambda_{\text{max}}| < \frac{1}{2} n \max_{i,j} \left| \frac{\partial F_i}{\partial c_j} + \frac{\partial F_j}{\partial c_i} \right| \quad (1 \leq i, j \leq n)$$

(напомним, что n — число веществ).

Отсюда следует, что достаточным условием справедливости (2.157) является

$$v_{\text{вх}} > (V/2) \cdot n \max_{i,j,c} \left| \frac{\partial F_i}{\partial c_j} + \frac{\partial F_j}{\partial c_i} \right| \quad (1 \leq i, j \leq n, c \in D_0).$$

Можно использовать и другие оценки собственных чисел (см. [50, с. 185—222]).

Таким образом, если скорость потока в полностью проточной (гомогенной) системе больше некоторой, то в балансном многограннике существует единственная стационарная точка, которая устойчива в целом — каждое лежащее в D_0 решение уравнений кинетики (2.154) стремится к ней при $t \rightarrow \infty$. Заметим, что критическое значение скорости потока, при которой достигается этот эффект, может зависеть от выбора балансного многогранника (давления газа).

Для гетерогенных систем аналогичное утверждение, вообще говоря, неверно. Действительно, значения концентраций газа быстро становятся близкими к некоторым величинам, определяемым балансными соотношениями и отношениями концентраций во входящем потоке газа. Однако в малой окрестности около этого значения возможно любое динамическое поведение — множественность стационарных состояний, автоколебания и т. п. Состояние же поверхности может изменяться весьма сложным образом. Образно говоря, нетривиальность динамики гетерогенной системы нельзя «подавить» (большим потоком).

§ 5. КВАЗИСТАЦИОНАРНОСТЬ

Гипотеза квазистационарности, введенная в практику более 60 лет тому назад (1913), до сих пор остается излюбленным приемом в работе с уравнениями химической

кинетики. Коротко (и не вполне строго) ее наиболее употребительный вариант можно сформулировать так: концентрации одних (обычно промежуточных) соединений в ходе реакции являются функциями концентраций других (обычно наблюдаемых) веществ, «подстраиваясь» к их значениям так, как если бы те были стационарными.

Обычно эту гипотезу связывают с именами М. Боденштейна и Н. Н. Семенова. Последний ввел понятие частичной квазистационарности, осуществляющейся не по всем промежуточным веществам. Е. Христиансен излагает историю вопроса так: «...первым, кто применил эту теорию, были С. Чепмен, а полгода спустя о ней упоминает Боденштейн в своей статье, посвященной реакции водорода с хлором. Он с такой энергией проводил свои взгляды, что теорию не без оснований связывают с его именем» [76].

В 1940 г. Д. А. Франк-Камеицкий предпринял попытку сформулировать математические условия применимости этого метода [51]. В строгой постановке вопрос о математическом статусе гипотезы квазистационарности был сформулирован Саясовым и Васильевой [52] на основе теории сингулярно возмущенных дифференциальных уравнений.

Обоснование гипотезы квазистационарности строится на наличии в исходной системе дифференциальных уравнений малого параметра ε , который стоит перед некоторыми производными. Такую систему будем записывать в виде

$$\dot{x} = f(x, y); \quad \varepsilon \dot{y} = g(x, y). \quad (2.158)$$

Иногда, чтобы привести исследуемую систему к такому виду, требуется перейти к новым (обычно безразмерным) переменным либо изменить масштаб времени. Так, например, если исходная система имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \varepsilon f(x, y); \quad \frac{dy}{dt} = g(x, y),$$

то, полагая $\tau = \varepsilon t$, получаем $\frac{dx}{d\tau} = \varepsilon \frac{dx}{d\tau}$, $\frac{dy}{d\tau} = \varepsilon \frac{dy}{d\tau}$ и $\frac{dx}{d\tau} = f(x, y)$; $\varepsilon \frac{dy}{d\tau} = g(x, y)$.

При каждом фиксированном x можно исследовать систему быстрых движений

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{1}{\varepsilon} g(x, y), \quad (2.159)$$

в которых x играет роль параметра. Если решение (2.159) стремится при $t \rightarrow \infty$ к стационарному состоянию $y_{cr}(x)$, то ясно, что, уменьшая $\varepsilon > 0$, можно добиться того, чтобы решение (2.159) приходило в любую данную малую окрест-

ность $y_{ст}(x)$ за любой наперед заданный промежуток времени $T > 0$. Конечно, значение ε , при котором это достигается, в общем случае зависит от начальных условий и параметра x . Если удастся получить оценку такого ε , справедливую для некоторой области X и начальных значений y , то можно утверждать, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ решение системы (2.158) стремится, начиная со сколь угодно малого $t_0 > 0$, к решению вырожденной системы

$$\dot{x} = f(x, y_{ст}(x)); \quad g(x, y) = 0, \quad y = y_{ст}(x). \quad (2.160)$$

Это имеет место, естественно, до тех пор, пока решение остается в области x и y , для которой получены указанные оценки ε .

Точные условия, при которых решения полной системы (2.158) стремятся (при $\varepsilon > 0$) к решению вырожденной (2.160), даются теоремой Тихонова [53]. Пусть $y = y_{ст}(x)$ — непрерывное и непрерывно дифференцируемое решение уравнений $g(x, y) = 0$ в некоторой области $x \in X$ и $y_{ст}(x)$ является асимптотически устойчивым в целом стационарным решением системы «быстрых движений» (2.159): $y(t) \rightarrow y_{ст}(x)$ при $t \rightarrow \infty$. Тогда если решение $x = x(t)$ вырожденной системы (2.160) остается в области X при $0 \leq t \leq T$, то для любого $t_0 > 0$ решение полной системы (2.158) ($x(t)$, $y(t)$) стремится к решению вырожденной системы (2.160) ($x(t)$, $y_{ст}(x(t))$) при $\varepsilon \rightarrow 0$ равномерно на отрезке $[t_0, T]$, причем функции $x(t)$ для полной и вырожденной системы стремятся друг к другу равномерно на всем отрезке $[0, T]$.

Отметим одну типичную неточность, встречающуюся в изложении гипотезы квазистационарности для химических систем. Принимают, что скорость изменения количества промежуточных частиц (быстрая подсистема) стремится к 0 или даже равна 0. Однако это не так — нетрудно получить выражение для \dot{y} , дифференцируя соотношение $g(x, y) = 0$ и пользуясь теоремой о неявных функциях, имеем

$$\frac{dg(x, y)}{dt} = \frac{\partial g}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial g}{\partial y} \dot{y} = 0,$$

где $\partial g / \partial x$ и $\partial g / \partial y$ — в общем случае матрицы частных производных $\partial g / \partial x_i$, $\partial g / \partial y_k$. Предполагаем, что все линейные законы сохранения из (2.158) уже исключены и матрица $\partial g / \partial y$ обратима. Тогда $\dot{y} = - \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)^{-1} \frac{\partial g}{\partial x} \dot{x}$ и не зависит от ε (если ε не входит в правые части). Таким образом, для решения вырожденной системы \dot{y} оказывается такого же порядка, что и \dot{x} (обычно не зависит от ε).

Источником этой ошибки есть, в частности, непонимание того, что для решения вырожденной системы формула $\dot{y} = \frac{1}{\varepsilon} \mathcal{L}^{-1} \mathcal{L} \dot{y}$ неприменима. Ведь квазистационарность — всего лишь приближение. Для $x(t)$ и $y(t)$ ошибки при обоснованном использовании приближения имеют порядок ε , но в выражении для \dot{y} , содержащем большой параметр $1/\varepsilon$, они могут и не быть малыми. Таким образом, скорость изменения концентраций промежуточных веществ не обязательно мала по сравнению со скоростью изменения концентраций наблюдаемых веществ. Мала она может быть (а может и не быть!) по сравнению со скоростью образования и расходования промежуточных веществ, разностью которых она является.

Введение гипотезы квазистационарности мотивировали ранее тем, что концентрации промежуточных веществ малы, а следовательно, малы и скорости их изменения. Но, во-первых, скорости часто и немалы, а во-вторых, из малости концентраций, вообще говоря, не следует малость скоростей — все зависит от соотношения констант скорости. На этом примере можно убедиться, как неточный (даже ошибочный) путь может привести к правильному и полезному результату.

Специфика конкретной системы определяет причину появления малого параметра ε и его вид. Для гомогенных реакций малым параметром обычно принимают отношение констант скоростей различных реакций — одни реакции намного быстрее, чем другие. Именно для такого малого параметра В. М. Васильевым, А. И. Вольпертом и С. И. Худяевым [40] выделен класс уравнений химической кинетики, для которого применение гипотезы квазистационарности корректно. (Ими была рассмотрена закрытая система).

Для каталитических реакций обычно считают быстрыми переменными концентрации промежуточных соединений на поверхности катализатора, а медленными — концентрации реагентов из газовой фазы (в ситуации с глубоким разрежением возможна и «квазистационарность наоборот» — см. ниже). Однако в уравнениях для гетерогенно-каталитической реакции (2.134)

$$\dot{c}^r = S/V \sum_s \gamma_s^r w_s(c) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r / V - v_{\text{вых}} c^r / V;$$

$$\dot{c}^n = \sum_s \gamma_s^n w_s(c)$$

малого параметра вообще-то сразу не видно — S/V может быть и немало, скорости стадий w_s одни и те же как для

газа, так и для катализатора, а векторы Υ_s имеют компоненты со значениями 0, 1, 2 и (редко) 3. Ключом к решению вопроса может служить следующее: количество газа (моль) обычно намного больше количества промежуточных веществ (моль), поэтому, имея близкие по порядку величины скорости изменения, концентрации промежуточных веществ «быстрее» приходят к малой окрестности стационарного состояния (если оно единственно и устойчиво). Принимая, что в реакторе идеального смешения давление постоянно, а закон сохранения катализатора один, запишем:

$$\sum c_i^r = b_r = \text{const}; \quad \sum c_i^{\pi} = b_{\pi} = \text{const}$$

(более сложная ситуация — несколько законов сохранения и т. п. — рассматривается аналогично).

Обозначим:

$$N_{\text{общ}}^{\pi} = b_{\pi} \cdot S, \quad N_{\text{общ}}^r = b_r \cdot V, \quad (2.161)$$

$$\bar{c}^r = N^r / N_{\text{общ}}^r, \quad \theta = N^{\pi} / N_{\text{общ}}^{\pi}, \quad \varepsilon = N_{\text{общ}}^{\pi} / N_{\text{общ}}^r.$$

При постоянных b_{π} , b_r скорости стадий w_s есть функции от \bar{c}^r , θ и не зависят от ε :

$$w_s = k_s^+ \prod (\bar{c}_i^r b_r)^{\alpha_{si}} \prod (\theta_i b_{\pi})^{\alpha_{si}} - k_s^- \prod (\bar{c}_i^r b_r)^{\beta_{si}} \prod (\theta_i b_{\pi})^{\beta_{si}}.$$

Система (2.134) переписывается относительно \bar{c} в виде

$$\dot{\bar{c}}^r = 1/b_{\pi} \cdot \varepsilon \sum_s \gamma_s^r w_s(\bar{c}^r, \theta) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r / N_{\text{общ}}^r - v_{\text{вых}} \bar{c}^r / V, \quad (2.162)$$

$$\dot{\theta} = 1/b_{\pi} \sum_s \gamma_s^{\pi} w_s(\bar{c}^r, \theta).$$

Перейдем к новому масштабу времени $\tau = \frac{\varepsilon}{b_{\pi}} t$. Тогда

$$\frac{d\bar{c}^r}{d\tau} = \sum_s \gamma_s^r w_s(\bar{c}^r, \theta) + (1/S) v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r - (b_r/S) v_{\text{вых}} \bar{c}^r; \quad (2.163)$$

$$\varepsilon \frac{d\theta}{d\tau} = \sum_s \gamma_s^{\pi} w_s(\bar{c}, \theta).$$

Если при постоянных S , b_{π} , b_r , $\varepsilon \rightarrow 0$, а система «быстрых движений»

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \sum_s \gamma_s^{\pi} w_s(\bar{c}, \theta) \quad (2.164)$$

имеет при каждом фиксированном \bar{c}^r единственное и асимптотически устойчивое в целом стационарное состояние, то

применяема теорема Тихонова, и, начиная с некоторого ε , можно пользоваться приближением квазистационарности.

Вообще говоря, можно стремиться ε к нулю различными способами, не полагая при этом S , b_n , b_r постоянными. При этом возникает много различных асимптотик. Различия вызваны тем, что w при данных θ , c^r зависит от b_n и b_r , а в уравнения «медленных движений» (первая часть (2.163)) входят параметры $1/S$ и b_r/S . Так, например, можно при фиксированных b_r , S , V устремлять к нулю b_n : $b_n \rightarrow 0$. Тогда скорости элементарных реакций, линейных по промежуточным веществам, будут иметь порядок малости ε , если же в реакции принимают участие в качестве исходных реагентов k промежуточных веществ, то порядок малости $w - \varepsilon^k$. Пусть k_{\min} — наименьший порядок по промежуточным веществам, встречающийся в элементарных реакциях рассматриваемого механизма. Тогда, переходя к новому масштабу времени, можно при $\varepsilon \rightarrow 0$ (на конечных отрезках времени) пренебрегать реакциями, имеющими порядок по промежуточным веществам, больший k_{\min} , а приближение квазистационарности применимо, если $v_{\text{вх}} = 0$ и y «быстрой» подсистемы (2.164), в которой учитываются только элементарные реакции, имеющие по промежуточным веществам порядок k_{\min} , есть для любых c^r единственное и асимптотически устойчивое в целом стационарное состояние. Эти асимптотики отвечают случаю «бесконечно разбавленного» или «сильно загрязненного» катализатора (число активных центров на единице поверхности стремится к нулю) и рассматривались детально в работе [54]. Вообще говоря, в этом случае при $\varepsilon \rightarrow 0$ реакция «исчезает» — все $w_s(c) \rightarrow 0$, а изменение c^r определяется потоком вещества.

Рассмотрим два способа стремления $\varepsilon \rightarrow 0$, при которых реакция «не исчезает». Это увеличение $V(b_n, b_r, S$ постоянны, $N_{\text{общ}}^r \gg N_{\text{общ}}^n$) и увеличение $b_r(V, S, b_n$ постоянны). Первый случай уже рассмотрен — с увеличением V ($N_{\text{общ}}^r \gg N_{\text{общ}}^n$) меняется только коэффициент в (2.163) при $d\theta/d\tau$, а правые части остаются неизменными. Для рассмотрения второго случая $b_r \rightarrow \infty$ (увеличивается давление газа) воспользуемся формулой (2.136), связывающей $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \cdot \frac{b_{r \text{ вх}}}{b_r} + (S/b_r) \sum_s w_s \sum_i \gamma_{s,i}^r,$$

где обозначено $b_{r \text{ вх}} = b_r(c_{\text{вх}}^r) = \sum_i c_{\text{вх},i}^r$.

Если в элементарной реакции участвуют в качестве исходных реагентов k молекул газа (как правило, $k = 0$ ли-

бо 1), то скорость реакции имеет вид $w = b_r^k \cdot w'(\bar{c}^r, \theta)$, где $w'(\bar{c}^r, \theta)$ уже не зависит в явном виде от b_r . Разбивая элементарные реакции на группы, соответствующие разным k , и обозначая скорости для k -й группы w_{ks} , получим

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}^r}{d\tau} &= \sum_{k=0} w_{0,s}(\bar{c}^r, \theta)(\gamma_{0,s}^r - V_{0,s}\bar{c}^r) + b_r \sum_{k=1} w'_{1,s}(\bar{c}^r, \theta)(\gamma_{1,s}^r - \\ &- V_{1,s}\bar{c}^r) + b_r^2 \sum_{k=2} \dots + (v_{\text{вх}}/S) b_r v_{\text{вх}} (c_{\text{вх}}^r/b_{\text{вх}}^r - \bar{c}^r) \\ \varepsilon \frac{d\theta}{d\tau} &= \sum_{k=0} w_{0,s}(\bar{c}^r, \theta) \gamma_{0,s}^{\text{II}} + b_r \sum_{k=1} w'_{1,s}(\bar{c}^r, \theta) \gamma_{1,s}^{\text{II}} + b_r^2 \sum_{k=2} \dots \end{aligned}$$

При $b_r \rightarrow \infty$ реакции, идущие с участием наибольшего числа молекул газа ($k = k_{\text{max}}$), становятся преобладающими. Выбрав новый масштаб времени $\tau' = b_r^{k_{\text{max}}} \tau$, можно переходить к приближению квазистационарности при $\varepsilon \rightarrow 0$, если «быстрая» подсистема, соответствующая случаю $k = k_{\text{max}}$,

$$\dot{\theta} = \sum_{k=k_{\text{max}}} w'_{k,s}(\bar{c}^r, \theta) \gamma_{k,s}^{\text{II}},$$

имеет при любом фиксированном \bar{c}^r единственное и устойчивое в целом стационарное состояние. Более подробный анализ с учетом возможной частичной квазистационарности можно провести аналогично случаю $b_n \rightarrow 0$ (см. [54], а также ниже разбор примера).

Если $S \rightarrow 0$ при постоянных $b_n, b_r, V (N_{\text{общ}}^r \gg N_{\text{общ}}^{\text{II}})$, то в правой части первого уравнения из (2.163) появляется большой параметр $1/S$, вообще говоря, оба набора переменных (газовые и поверхностные) становятся «быстрыми» (при $v_{\text{вх}} \neq 0$). Если обратиться к исходным уравнениям (2.134), то становится ясным, что при $S \rightarrow 0$ изменение \bar{c}^r определяется с точностью до членов порядка ε потоком вещества:

$$\dot{\bar{c}}^r = v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r / V - v_{\text{вх}} \bar{c}^r / V + 0(\varepsilon)$$

или с учетом (2.138)

$$\dot{\bar{c}}^r = v_{\text{вх}} b_{r \text{ вх}} / V (c_{\text{вх}}^r / b_{r \text{ вх}} - \bar{c}^r / b_r).$$

Можно также рассматривать случай $S \rightarrow 0, b_n, b_r, V$ постоянны, а $v_{\text{вх}}$ также стремится к нулю, причем $v_{\text{вх}}/S$ постоянно. Тогда случай $S \rightarrow 0$ не отличается от случая $V \rightarrow \infty$, рассмотренного нами в первую очередь, и можно их объеди-

нить в один — $S/V \rightarrow 0$ ($N_{\text{общ}}^r \gg N_{\text{общ}}^n$), b_r , b_n , $v_{\text{вх}}/S$ постоянны.

Возникает вопрос: какой же случай имеет большее отношение к действительности? Рассмотрим физические реализации различных способов устремления $\varepsilon \rightarrow 0$.

А) $b_n \rightarrow 0$, V , S , b_r постоянны. Это соответствует последовательности систем (при различных ε) с одинаковым объемом и площадью поверхности катализатора и при одном и том же давлении, но с различной (уменьшающейся) плотностью активных центров на поверхности катализатора. Последнее достигается при сильном отравлении или разбавлении катализатора.

Б) $b_r \rightarrow \infty$, V , S , b_n постоянны. Это соответствует повышению давления газа в системе.

В) $S/V \rightarrow 0$, b_r , b_n , $v_{\text{вх}}/S$ постоянны. Это означает, что, начиная примерно с одинаковых $N_{\text{общ}}^r$ и $N_{\text{общ}}^n$, мы увеличиваем объем газа в системе или уменьшаем площадь поверхности катализатора, изменяя соответствующим образом $v_{\text{вх}}$ ($v_{\text{вх}}/S = \text{const}$). Кажущимся препятствием к применению этой асимптотики служит то, что S/V , вообще говоря, мало. Но S/V — размерная величина — ее малость зависит, например, от выбора единицы длины. Действительный смысл имеет малость $\varepsilon = N_{\text{общ}}^n/N_{\text{общ}}^r$. Если, скажем, ε уже достаточно мало, чтобы с удовлетворительной точностью применять приближение квазистационарности, то величина S/V может еще и не быть особенно малой.

Асимптотики при $\varepsilon \rightarrow 0$, соответствующие случаям А) и Б), несомненно, имеют свой смысл — при большом отравлении катализатора (А) или высоких давлениях газа (Б). Однако их использование предполагает, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ меняются соотношения скоростей различных реакций, некоторые из них практически исчезают (см. выше). Этого не происходит при асимптотике (В), которая представляется нам наиболее естественной.

Можно рассмотреть также случай $\varepsilon \rightarrow \infty$. Он симметричен рассмотренному (А, Б, В) с точностью до замены \bar{c}^r на \bar{c}^n , b_r на b_n и $N_{\text{общ}}^r$ на $N_{\text{общ}}^n$. Этот случай соответствует каталитическим реакциям, проводимым в условиях глубокого вакуума. Для этого случая может наблюдаться «квазистационарность наоборот» — быстрая «подстройка» концентраций газообразных веществ c^r под концентрации поверхностных веществ c^n .

Рассмотрим все асимптотики в простейшем примере — реакции каталитической изомеризации $A + Z \xrightarrow{1} AZ \xrightarrow{2}$

$\xrightarrow{2} BZ \xrightarrow{3} B + Z$. Для сокращения выкладок все стадии примем необратимыми:

$$\begin{aligned}\dot{c}_A &= S/V[k_1 c_A c_Z(-1 + (1/b_r)c_A) - k_3 c_{BZ}(1/b_r)c_A] + \\ &\quad + b_{r\text{вх}}v_{\text{вх}}/V(c_{A\text{вх}}/b_{r\text{вх}} - c_A/b_r); \\ \dot{c}_B &= S/V[k_3 c_{BZ}(1 - (1/b_r)c_B) + k_1 c_A c_Z(1/b_r)c_B] + \\ &\quad + v_{\text{вх}}b_{r\text{вх}}/V(c_{B\text{вх}}/b_{r\text{вх}} - c_B/b_r); \\ \dot{c}_Z &= -k_1 c_A c_Z + k_3 c_{BZ}; \\ \dot{c}_{AZ} &= k_1 c_A c_Z - k_2 c_{AZ}; \quad \dot{c}_{BZ} = k_2 c_{AZ} - k_3 c_{BZ};\end{aligned}$$

здесь $b_r = c_A + c_B = \text{const}$, $b_{\pi} = c_Z + c_{AZ} + c_{BZ} = \text{const}$.

Используя законы сохранения и переходя к переменным \bar{c} , θ , запишем:

$$\begin{aligned}\dot{\bar{c}}_A &= \frac{1}{b_r} \frac{S}{V} [k_1 b_r b_{\pi} \bar{c}_A \theta_Z (-1 + \bar{c}_A) - k_3 b_{\pi} \theta_{BZ} \bar{c}_A] + \\ &\quad + (v_{\text{вх}}/V) b_{r\text{вх}} (\bar{c}_{A\text{вх}} - \bar{c}_A)/b_r; \\ \dot{\theta}_Z &= -k_1 b_r \bar{c}_A \theta_Z + k_3 \theta_{BZ}; \quad \dot{\theta}_{BZ} = k_2 (1 - \theta_Z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ}; \\ \dot{c}_B &= 1 - \dot{\bar{c}}_A; \quad \dot{\theta}_{AZ} = 1 - \dot{\theta}_Z - \dot{\theta}_{BZ},\end{aligned}$$

где обозначено $\bar{c}_{A\text{вх}} = c_{A\text{вх}}/b_{r\text{вх}}$.

Рассмотрим случай А) — $b_{\pi} \rightarrow 0$, b_r , S , $V = \text{const}$, $v_{\text{вх}} > 0$.

Тогда $\bar{c}_A(t) = \bar{c}_{A\text{вх}} + (\bar{c}_A(0) - \bar{c}_{A\text{вх}}) \exp\left(-\frac{v_{\text{вх}}}{V} \frac{b_{r\text{вх}}}{b_r} t\right) + 0(\varepsilon)$,

степени покрытия θ_Z , θ_{BZ} находятся с точностью до $0(\varepsilon)$ из линейных уравнений с переменными коэффициентами

$$\begin{aligned}\dot{\theta}_Z &= -k_1 b_r \left[\bar{c}_{A\text{вх}} + (\bar{c}_A(0) - \bar{c}_{A\text{вх}}) \exp\left(-\frac{v_{\text{вх}}}{V} \frac{b_{r\text{вх}}}{b_r} t\right) \right] \theta_Z + \\ &\quad + k_3 \theta_{BZ} + 0(\varepsilon); \\ \dot{\theta}_{BZ} &= k_2 - k_2 \theta_Z - (k_2 + k_3) \theta_{BZ} + 0(\varepsilon).\end{aligned}$$

Константы скорости и b_r , а также $c_{A\text{вх}}$ и $v_{\text{вх}}$, предполагаются ненулевыми, поэтому матрица

$$\begin{pmatrix} -k_1 b_r c_{A\text{вх}} & k_3 \\ -k_2 & -(k_2 + k_3) \end{pmatrix}$$

невырождена.

Как видим, асимптотика при $b_{\pi} \rightarrow 0$ весьма проста, но никакой квазистационарности нет. Как указывалось, для

реактора идеального смешения довольно часто $\bar{c}_A(0) = c_{A \text{ вх}}$, тогда и $\bar{c}_A(t) = \bar{c}_{A \text{ вх}} + 0(\varepsilon)$.

Если предполагать $v_{\text{вх}} = 0$ (система закрыта), то мы приходим к случаю, рассмотренному ранее. Заметим, что тогда асимптотика, приведенная здесь, неприменима, поскольку линейная часть в уравнении для \bar{c}_A становится вырожденной и основную роль начинают играть члены порядка $0(\varepsilon)$. Для этого случая ($v_{\text{вх}} = 0$) в системе квазистационарность возможна. Если предполагать, что при $b_{\text{п}} \rightarrow 0$, $v_{\text{вх}}/b_{\text{п}} = \text{const}$, то можно перейти к новому масштабу времени $\tau = b_{\text{п}} \cdot t$ и получить

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_A}{d\tau} &= \frac{1}{b_{\text{п}}} \frac{S}{V} [k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A c_{\text{Z}} (-1 + \bar{c}_A) - k_3 \theta_{\text{ВЗ}} \bar{c}_A] + \\ &+ \frac{v_{\text{вх}}}{b_{\text{п}} V} \frac{b_{\text{г вх}}}{b_{\text{г}}} (\bar{c}_{A \text{ вх}} - \bar{c}_A); \\ b_{\text{п}} \frac{d\theta_{\text{Z}}}{d\tau} &= k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A \theta_{\text{Z}} + k_3 \theta_{\text{ВЗ}}; \\ b_{\text{п}} \frac{d\theta_{\text{ВЗ}}}{d\tau} &= k_2 - k_2 \theta_{\text{Z}} - (k_2 + k_3) \cdot \theta_{\text{ВЗ}}. \end{aligned}$$

Так как, согласно предположению, $v_{\text{вх}}/b_{\text{п}} = \text{const}$ при $b_{\text{п}} \rightarrow 0$, правая часть первого уравнения не зависит от ε . Система «быстрых движений» при любом $\bar{c}_A \geq 0$ имеет единственное асимптотически устойчивое в целом стационарное состояние

$$\begin{aligned} \theta_{\text{Z}} &= k_2 k_3 / (k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A); \\ \theta_{\text{ВЗ}} &= k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A k_2 / (k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A). \end{aligned}$$

Поэтому, начиная с достаточно малых $b_{\text{п}}$, применимо приближение квазистационарности после некоторого отрезка времени («пограничного слоя»):

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_A}{d\tau} &= - (S/V) \cdot k_1 k_2 k_3 \bar{c}_A / (k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A) + \\ &+ [v_{\text{вх}} / (b_{\text{п}} V)] (b_{\text{г вх}} / b_{\text{г}}) (\bar{c}_{A \text{ вх}} - c_A). \end{aligned} \quad (2.165)$$

Поскольку все реакции имеют один порядок (первый) по промежуточным веществам, полученное уравнение (2.165) по виду (с точностью до масштабного множителя) совпадает с тем, которое будет получено ниже в случае, соответствующем асимптотике В) ($S/V \rightarrow 0$).

Рассмотрим теперь один вариант квазистационарности «наоборот»: $b_{\text{п}} \rightarrow \infty$, S , V , $b_{\text{г}}$, $v_{\text{вх}}$ постоянны. В этом случае

«быстрая» подсистема имеет вид

$$\frac{1}{b_{\Pi}} \dot{\bar{c}}_A = \frac{1}{b_{\Gamma}} (S/V) [k_1 b_{\Gamma} \theta_Z \bar{c}_A^2 - (k_1 b_{\Gamma} \theta_Z + k_3 \theta_{BZ}) \bar{c}_A] + \\ + \frac{v_{\text{вх}}}{b_{\Pi} V} \cdot \frac{b_{\Gamma \text{ вх}}}{b_{\Gamma}} (\bar{c}_{A \text{ вх}} - \bar{c}_A).$$

При достаточно больших b_{Π} у нее существует единственное и асимптотически устойчивое в целом стационарное решение на отрезке $0 \leq \bar{c}_A \leq 1$ вблизи нуля. При $b_{\Pi} \rightarrow \infty$ это решение стремится к нулю как $1/b_{\Pi}$. Поэтому с точностью до членов порядка $1/b_{\Pi}$ после прохождения пограничного слоя получаем $\bar{c}_A = 0(\varepsilon)$, $\theta_Z = 0(\varepsilon) + k_3 \theta_{BZ}$, $\theta_{BZ} = k_2(1 - \theta_Z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ} + 0(\varepsilon)$. При $t \rightarrow \infty$ $\theta_Z \rightarrow 1 + 0(\varepsilon)$, $\theta_{BZ} \rightarrow 0(\varepsilon)$, $\theta_{AZ} \rightarrow 0(\varepsilon)$.

Таким образом, поверхность здесь практически пуста. Рассмотрим асимптотику при больших ($b_{\Gamma} \rightarrow \infty$) и малых ($b_{\Gamma} \rightarrow 0$) давлениях. Если $b_{\Gamma} \rightarrow \infty$, то в уравнении для \bar{c}_A появляется малый параметр $1/b_{\Gamma}$, однако не во всех слагаемых, а в уравнении для θ_Z появляется справа большой параметр b_{Γ} . Запишем:

$$\dot{\bar{c}}_A = (S/V) k_1 b_{\Pi} \bar{c}_A \theta_Z (-1 + \bar{c}_A) + (1/b_{\Gamma}) [-k_3 b_{\Pi} \theta_{BZ} \bar{c}_A + \\ + (v_{\text{вх}}/V) b_{\Gamma \text{ вх}} (\bar{c}_{A \text{ вх}} - \bar{c}_A),$$

$(1/b_{\Gamma}) \dot{\theta}_Z = -k_1 \bar{c}_A \theta_Z + (1/b_{\Gamma}) k_3 \theta_{BZ}$, $\dot{\theta}_{BZ} = k_2(1 - \theta_Z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ}$. Как видно, здесь быстрой переменной следует считать одно θ_Z . При любых θ_{BZ} и $\bar{c}_A \neq 0$ уравнение для θ_Z имеет единственное и асимптотически устойчивое в целом стационарное решение $\theta_Z = (1/b_{\Gamma})(k_3 \theta_{BZ} / (k_1 \bar{c}_A))$. Уравнения квазистационарности имеют вид $\theta_Z = 0(\varepsilon)$, $\dot{\bar{c}}_A = 0(\varepsilon)$, $\dot{\theta}_{BZ} = 0(\varepsilon) + k_2 - (k_2 + k_3) \bar{c}_{BZ}$. Их физический смысл состоит в следующем: при большом давлении газа свободных мест почти нет, они быстро занимаются адсорбирующимися молекулами А; \bar{c}_A мало, так как газа по сравнению с катализатором очень много, а скорость адсорбции мала — мало θ_Z .

Если $b_{\Gamma} \rightarrow 0$ (малые давления), то можно записать:

$$b_{\Gamma} \dot{\bar{c}}_A = b_{\Gamma} (S/V) k_1 b_{\Pi} \bar{c}_A \theta_Z (\bar{c}_A - 1) - (S/V) k_3 b_{\Pi} \theta_{BZ} \bar{c}_A + \\ + (v_{\text{вх}}/V) b_{\Gamma \text{ вх}} (\bar{c}_{A \text{ вх}} - \bar{c}_A); \\ \dot{\theta}_Z = -b_{\Gamma} k_1 \bar{c}_A \theta_Z + k_3 \theta_{BZ}; \\ \dot{\theta}_{BZ} = k_2(1 - \theta_Z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ}.$$

Роль быстрой переменной здесь играет \bar{c}_A . При фиксирован-

ных θ_z , θ_{BZ} необходимо исследовать систему быстрых движений. Она имеет стационарные состояния

$$\bar{c}_{A1,2} = 1/2 + (k_3/(2b_r k_1))(\theta_{BZ}/\theta_z) + v_{Bx}/(2S)(b_{rBx}/b_r)(1/(k_1 b_{r\pi} \theta_z)) \pm \left(\frac{1}{4} \left(1 + \frac{k_3}{b_r k_1} \cdot \frac{\theta_{BZ}}{\theta_z} + \frac{v_{Bx}}{S} \cdot \frac{b_{rBx}}{b_r} \cdot \frac{1}{k_1 b_{r\pi}} \cdot \theta_z \right)^2 - \frac{v_{Bx}}{S} \cdot \frac{b_{rBx}}{b_r} \cdot \frac{\bar{c}_{ABx}}{k_1 b_{r\pi} \theta_z} \right)^{1/2}.$$

Корень \bar{c}_{A1} , соответствующий знаку $-$, всегда лежит на отрезке $[0, 1]$, а корень \bar{c}_{A2} всегда больше 1, поэтому на отрезке $[0, 1]$ существует единственное стационарное состояние быстрой подсистемы. Так как отрезок $[0, 1]$ ω -инвариантен (если в начальный момент $0 \leq \bar{c}_A \leq 1$, то и в последующем это неравенство справедливо), это стационарное состояние устойчиво, и можно применять теорему Тихонова. Решение уравнений квазистационарности имеет вид

$$\bar{c}_A = c_{ABx}(v_{Bx} b_{rBx}/(k_3 \theta_{BZ} b_{r\pi} S + v_{Bx} b_{rBx})) + 0(b_r),$$

а θ_z и θ_{BZ} можно найти из уравнений $\dot{\theta}_z = 0(b_r) + k_3 \theta_{BZ}$; $\dot{\theta}_{BZ} = k_2(1 - \theta_z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ}$. Эти уравнения линейны и могут быть легко проинтегрированы. Их характеристические числа $\lambda_1 = -k_2$, $\lambda_2 = -k_3$; соответствующие собственные векторы

$$\begin{pmatrix} +k_3 \\ +k_2 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Поэтому общее решение есть

$$\begin{pmatrix} \theta_z \\ \theta_{BZ} \end{pmatrix} = 0(b_r) + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_1 \begin{pmatrix} k_3 \\ k_2 \end{pmatrix} e^{-k_2 t} + c_2 \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{-k_3 t},$$

где $c_{1,2}$ — произвольные постоянные.

Рассмотрим, наконец, случай $S/V \rightarrow 0$, $b_{r\pi}$, b_r , v_{Bx}/S постоянны. При этом переходим к новому масштабу времени $\tau = (S/V)t$ и получаем

$$\begin{aligned} d\bar{c}_A/d\tau &= k_1 b_r \bar{c}_A \theta_z (-1 + \bar{c}_A) - k_3 \theta_{BZ} \bar{c}_A + v_{Bx}/S (b_{rBx}/b_r) (\bar{c}_{ABx} - \bar{c}_A); \\ \varepsilon(d\theta_z/d\tau) &= -k_1 b_r \bar{c}_A \theta_z + k_3 \theta_{BZ}; \\ \varepsilon(d\theta_{BZ}/d\tau) &= k_2(1 - \theta_z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ}. \end{aligned}$$

Уравнения «быстрых движений» линейны и имеют единственное стационарное решение $\theta_z = k_2 k_3 / (k_1 b_r \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_r \bar{c}_A)$; $\theta_{BZ} = k_1 b_r \bar{c}_A k_2 / (k_1 b_r \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_r \bar{c}_A)$, которое устойчиво.

Теорема Тихонова при $\varepsilon = S/V \rightarrow 0$ применима, и поэтому, начиная с достаточно малых ε , можно пользоваться приближением квазистационарности.

Очень важно то обстоятельство, что приближение квазистационарности — асимптотика решения исходной системы при $\varepsilon \rightarrow 0$, а применяется оно при конечных ε . Вопрос о том, начиная с какого ε можно использовать это приближение с заранее заданной точностью, является довольно трудным в каждом конкретном случае.

Недавно Фарроу и Эдельсон опубликовали работу с интригующим названием «Квазистационарность — реальность или фикция?» [55]. В ней приводятся данные расчета нестационарного поведения сложной химической реакции, состоящей из 81 стадии. Реакционная смесь состоит из 50 веществ. Численный анализ показал большое разнообразие нестационарных характеристик сложной реакции. Это разнообразие не укладывается в узкие рамки гипотезы квазистационарности. Тем не менее выделяются области параметров и временные интервалы, в которых эта гипотеза подтверждается численным экспериментом.

Можно строить решение исходной системы в виде ряда по степеням ε [53]. При этом нулевым приближением является решение вырожденной системы. Однако такой подход применяется редко: за повышение точности приходится платить значительным усложнением выкладок.

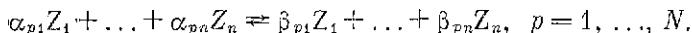
Суммируя сказанное, отметим, что в уравнениях, описывающих нестационарное поведение гетерогенно-каталитической реакции, обычно присутствует малый параметр $\varepsilon = N_{\text{общ}}^{\text{II}}/N_{\text{общ}}^{\text{I}}$, где $N_{\text{общ}}^{\text{II}} = b_{\text{II}}S$ — число активных центров (моль) в системе, а $N_{\text{общ}}^{\text{I}} = b_{\text{I}}V$ — количество газа (моль). Наиболее важна асимптотика решений уравнений кинетики при $N_{\text{общ}}^{\text{II}}/N_{\text{общ}}^{\text{I}} \rightarrow 0$, b_{I} , b_{II} , $v_{\text{ак}}/S = \text{const}$. Здесь мы имеем дело с параметром (S/V) , которым легко управлять в эксперименте. Иная ситуация в большей части рассматривавшихся нами асимптотик. Параметрами, относительно которых рассматривается асимптотика, управлять трудно. Нельзя, например, даже в принципе обеспечить в эксперименте неограниченное увеличение (или уменьшение) такого параметра, как плотность активных центров b_{II} . Более того, нельзя значимо изменить этот параметр, не меняя радикально физико-химические свойства катализатора. О квазистационарности можно говорить тогда, когда эти параметры попадают в определенную область, что не зависит от экспериментатора.

Для ответа на вопрос, может ли наблюдаться в нашей

кинетической модели квазистационарность при $\varepsilon \rightarrow 0$, надо прежде всего исследовать подсистему быстрых движений («быструю подсистему»), выяснить, имеет ли она единственное и устойчивое стационарное решение.

§ 6. ЕДИНСТВЕННОСТЬ, МНОЖЕСТВЕННОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Для гетерогенных каталитических реакций «быстрая подсистема», как правило, должна соответствовать превращениям поверхностных веществ. Пусть их список Z_1, \dots, \dots, Z_n . Механизм поверхностных превращений имеет вид



Этот механизм получается, если в полном механизме вычеркнуть вещества, находящиеся в газовой фазе.

В предположении закона действующих поверхностей

$$w_p(\mathbf{z}) = w_p^+(\mathbf{z}) - w_p^-(\mathbf{z}) = k_p^+ \prod_{i=1}^n z_i^{\alpha_i} - k_p^- \prod_{i=1}^n z_i^{\beta_i}.$$

Здесь все концентрации газообразных веществ приняты постоянными и включены как сомножители в константы скоростей k_p^\pm .

Кинетические уравнения имеют вид

$$\dot{\mathbf{z}} = \sum_{p=1}^N \gamma_p w_p(\mathbf{z}), \quad (2.166)$$

где вектор γ_p имеет координаты $(\gamma_p)_i = \beta_{pi} - \alpha_{pi}$. Эти уравнения напоминают уравнения (2.33), (2.34), описывающие химические превращения в закрытых системах при постоянном объеме. Но есть важное отличие. Для уравнений (2.166) может и не существовать точки детального равновесия. Стационарная точка системы (2.166) вовсе не обязательно является точкой детального равновесия. Такое совпадение скорее исключение, чем правило.

Для уравнений (2.166) существует хотя бы один положительный линейный закон сохранения, соответствующий постоянству общего количества (или концентрации) катализатора в системе. В простейшем случае этот закон имеет вид $b_{\Pi} = \sum_i z_i = \text{const}$ (здесь z_i обозначает концентрацию Z_i).

Дальнейшее изложение будет в значительной степени посвящено исследованию свойств кинетических моделей по-

верхностных превращений и прежде всего анализу числа и устойчивости решений системы уравнений (2.166).

В этом анализе важно классифицировать механизмы (и соответствующие кинетические модели — здесь это системы уравнений квазистационарности) с тем, чтобы дать ответ на вопрос: какой класс механизмов обладает единственным и устойчивым решением уравнений квазистационарности, а в каком возможно появление нескольких решений, т. е. нескольких стационарных состояний.

6.1. Линейные механизмы

Простейший класс механизмов каталитических реакций — это линейные механизмы. Термин этот введен М. И. Темкиным (см. гл. 1). Линейные механизмы — это те, которые содержат только элементарные стадии вида $Z_i \rightleftharpoons Z_j$.

Таким образом, в каждой реакции участвует только одна молекула промежуточного вещества.

Теория линейных механизмов — достаточно разработанная область каталитической кинетики. Приведем ее основные результаты. Уравнения кинетики для линейного механизма согласно закону действующих поверхностей имеют вид

$$\dot{z} = Kz, \quad (2.167)$$

где K — квадратная матрица, диагональные элементы которой неположительны, а внедиагональные — неотрицательны. В силу существования линейного закона сохранения $\sum_i z_i = \text{const}$ суммы элементов каждого столбца матрицы K равны нулю. Сама матрица имеет вид $K = (k_{ij})$, где

$$k_{ij} = \begin{cases} \text{константа скорости реакций } Z_j \rightarrow Z_i, & i \neq j \\ - \sum_{l \neq i} k_{li}, & \text{если } i = j. \end{cases}$$

Динамика системы (2.167) определяется собственными числами матрицы K . Легко проверяется, что если в начальный момент времени $t=0$ все $z_i \geq 0$, то, согласно (2.167), $z_i \geq 0$ и при $t > 0$ (это частичный случай общих утверждений об ω -инвариантности орбита неотрицательных векторов, относительно уравнений химической кинетики — см., например, [24]). Поэтому для уравнений (2.167) существуют ω -инвариантные симплексы вида $z_i \geq 0$, $\sum_i z_i = \text{const} > 0$. Из существования этих симплексов нетрудно получить следующие свойства собственных чисел матрицы K :

1) действительные части собственных чисел \mathbf{K} неположительны;

2) чисто мнимых собственных чисел у \mathbf{K} нет.

Доказательство основывается на простых геометрических рассуждениях; докажем, например, 2: предположим противное, тогда в гиперплоскости $\sum z_i = \text{const}$ существует 2-мерная плоскость, на которой действие \mathbf{K} сводится к повороту вокруг неотрицательной неподвижной точки; пересечение этой плоскости с ω -инвариантным симплексом есть ω -инвариантный многогранник, который должен переходить в себя при вращении на любой угол, что невозможно.

Свойства 1, 2 вытекают также из оценок собственных чисел с помощью кругов Гершгорина [50]: любое собственное число λ матрицы \mathbf{K} лежит на комплексной плоскости в одном из кругов вида $|\lambda - k_{ii}| \leq |k_{ii}|$ или в другой форме

$$\left| \lambda + \sum_{j \neq i} k_{ji} \right| \leq \sum_{j \neq i} k_{ij}. \quad (2.168)$$

Напомним, что k_{ji} — константа скорости реакций $Z_i \rightarrow Z_j$. Всего таких кругов Гершгорина столько же, сколько и веществ. Приведенные оценки (2.168) не позволяют судить о кратности нулевого собственного числа — каждый из кругов содержит 0. Нулевое собственное число с неотрицательным собственным вектором у матрицы \mathbf{K} есть всегда. Это следует, например, из существования ω -инвариантных симплексов. В каждом таком симплексе для системы (2.167) существует неподвижная точка $z_0: \dot{z} = \mathbf{K}z_0 = 0$; z_0 есть собственный вектор, отвечающий нулевому собственному числу. Если в каждом симплексе $z_i \geq 0$, $\sum z_i = \text{const} = 0$ существует единственная неподвижная точка, то характеристическое подпространство, отвечающее нулевому собственному числу, одномерно (это чуть менее очевидно, чем кажется на первый взгляд; аккуратно обосновав это утверждение, читатель может проверить свое знание линейной алгебры). В противном случае существует дополнительный линейный закон сохранения, и каждый симплекс распадается на ω -инвариантные балансные многогранники меньшей размерности.

Выясним, при каких условиях существуют дополнительные линейные законы сохранения. Рассмотрим одну инвариантную плоскость P ; $\sum_i z_i = \text{const} > 0$. Пусть существует дополнительный линейный закон сохранения $l(z) = \text{const}$. Каждое уравнение $l(z) = c$ определяет гиперплоскость в P . При двух значениях $c = c_{1,2}$ эта гиперплоскость является опорной для ω -инвариантного симплекса в P (он определяется в P неравенствами $z_i \geq 0$). Пересечения гиперплоскостей

$l(z) = c_{1,2}$ с этим симплексом есть грани, которые мы обозначим $S_{1,2}$. В частности, $S_{1,2}$ могут состоять из одной вершины. Граням $S_{1,2}$ соответствуют наборы веществ, концентрации которых на $S_{1,2}$ могут быть нулевыми. Эти наборы различны — S_1 и S_2 не пересекаются. Грани $S_{1,2}$ инвариантны ($l(z) = c$ — закон сохранения), поэтому вещества, соответствующие S_1 (или S_2), не могут превращаться ни в какие другие, концентрации которых на S_1 (или S_2) равны нулю. Таким образом, в линейной системе дополнительные законы сохранения могут существовать только в том случае, если есть по крайней мере две группы веществ с такими свойствами: 1) в этих группах нет общих веществ; 2) вещества каждой из групп не могут превращаться ни в какие вещества, не входящие в их группу. При этом вещества внутри каждой из групп могут взаимопревращаться. Такие группы веществ можно назвать автономными. Простейший пример подобной ситуации дает схема двух параллельных реакций $A \xrightarrow{1} B, A \xrightarrow{2} C$. Две автономные группы здесь образуют вещества B и C . Дополнительный линейный закон сохранения имеет вид $B/k_1 - C/k_2 = \text{const}$. Для реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ аналогичного закона уже нет.

Наличие (или отсутствие) автономных групп веществ легко проверяется. Мы предполагаем их отсутствие. Обычно выполняется и более сильное условие, чем отсутствие двух автономных групп — условие ориентированной связности графа реакций (здесь речь идет о графах линейных механизмов: вершины — вещества, ребра — элементарные реакции).

Граф называется ориентированно связным, если от любой его вершины к любой другой можно пройти по ребрам, двигаясь по направлению стрелок.

Ориентированная связность тесно связана со слабой обратимостью (см. п. 3 этого параграфа), но не совпадает с ней.

Исследуем свойства системы (2.167) в предположении ориентированной связности. Зафиксируем некоторый ω -инвариантный симплекс $D_0: z_i \geq 0, \sum_i z_i = c > 0$. В D_0 существует единственное стационарное состояние z^0 . Вектор z^0 положителен: в силу ориентированной связности графа реакций стационарных точек на границе D_0 нет. Действительно, предположив противное (некоторые компоненты z^0 — нулевые), получим $k_{ji} = 0$ для таких i и j , что $z_i^0 \neq 0, z_j^0 = 0$. Но отсюда следует, что в графе механизма реакции нельзя, двигаясь по направлениям стрелок, пройти от тех

веществ, для которых $z_i^0 \neq 0$, к тем, для которых $z_j^0 = 0$, а это противоречит ориентированной связности (стрелки в графе механизма реакции соответствуют, естественно, элементарным реакциям с ненулевыми константами скорости).

Так же как и для закрытых систем, в D_0 существует функция, монотонно убывающая вдоль решений (2.167):

$$G_{\pi}(z, z^0) = \sum_i |z_i - z_i^0|. \quad (2.169)$$

Индекс π ставим у G_{π} , чтобы отличать ее от функции Ляпунова для закрытых систем. Строго говоря, G_{π} не является функцией Ляпунова — она не дифференцируема на гиперплоскостях, задаваемых уравнениями $z_i = z_i^0$. Поэтому вместо того, чтобы оценивать ее производную в силу системы (2.167), оценим ее убывание за конечный интервал времени τ . На самом деле, мы оценим коэффициент эргодичности [56] матрицы $\exp \tau K$:

$$G_{\pi}(z(t + \tau), z^0) \leq G_{\pi}(z(t), z^0) \left(1 - \frac{(k\tau)^m \exp - (k + q)\tau}{n \cdot m!} \right), \quad (2.170)$$

где q — максимум суммы констант скорости элементарных реакций, в которых расходится какое-либо одно вещество (максимум берется по веществам); m — максимальная величина длины кратчайшего ориентированного пути, связывающего пары веществ в графе (для каждой пары веществ A_1, A_2 выбирается кратчайший путь от A_1 к A_2 и ищется та пара, для которой этот путь самый длинный; пары A_1, A_2 и A_2, A_1 считаются различными, поскольку ищется ориентированный путь от первого члена пары ко второму); k — наименьшая ненулевая константа скорости.

Оценку (2.170) можно и даже довольно легко значительно улучшить, однако для нас важно само ее наличие. Обозначим

$$\lambda_{\tau} = 1 - \frac{(k\tau)^m \exp - (k + q)\tau}{n \cdot m!}. \quad (2.171)$$

Очевидно, что $G_{\pi}(z(t + l\tau), z^0) \leq G_{\pi}(z(t), z^0) \lambda_{\tau}^l$.

Важно, что оценка вида (2.170) имеет место и для сближения различных траекторий с различными $z(0)$, но лежащими в одном D_0 ($\sum z_i(0)$ одинакова):

$$G_{\pi}(z^1(t + \tau), z^2(t + \tau)) \leq \lambda_{\tau} G_{\pi}(z^1(t), z^2(t)). \quad (2.172)$$

Для линейных систем с переменными константами⁴⁾ скорости оценка (2.170) теряет смысл — неподвижной точки может и не существовать, однако (2.172) сохраняется — все траектории сближаются. Единственное изменение по сравнению с автономными системами состоит в том, что вместо q и k следует в (2.171) взять их верхнюю и нижнюю (соответственно) границы по времени. При этом, естественно, необходимо, чтобы выполнялось $\sup q < \infty$ и $\inf k > 0$.

Далее в гл. 3 приводится ряд новых результатов для линейных механизмов. Здесь мы лишь кратко констатируем, что система уравнений квазистационарности, соответствующая линейному механизму, является системой линейных алгебраических уравнений. Для такой системы решение единственно и, следовательно, единственно и стационарное состояние системы, в которой осуществляется реакция, идущая по линейному механизму (при данных балансах).

У линейных систем дифференциальных уравнений, имеющих ω -инвариантный ограниченный многогранник, собственное число матрицы правых частей может быть либо нулем, либо иметь отрицательную вещественную часть, т. е. после исключения линейных законов сохранения стационарная точка таких систем становится асимптотически устойчивой.

Если граф реакций ориентированно связан, то в фазовом пространстве линейной системы (балансом многограннике) существует метрика (2.169), в которой все траектории системы монотонно сближаются и расстояние между ними стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$. Это верно как для постоянных, так и для переменных коэффициентов (констант скорости), если в последнем случае потребовать, чтобы все константы скорости были ограничены сверху и положительным числом снизу ($0 < \alpha < k(t) < \beta < \infty$, $\alpha, \beta = \text{const}$).

Механизмы каких реакций являются линейными? Прежде всего реакций ферментативных [57]. Типичной схемой ферментативного катализа является линейный механизм Михаэлиса — Ментена: 1) $E + S \rightarrow ES$; 2) $ES \rightarrow P + S$, где S и P — соответственно исходный субстрат и продукт; E , ES — различные формы фермента.

6.2. Механизмы без промежуточных взаимодействий

Для гетерогенных каталитических реакций линейные механизмы достаточно распространены. Примеры таких механизмов приводятся и исследуются в [57]. Однако чаще встре-

⁴⁾ Да простит нас читатель за вынужденное употребление словосочетания «переменная константа».

чаются нелинейные механизмы, т. е. такие, которые включают реакции взаимодействия нескольких молекул одного и того же поверхностного вещества или различных поверхностных веществ. Так, распространенная стадия диссоциативной адсорбции является нелинейной.

Для нас принципиально выделение классов механизмов, обладающих при любом значении параметров единственностью стационарных состояний. Как будет показано в этом разделе, одним из таких классов является класс механизмов без стадий взаимодействия различных промежуточных веществ. Его составляют механизмы, все стадии которых имеют вид $nA \rightarrow mB$, т. е. как слева, так и справа стоит по одному веществу, а отличие от нелинейных механизмов состоит лишь в том, что стехиометрические коэффициенты могут быть больше единицы. Однако это отличие не очень существенно — оно даже не влияет на вид метрики (2.169), в которой траектории сближаются. Покажем это. Пусть единственный линейный закон сохранения имеет вид $\sum z_i = \text{const}$, граф линейного механизма, получаемого из рассматриваемого механизма без промежуточных взаимодействий заменой всех стехиометрических коэффициентов единицей, ориентированно связан (или, что равносильно, двудольный граф механизма ориентированно связан). Уравнения кинетики имеют вид

$$\dot{z}_i = - \sum_{j,i} dk_{ija} z_i^d + \sum_{j,d} dk_{jia} z_j^d, \quad (2.173)$$

где k_{ija} — константы скорости реакции $dZ_i \rightarrow dZ_j$. Матрицу Якоби для (2.173) запишем:

$$\frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_l} = - \left(\sum_{j,d} d^2 k_{ija} z_i^{d-1} \right) \delta_{il} + \sum_{d,l} d^2 k_{lida} z_i^{d-1}. \quad (2.174)$$

Заметим, что матрица (2.174) совпадает с матрицей кинетических констант для линейного механизма, у которого константа скорости реакции $A_i \rightarrow A_j$ есть $q_{ij}(z) = \sum_d d^2 k_{ija} z_i^{d-1}$.

В каждой внутренней точке z балансного многогранника набор констант q_{ij} соответствует ориентированно связанному графу механизма. Стационарных точек (и шире — положительных полутраекторий) на границе балансного многогранника нет — это противоречило бы ориентированности графа исходного механизма (читатель может доказать это в качестве упражнения). Поэтому для любого $\tau > 0$ существует такое $\delta > 0$, что для любого решения (2.173), лежащего при $t=0$ в данном балансном многограннике,

$z_i(t) > \delta$ при $t > \tau$ и всех i . Рассмотрим два решения (2.173) $z^{(1)}(t)$ и $z^{(2)}(t)$, лежащих в одном балансном многограннике D_0 .

Из того, что матрица Якоби (2.173) в каждой точке D_0 есть матрица кинетических констант для некоторого линейного механизма (экспонента которой стохастична), следует, что при $t > 0$ $G_n(z^{(1)}(t), z^{(2)}(t)) \leq G_n(z^{(1)}(0), z^{(2)}(0))$ из ориентированной связности графа исходного механизма и того, что, начиная с произвольного $\tau > 0$ (при $t > \tau$), выполняются неравенства $0 < \alpha < q_{ij}(z(t)) < \beta(z(0) \in D_0)$ с некоторыми α и β , не зависящими от $z(0)$ и определяемыми лишь τ , D_0 и набором констант исходного механизма, при этом $G_n(z^{(1)}(t), z^{(2)}(t)) \rightarrow 0$, когда $t \rightarrow \infty$.

В том случае, когда основной линейный закон сохранения имеет вид $\sum m_i z_i = \text{const}$, элементарные реакции в механизме без взаимодействия имеют вид $\frac{d}{m_i} A_i \rightarrow \frac{d}{m_j} A_j$, а соответствующие уравнения кинетики и матрица Якоби есть

$$\dot{z}_i = - \sum_{j,d} \frac{d}{m_i} k_{ijd} z_i^{\frac{d}{m_i}} + \sum_{j,d} \frac{d}{m_i} k_{jia} z_j^{\frac{d}{m_j}}; \quad (2.175)$$

$$J_{il} = \frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_l} = - \sum_{j,d} \frac{1}{m_i^2} d^2 k_{ijd} z_i^{\frac{d}{m_i}-1} \delta_{il} + \sum_d d^2 \frac{d}{m_i} \frac{d}{m_l} k_{lida} z_i^{\frac{d}{m_l}-1}.$$

Матрица J обладает следующими свойствами:

- 1) внедиагональные элементы J неотрицательны;
- 2) сумма элементов любого столбца с весами m_i равна

нулю: $\sum_i m_i \frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_i} \equiv 0$.

Так же как и в предыдущем параграфе, где рассматривался случай $m_i = 1$, получаем: 1) собственные числа J имеют неположительную действительную часть; 2) чисто мнимых собственных чисел у J нет. Кроме того, для любых двух решений $y^{(1)}$, $y^{(2)}$ уравнения $\dot{y} = J(t)y$, где матрица $J(t)$ удовлетворяет при всех t условиям 1), 2), величина

$\sum_{i=1}^n m_i |y_i^{(1)} - y_i^{(2)}|$ не возрастает. Если же выполнено (рав-

номерно по t) условие ориентированной связности: для любой пары индексов i, j ($i \neq j$) найдется такой набор индексов k_1, \dots, k_m , что $J_{ik_1}(t), J_{k_1 k_2}(t), \dots, J_{k_{m-1} k_m}(t) > \alpha > 0$ ($\alpha = \text{const}$) при всех t (заметим, что набор k_1, \dots, k_m можно

полагать и нулем, если $J_{ij}(t) > \alpha > 0$), то для любых двух решений $\mathbf{y}^{(1)}(t)$, $\mathbf{y}^{(2)}(t)$ с одинаковыми значениями закона сохранения $\sum m_i y_i^{(1)} = \sum m_i y_i^{(2)}$ расстояние $\sum_{i=1}^n m_i |y_i^{(1)}(t) - y_i^{(2)}(t)| \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$.

Из указанных свойств матрицы Якоби (2.175) аналогично случаю $m_i = 1$ вытекает, что в предположении ориентированной связности для механизма реакции без взаимодействия промежуточных веществ сдвиг по времени является сжатием фазового пространства (балансного многогранника) в метрике

$$\rho(\mathbf{z}^{(1)}, \mathbf{z}^{(2)}) = \sum_{i=1}^n m_i |z_i^{(1)} - z_i^{(2)}|. \quad (2.176)$$

Любые два решения, лежащие в одном балансном многограннике, сближаются в метрике (2.176) — $\rho(\mathbf{z}^{(1)}(t), \mathbf{z}^{(2)}(t)) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Отсюда, в частности, следует существование, единственность и асимптотическая устойчивость (в большом) стационарного состояния в балансном многограннике. Это доказано в работе А. И. Вольперта, Е. А. Гельман, А. Н. Ивановой [58], а частично и одновременно в [59—61]⁵⁾.

Рассмотрим, как устроено множество стационарных состояний системы (2.173) или (2.175) в положительном ортанте. Для линейных систем $\dot{\mathbf{z}} = \mathbf{Kz}$ оно образует либо луч (в случае единственного линейного закона сохранения), выходящий из нуля, либо конус, образующийся в пересечении линейного подпространства $\ker \mathbf{K}$ с ортантом. Для систем без взаимодействия различных промежуточных веществ множество стационарных состояний также устроено довольно просто. Рассмотрим случай одного линейного закона сохранения $c = \sum m_i z_i = \text{const}$ и исследуем, как стационарные значения $z_i^{\text{ст}}$ зависят от c . Из (2.175) получаем

$$\mathbf{J}(\mathbf{z}^{\text{ст}}) \frac{d\mathbf{z}^{\text{ст}}}{dc} = 0, \quad \sum m_i \frac{dz_i^{\text{ст}}}{dc} = 1. \quad (2.177)$$

Предположим ориентированную связность графа механизма реакции. Тогда из (2.177) следует, что

$$\frac{dz_i^{\text{ст}}}{dc} > 0. \quad (2.178)$$

⁵⁾ Заметим, что все приведенные рассуждения остаются в силе и для систем реакций вида $nA \rightarrow \sum m_i B_i$.

Таким образом, z_i^{CT} монотонно зависит от значения баланса $c = \sum m_i z_i$. Условие (2.178) можно переписать и в виде

$$\frac{dz_i^{CT}}{dz_K} > 0, \quad (2.178')$$

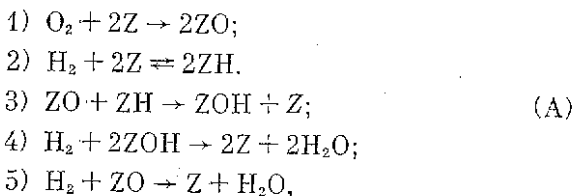
где z_K — какая-либо выделенная концентрация (степень заполнения). Отсутствие стадий взаимодействия, например, вида



является достаточным (при условии ориентированной связности), но не необходимым условием справедливости (2.178). Неравенства (2.178) могут выполняться для некоторых механизмов и при наличии стадий взаимодействия. Их можно использовать для доказательства единственности положительного стационарного состояния. Для этого, кроме (2.178), необходимо доказывать, что положительное стационарное состояние единственно хотя бы при одном значении c . Обычно это проще показать для c , близких к нулю. В некоторых случаях удается найти явные выражения для зависимостей $z_i^{CT}(z_K)$. Если эта зависимость однозначна, выполнение условий (2.178) является достаточным для единственности положительного стационарного состояния. Более того, при этом достаточно уже условие $\sum_i m_i \frac{dz}{dz_K} > 0$.

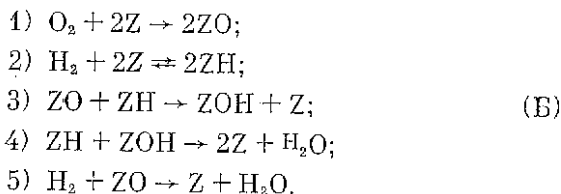
Приведем некоторые примеры.

Пример 1. Окисление водорода на платине. Эта реакция, согласно [62], в зависимости от области изменения параметров может иметь два различных механизма:



(A)

либо



(B)

Обозначив концентрации веществ Z , ZO , ZH , ZOH через z_1 , z_2 , z_3 , z_4 и считая, что концентрации веществ в газовой фазе O_2 , H_2 входят как постоянные множители в константы скоростей соответствующих реакций, запишем для механизма (А) кинетическую модель в виде системы

$$\begin{aligned} \dot{z}_2 &= 2k_1 z_1^2 - k_3 z_2 z_3 - k_5 z_2; \\ \dot{z}_3 &= 2k_2 z_1^2 - 2k_{-2} z_3^2 - k_3 z_2 z_3; \\ \dot{z}_4 &= k_3 z_2 z_3 - 2k_4 z_4^2, \end{aligned}$$

где $z_1 + z_2 + z_3 + z_4 = \text{const}$. Стационарные концентрации z_i здесь выразятся из уравнений $\dot{z}_2 = \dot{z}_3 = \dot{z}_4 = 0$:

$$z_1 = \left[\frac{z_2}{2k_1} (k_3 z_3 + k_5) \right]^{1/2}; \quad z_2 = 2k_1 k_{-2} z_3^2 / (k_3 z_3) (k_2 - k_1) + k_2 k_5;$$

$$z_4 = \left(\frac{k_3}{2k_4} z_2 z_3 \right)^{1/2}.$$

Здесь граничных стационарных состояний нет, значит, существуют лишь положительные решения, тогда должно быть $k_2 k_5 + k_3 (k_2 - k_1) z_3 > 0$. При этом условии легко показать, что dz_1/dz_3 , dz_2/dz_3 , $dz_4/dz_3 > 0$, т. е. внутреннее стационарное состояние единственно. В данном случае выполняется условие (2.178'), и кинетическая модель, несмотря на то, что механизм содержит стадию взаимодействия различных промежуточных веществ, имеет лишь одно положительное стационарное решение.

Механизму (Б) соответствует кинетическая модель:

$$\begin{aligned} \dot{z}_2 &= 2k_1 z_1^2 - k_3 z_2 z_3 - k_5 z_2; \\ \dot{z}_3 &= 2k_2 z_1^2 - 2k_{-2} z_3^2 - k_3 z_2 z_3 - k_4 z_3 z_4; \\ \dot{z}_4 &= k_3 z_2 z_3 - k_4 z_3 z_4, \end{aligned}$$

где, как и прежде, $z_1 + z_2 + z_3 + z_4 = \text{const}$. Стационарные значения переменных можно записать из уравнений $\dot{z}_2 = \dot{z}_3 = \dot{z}_4 = 0$:

$$z_1 = [ak_4 z_3^2 + k_{-2} (b + cz_3) z_3^2 / (k_2 (b + cz_3))]^{1/2};$$

$$z_2 = k_4 / k_3 (az_3^2 / (b + cz_3));$$

$$z_4 = az_3^2 / (b + cz_3),$$

где $a = 2k_1 k_{-2}$, $b = k_2 / k_3 k_4 k_5$, $c = k_2 k_4 - 2k_1 k_4$. Для существования наряду с граничным ($z_1 = z_2 = z_3 = 0$, $z_4 = \text{const}$) и по-

ложительного стационарного состояния необходимо $b^1 + cz_3 > 0$. При этом условия dz_1/dz_3 , dz_2/dz_3 , $dz_4/dz_3 > 0$. Таким образом, и механизм (Б), хотя и содержит стадию взаимодействия различных промежуточных веществ, может обладать лишь единственным внутренним стационарным состоянием.

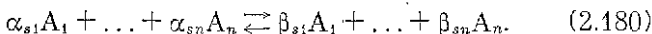
В механизмах со стадиями, в которых взаимодействуют различные промежуточные вещества ($X_i + X_j \rightarrow$), условие монотонности (2.178') может и не выполняться. (Выполнение этого условия можно считать скорее исключением, чем правилом). Простые механизмы этого вида, допускающие несколько стационарных состояний, будут подробно исследованы в нашей следующей книге.

Выделим наиболее существенный результат этого раздела: достаточным условием единственности стационарных состояний каталитических реакций является отсутствие в детальном механизме стадий взаимодействия различных промежуточных веществ. Наличие таких стадий в детальном механизме — необходимое условие множественности, стационарных значений скорости каталитической реакции. Это основное утверждение обладает очевидным дискриминирующим свойством. Если эксперимент характеризуется множественностью стационарных состояний и при интерпретации предполагается закон действующих поверхностей, то для описания такого эксперимента детальным механизмом с необходимостью должен содержать стадии взаимодействия различных промежуточных веществ.

6.3. Квазитермодинамические системы Хорна — Джексона

На примере линейных систем и систем «без промежуточных взаимодействий» видно, что положительное стационарное состояние единственно и устойчиво не только в «термодинамическом» случае (закрытые системы). Ф. Хорном и Р. Джексоном [63] выделен еще один класс уравнений химической кинетики, обладающих «квазитермодинамическими» свойствами — положительное стационарное состояние в многограннике реакции единственно, устойчиво и существует глобальная (во всем многограннике) функция Ляпунова. Этот класс содержит уравнения для закрытых систем, линейных механизмов и пересекается с классом уравнений для реакций «без промежуточных взаимодействий», но не исчерпывает его. Опишем подход Ф. Хорна — Р. Джексона.

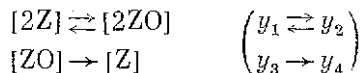
Пусть механизм реакции задан в виде



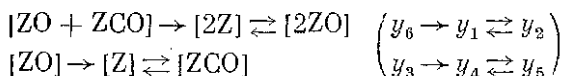
Комбинация символов A_i с неотрицательными целыми коэффициентами, стоящих справа и слева в стехиометрических уравнениях стадии, назовем комплексами. Обозначая каждый комплекс одной буквой y_i , механизм реакции можно представить в виде



для некоторых пар y_k, y_j . Можно представить список реакций (2.181) и в виде графа. Например, для реакции окисления CO на Pt по механизму Илл — Ридила (ударному) можно записать (рассматриваются только промежуточные вещества; символы, соответствующие компонентам газовой фазы, опускаются):



а для механизма Ленгмюра — Хиншельвуда (адсорбционного)



Для каждой пары комплексов y_j, y_k w_{jk} обозначает скорость реакций $y_j \rightarrow y_k$ (а w_{kj} соответственно, скорость $y_k \rightarrow y_j$, или, что то же самое, $y_j \leftarrow y_k$).

Далее вводится новая вспомогательная величина — скорость изменения «концентрации» данного комплекса. Она определяется как разность двух сумм: складываются скорости всех реакций, в которых комплекс «образуется», и из этой суммы вычитается сумма скоростей всех реакций, в которых комплекс «расходуется»:

$$g_j = \sum_k w_{kj} - \sum_k w_{jk}. \quad (2.182)$$

Мы ставим кавычки у слов «концентрация» комплекса, «образуется» и «расходуется», так как прямого физического смысла «концентрации» комплекса придать не удастся. Можно пытаться использовать аналогию понятия «комплекс» в смысле Хорна — Джексона с понятием «активированный комплекс» теории абсолютных скоростей, однако после некоторого размышления эта аналогия авторам кажется не особенно удачной. Можно, однако, осмыслить величины g_j , связав их со скоростями изменения концентра-

ций реагентов. Именно, обозначим α_{ij} коэффициент, с которым i -е вещество входит в j -й комплекс. Тогда

$$\dot{c}_i = \sum_j g_j \alpha_{ij} \quad (2.183)$$

(рассматриваем превращения только поверхностных соединений, либо реакцию при постоянном объеме; в других случаях записать аналог (2.183) также невозможно — см. § 2).

Точкой комплексного балансирования называется такой состав смеси, для которого все $g_j = 0$ — скорость «образования» каждого комплекса равна скорости его «расходования».

Первый основной результат Ф. Хорна и Р. Джексона состоит в следующем: если система подчиняется закону действия масс (или действующих поверхностей), то при наличии у нее положительной точки комплексного балансирования она проявляет «квазитермодинамическое» поведение — положительное стационарное состояние единственно, устойчиво и существует глобальная функция Ляпунова.

Ясно, что каждая точка детального равновесия ($w_{ij} = w_{jk}$) есть точка комплексного балансирования. Обратное неверно. Например, хотя любая стационарная точка линейного механизма — точка комплексного балансирования (комплексы — вещества, $Z_i = y_i$), для нее не всегда справедлив принцип детального равновесия (если система открыта).

Следующий результат состоит в указании класса механизмов, для которых всегда есть положительная точка комплексного балансирования. Для его описания рассмотрим граф превращения комплексов. Его вершины — y_i , а ребрами связаны те вершины y_i, y_k , для которых в списке стадий есть реакция $y_i \rightarrow y_k$ или $y_k \rightarrow y_i$. Направление стрелки соответствует направлению реакции; если идут обе ($y_i \rightleftharpoons y_k$), то две стрелки указывают различие направления. Граф называется связным, если от любой вершины можно прийти к любой другой, двигаясь по ребрам (ориентация ребра значения при этом не имеет — можно двигаться как в направлении ребра, так и обратно). Если граф не связен, то он распадается на несколько связных кусков (компонент). Обозначим число комплексов M , число связных компонентов графа их превращений — l , число линейно-независимых реакций (их стехиометрических векторов) — S . Первое из условий квазитермодинамического поведения по Хорну — Джексону состоит в следующем:

$$M - l = S. \quad (2.184)$$

Число комплексов минус число связных компонентов графа их превращений равно числу линейно-независимых

реакций (стехиометрических векторов). Второе условие квазитермодинамического поведения — слабая обратимость графа превращений комплексов. Этот граф называется слабо обратимым, если во всякой его связной компоненте можно пройти от любой вершины к любой другой, двигаясь по направлению стрелок. Так, схема



очевидно, не является слабо обратимой. Невозможно пройти от y_3 к $y_{1,2}$ и от y_2 к y_1 , двигаясь по направлению стрелок.

Ф. Хорном и Р. Джексоном [63], М. Файнбергом [64] и Ф. Хорном [65, 66] показано, что если схема превращений комплексов слабо обратима и (главное) выполнено условие (2.184), то в системе всегда есть точка комплексного балансирования и, следовательно, эта система проявляет «квазитермодинамическое» поведение. Условие слабой обратимости представляется менее существенным по следующей причине: для его выполнения достаточно предположить, что все стадии обратимы, полагая, если потребуется, константу скорости обратной стадии достаточно малой. Поэтому основным препятствием в применении результатов Ф. Хорна, Р. Джексона и М. Файнберга к конкретной системе реакций может быть невыполнение (2.184), которое нельзя исправить малыми добавками к уравнениям.

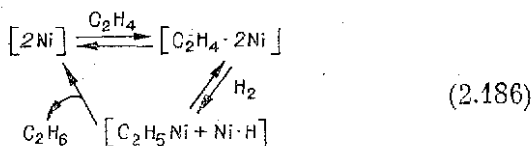
Проверим эти условия для механизмов окисления СО на платине. Для механизма Или — Ридила (ударного) число комплексов $M = 4$, связанных компонент — две $[2Z] \rightleftharpoons [2ZO]$ и $[ZO] \rightarrow [Z]$ и стехиометрических векторов два $\begin{pmatrix} -2 \\ 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$, и они линейно-зависимы (пропорциональны), т. е.

$S = 1$, $M - l = 4 - 2 = 2 > 1$. Кроме того, в механизме Или — Ридила не выполняется условие слабой обратимости. Однако в этом механизме отсутствует стадия взаимодействия различных промежуточных веществ. Поэтому, несмотря на невыполнение двух условий Хорна — Джексона, стационарное состояние единственно и устойчиво.

Для механизма Ленгмюра — Хиншельвуда $M = 6$, $l = 2$, $S = 2$ и (2.184) также не выполняется. Не выполняется и условие слабой обратимости.

Интересным примером, в котором справедливо (2.184), но есть стадия взаимодействия различных промежуточных веществ, является механизм гидрогенизации этилена на ни-

келе — механизм Твигга [67]:



В этом случае число комплексов $M = 3$, число связанных компонент графа — 1. Стехиометрических векторов — три, но из них можно выделить только два линейно-независимых. Таким образом, $3 - 1 = 2$, и первое условие «квазиртермодинамичности» по Хорну — Джексону выполняется. Выполняется и второе условие — слабая обратимость графа превращений комплексов. Поскольку выполнены оба условия, стационарное состояние единственно и устойчиво, несмотря на то, что в механизме есть две стадии с взаимодействием различных промежуточных веществ.

Таким образом, условия существования точки комплексного балансирования (2.184) определяют паряду с системами без промежуточных взаимодействий еще один класс механизмов, обладающих всегда единственным и устойчивым стационарным состоянием.

В заключение заметим, что не так давно В. Н. Орлов [68] на основании подхода Л. И. Розоноэра [69, 70] распространил результаты Хорна — Джексона на неидеальные системы весьма общего вида с точкой комплексного балансирования.

6.4. Критерий единственности и множественности, связанный со структурой механизма

Нет сомнения, что работа по выделению других классов механизмов, обладающих единственным и устойчивым стационарным состоянием, является важной и перспективной. С другой стороны, интересно построить критерий единственности и множественности, позволяющий анализировать любой механизм реакции. Существенный шаг в этом направлении сделан недавно А. Н. Ивановой [21, 22]. В ее работе на основе подхода Кларка [71] сформулированы в терминах теории графов достаточно общие условия единственности стационарных состояний в балансном многограннике. Следуя работе [21], кратко изложим эти результаты. Как и ранее, мы предполагаем справедливость закона действия масс и его аналога — закона действующих поверхностей. Предполо-

жим также, что линейный закон сохранения является единственным (закон сохранения количества катализатора).

Согласно [21], сложной реакции ставится в соответствие так называемый двудольный граф механизма — граф, состоящий из вершин двух типов. Тип Z соответствует веществам Z_i , тип R — реакциям R_p ($i = 1, 2, \dots, n$; $p = 1, 2, \dots, N$). Ребрам (R_p, Z_i) приписывается вес β_{ip} , а ребрам (Z_i, R_p) — вес α_{ip} ; если вес равен нулю, ребро отсутствует. Начальные сведения и простые примеры двудольных графов даны выше (см. гл. 2, § 2).

В [21] выделяются следующие элементы графа: отрезок $[Z_i, R_p]$; положительный путь $[Z_i, R_p, Z_j]^+$, образованный двумя ребрами (Z_i, R_p) и (Z_j, R_p) , идущими в одном направлении от Z_i к Z_j ; отрицательный путь $[Z_i, R_p, Z_j]^-$, образованный двумя ребрами (Z_i, R_p) и (Z_j, R_p) , идущими от Z_i и Z_j к R_p . Положительный путь соответствует получению вещества Z_i из Z_j в результате реакции R_p , а отрицательный путь соответствует взаимодействию Z_i и Z_j в реакции R_p . Пути $[Z_i, R_p, Z_j]^-$ и $[Z_j, R_p, Z_i]^-$ считаются различными: первый идет от Z_i к Z_j , второй — от Z_j к Z_i .

В § 2 этой главы встречались циклы двух видов: ориентированные и неориентированные. Ориентированный цикл можно обойти, двигаясь по направлению стрелок, для цикла общего вида это может быть и не так — он представляет последовательность вершин Z_1, \dots, Z_n , в которой пары вершин Z_i и Z_{i+1} ($i = 1, \dots, n-1$), а также Z_n и Z_1 связаны ребрами. Обычно рассматриваются простые циклы, в которые ни одно ребро и ни одна Z -вершина не входят дважды.

Для изучения вопроса о единственности и множественности стационарных состояний необходимо рассмотреть еще одну разновидность циклов — более общую, чем ориентированные. Мы будем называть их циклами Кларка (или Кларка — Ивановой).

Циклом Кларка — Ивановой называется замкнутая последовательность путей, в которой каждая Z -вершина цикла только один раз является началом пути. Цикл, состоящий из путей

$$[Z_{i_1}, R_{p_1}, Z_{i_2}], [Z_{i_2}, R_{p_2}, Z_{i_3}], \dots, [Z_{i_r}, R_{p_r}, Z_{i_1}],$$

будем для краткости обозначать $C \begin{pmatrix} Z_{i_1}, Z_{i_2}, \dots, Z_{i_r} \\ R_{p_1}, R_{p_2}, \dots, R_{p_r} \end{pmatrix}$. Циклы

Кларка (далее в этом пункте для краткости — просто цикл) называется четным (нечетным), если он содержит четное (нечетное) число отрицательных путей. Напомним, что отрицательный путь соответствует стадии взаимодействия различных веществ. Поэтому четный (нечетный) цикл должен содержать четное (нечетное) число стадий взаимодействия

различных веществ. Объединение любого числа отрезков и циклов, в котором каждая Z -вершина является началом только одного отрезка или пути, называется подграфом. Число вершин подграфа называется его порядком. Ниже рассматривается множество всех подграфов, содержащих выбранную совокупность вершин $Z_{i_1}, Z_{i_2}, \dots, Z_{i_r}$ и выбранную совокупность вершин $R_{p_1}, R_{p_2}, \dots, R_{p_r}$. Это множество Γ разбивается на 2 непересекающихся множества Γ^+ и Γ^- , где Γ^- — множество всех подграфов из Γ , содержащих любое число отрезков и нечетное число четных циклов, а $\Gamma^+ = \Gamma/\Gamma^-$ — все остальные подграфы. Далее вводятся следующие числовые функции элементов подграфов: $B_p^i(z) = \alpha_{ip} \cdot (\partial w_p / \partial z_i)$ — для отрезка $[Z_i, R_p]$; $B_{-p}^{ij}(z) = \beta_{jp} \partial w_p / \partial z_i$ — для положительного пути $[Z_i, R_p, Z_j]^+$; $B_{-p}^{ij}(z) = -\alpha_{jp} \partial w_p / \partial z_i$ — для отрицательного пути $[Z_i, R_p, Z_j]^-$. Значением цикла $C \left(\begin{matrix} Z_{i_1} \dots Z_{i_r} \\ R_{p_1} \dots R_{p_r} \end{matrix} \right)$ называется произведение значений путей, его составляющих, взятое со знаком минус. Значением подграфа называется произведение значений всех отрезков и циклов. Коэффициентом подграфа G называется число

$$K_G = \prod_{[] \in G} \alpha_{p_i}^2 \prod_{[]^- \in G} \alpha_{ip} \alpha_{jp} \prod_{[]^+ \in G} \alpha_{ip} \beta_{jp}, \quad (2.187)$$

где произведения берутся соответственно по всем отрезкам $[] = [Z_i, R_p]$, положительным $[]^+ = [Z_i, R_p, Z_j]^+$ и отрицательным $[]^- = [Z_i, R_p, Z_j]^-$ путям, входящим в подграф G . Пусть далее $F = \|f_{ij}\|$ — матрица Якоби системы (2.166), т. е.

$$f_{ij} = \sum_{s=1}^N \gamma_{is} \partial w_s / \partial z_j \quad (2.188)$$

и $P(\lambda) = (-1)^n \det |F - \lambda E|$. В [71] показано, что коэффициент при λ^n многочлена $P(\lambda)$ равен сумме значений возможных подграфов порядка $(n - k)$ графа, соответствующего механизму реакции. Используя это утверждение, в работе [21] получили следующее достаточное условие единственности положительной стационарной точки системы (2.166): если нет граничных стационарных точек (а это может быть проверено), то положительная стационарная точка единственна в том случае, когда для любой совокупности r вершин Z_{i_1}, \dots, Z_{i_r} и любой совокупности r вершин R_{p_1}, \dots, R_{p_r} , где r — ранг матрицы $\|\gamma_{ip}\|$, выполнено нера-

$$\sum_{G' \in \Gamma^+} K_{G'} \geq \sum_{G'' \in \Gamma^-} K_{G''}. \quad (2.189)$$

Доказательство этого утверждения строится на том, что последнее неравенство определяет знак коэффициента многочлена $P(\lambda)$ при λ^{n-r} , который, в свою очередь, связан с индексом стационарной точки векторного поля (2.166) [13]. Если коэффициент положителен в любой точке положительного ортанта R_n^+ : $z, z_i > 0, i = 1, 2, \dots, n$, то стационарная точка единственна.

Если на границе симплекса $D = \{z: z_i \geq 0, \sum m_i z_i = 1\}$ есть одна притягивающая стационарная точка и любое число неустойчивых, то при выполнении (2.189) внутри D нет стационарных точек системы, так как малой деформацией границы D можно получить область Ω , к которой уже применяется теорема о связи вращения поля и суммы индексов особых точек внутри Ω [13].

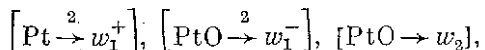
В последующем А. Н. Иванова распространила основное утверждение, приведенное выше, и на гомогенные проточные системы (гомогенный реактор идеального смещения). Кроме того, на основе неравенства (2.189) сформулированы а) условия, выделяющие область параметров, для которой стационарное состояние неединственно; б) условия существования области параметров, для которой положительное стационарное состояние единственно и неустойчиво.

Последние условия применяются нами при выделении простых каталитических механизмов, обеспечивающих автоколебания скорости реакции (см. далее).

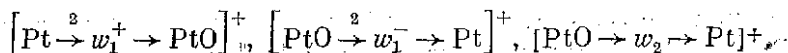
В последнее время А. Н. Иванова и Б. Л. Тарнопольский осуществили машинную реализацию этого алгоритма, что сделало его удобным и применимым для сложных реакций [72]. Приведем некоторые примеры приложения алгоритма А. Н. Ивановой.

Рассмотрим простые примеры — механизмы Или — Ридила и Ленгмюра — Хиншельвуда для реакции окисления СО на платине. Двудольные графы, соответствующие этим механизмам, приведены на рис. 2.5. Согласно общей схеме, перечислим отрезки, пути и циклы этих графов.

Для механизма Или — Ридила (см. рис. 2.5, а) имеем отрезки:

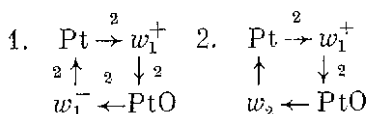


пути:



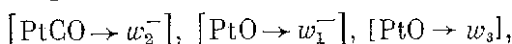
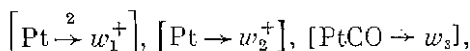
Здесь имеются только положительные пути: отрицательные пути, которые отвечают стадиям взаимодействия различных промежуточных веществ, отсутствуют. Цифры над стрелками означают стехиометрические коэффициенты.

Циклы:

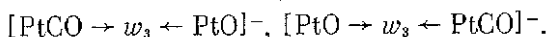
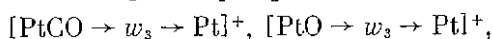
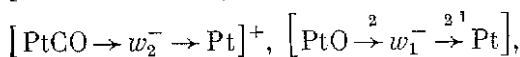
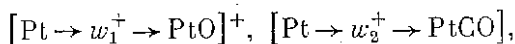


Циклы в данном случае только четные (число отрицательных путей равно 0). В этом примере граф содержит лишь циклы второго порядка. Стехиометрическая матрица имеет ранг $r=1$. Циклов 1-го порядка здесь нет, поэтому в (2.189) выполняется тождественно равенство, т. е. стационарное состояние всегда единственно.

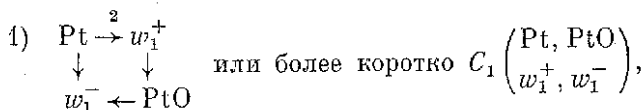
Для механизма Ленгмюра — Хипшельвуда (рис. 2.5, б) имеем отрезки:



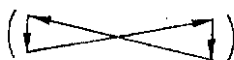
пути:



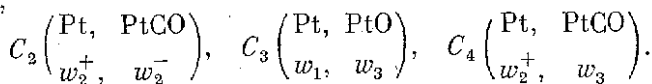
Ранг стехиометрической матрицы здесь равен 2. Поэтому нас будут интересовать циклы второго порядка (см. рис. 2,5, б)



где прохождение цикла соответствует стрелкам



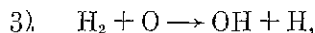
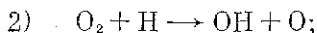
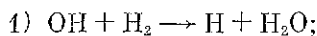
далее,



Все циклы второго порядка здесь четные. Как указано в [21], одной из причин неединственности стационарных состояний (нарушение условия (2.189)) может быть наличие цикла из положительных путей, для которого $\prod_j \beta_{ij} > \prod_j \alpha_{ij}$.

В нашем случае таким циклом является цикл C_3 , для которого $\beta_{21}\beta_{31} = 2 \cdot 2 = 4$, $\alpha_{11} \cdot \alpha_{31} = 2 \cdot 1 = 2$, и достаточное условие единственности стационарного состояния не выполняется. Детальный численный анализ нескольких стационарных состояний в данной системе проведен далее.

Приведем еще один пример, рассмотренный в [21]. В схеме реакций водорода с кислородом для совокупности Z-вершин, соответствующих веществам OH, H, O, и R-вершин, соответствующих реакциям



подграфы 3-го порядка, принадлежащие Γ^- , состоят из цикла 3-го порядка

$$C \begin{pmatrix} \text{OH}, \text{H}_2, \text{O} \\ w_1, w_2, w_3 \end{pmatrix}$$

и объединения циклов 2-го порядка и отрезков

$$C \begin{pmatrix} \text{OH}, \text{H} \\ w_1, w_2 \end{pmatrix} \cup [0, w_3], \quad C \begin{pmatrix} \text{H}, \text{O} \\ w_2, w_3 \end{pmatrix} \cup [\text{OH}, w_1], \quad \sum_{g'' \in \Gamma^-} K_{g''} = 3.$$

Множество Γ^+ состоит из одного подграфа, являющегося объединением отрезков $[\text{OH}, w_1] \cup [\text{H}, w_2] \cup [0, w_3]$,

$\sum_{g' \in \Gamma^+} K_{g'} = 1$. В этом случае неравенство (2.189) не выполняется, так как есть несколько циклов, проходящих через

одни и те же реакции и вещества из одной и той же совокупности. Несомненно описанный метод заслуживает более детального изложения с большим числом примеров.

6.5. Некоторые итоги

В каких же случаях осуществляется единственное и асимптотическое устойчивое стационарное состояние?

1. **Закрытые системы.** Здесь точка покоя всегда является точкой детального равновесия, в которой скорость каждой прямой реакции равна скорости соответствующей ей обратной.

2. Открытые системы без промежуточных взаимодействий, т. е. тогда, когда нет детального равновесия, но механизмы не содержат реакций взаимодействия различных промежуточных веществ.

3. Открытые системы с точкой комплексного балансирования. Эффективным способом выяснить, существует ли такая точка, является проверка равенства (2.184) $M - l = S$ и слабой обратимости (это достаточные, но, вообще говоря, не необходимые условия).

Первый класс систем содержится в третьем (точка детального равновесия есть точка комплексного балансирования). Системы с линейным механизмом реакции принадлежат как второму, так и третьему классу. Однако эти классы не покрывают друг друга — существуют системы без промежуточных взаимодействий, не удовлетворяющие принципу комплексного балансирования (пример — механизм Или — Ридила окисления СО на Pt). С другой стороны, есть механизмы реакций, содержащие стадии «промежуточных взаимодействий», но в то же время всегда имеющие точку комплексного балансирования (пример — механизм Твигга для реакции гидрогенизации этилена на никеле).

4. На основе структуры двудольного графа механизма реакции можно сформулировать достаточное условие единственности стационарного состояния (2.189). Применяя его к конкретным реакциям, можно отыскивать области значений параметров, для которых существует единственное стационарное состояние, либо, наоборот, несколько.

Обратим внимание на следующее важное обстоятельство. Во введении мы уже говорили о физико-химическом смысле полученных условий множественности стационарных состояний в кинетической области. Резюмируя, скажем лишь, что для линейных механизмов стационарное состояние, очевидно, единственно. Если же мы имеем дело с нелинейными механизмами и кинетическими моделями (а в гетерогенном катализе они встречаются довольно часто), то можно ожидать неединственности решения. Для неизотермических систем это известно достаточно давно [73]. Новым фактом явилось экспериментальное и теоретическое обнаружение таких эффектов в чисто кинетической области. Так может себя вести открытая химическая система вдали от равновесия (пример подобной автокаталитической системы построен Я. Б. Зельдовичем в 1941 г. [74]). Множественность стационарных состояний обусловлена нелинейностью модели. Вообще нелинейность и есть причина сложного динамического поведения открытой химической системы. Автор известной книги «Диффузия и теплопередача в химической

кинетики» Д. А. Франк-Каменецкий полемизировал с В. В. Налимовым, считавшим, что критические эффекты возможны лишь при фундаментальном изменении механизма реакции. По мнению Д. А. Франк-Каменецкого, скачкообразный переход с одного режима на другой происходит при критических условиях, которые вовсе не связаны с изменением механизма самой химической реакции, а лишь с нелинейными особенностями ее. Исследования последних лет подтверждают эту точку зрения [75]. Все приведенные нами результаты — это условия, определяющие, в какой области существует одно положительное решение (устойчивое или неустойчивое), а в какой несколько. Однако до сих пор нет общих результатов, позволяющих судить о числе положительных решений в том случае, когда их несколько. Задача решается лишь для конкретных случаев — кинетических моделей сравнительно небольшой размерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андронов А. А., Леонтович Е. А., Гордон И. И., Майер А. Г. Качественная теория динамических систем второго порядка. М.: Наука, 1966. 568 с.
2. Андронов А. А., Леонтович Е. А., Гордон И. И., Майер А. Г. Теория бифуркаций динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1967. 487 с.
3. Немыцкий В. В., Степанов В. В. Качественная теория дифференциальных уравнений. Изд-е 2. М.—Л.: Физматгиз, 1949. 550 с.
4. Чезари Л. Асимптотическое поведение и устойчивость решений обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1964. 478 с.
5. Арнольд В. И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1971. 239 с.
6. Арнольд В. И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1978. 304 с.
7. Lorenz E. N. Deterministic nonperiodic flow.—*J. Atmos. Sci.*, 1963, v. 20, N 1, p. 130—141.
8. Рабинович М. И. Стохастические автоколебания и турбулентность.— Успехи физ. наук, 1978, т. 125, вып. 1, с. 123—168.
9. Галонов-Грехов А. В., Рабинович М. И. Л. И. Мандельштам и современная теория нелинейных колебаний и волн. Там же, 1979, т. 128, вып. 4, с. 579—624.
10. Мартынюк А. А., Гутовски Р. Интегральные неравенства и устойчивость движения. Киев: Наукова думка, 1979. 271 с.
11. Баутин Н. Н., Леонтович Е. А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976. 496 с.
12. Красовский Н. Н., Субботин А. И. Позиционные дифференциальные игры. М.: Наука, 1974. 456 с.
13. Красносельский М. А., Забрейко П. П. Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1975. 511 с.
14. Афраймович В. С., Быков В. В., Шильников Л. П. О возникновении и структуре аттрактора Лоренца.— Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 2, с. 336—339.

Характер траекторий показан на рис. 2.2, в, где v — прямая, задаваемая уравнением $\xi_1/\xi_2 = c_{12}/c_{22}$. В обоих случаях точка покоя называется также устойчивым «узлом».

г) $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, $\lambda > 0$. Эта ситуация отличается от предыдущей изменением направления движения. Фазовые траектории уходят от особой точки (рис. 2.2, г, е), которая называется неустойчивым узлом.

д) Корни имеют разные знаки (например, $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 < 0$). Общее решение есть сумма экспонент с показателями разных знаков. Особая точка неустойчива, так как с течением времени преобладающим будет член с положительным показателем. Такая особая точка называется «седлом» (см. рис. 2.2, ж).

2. Корни имеют мнимую часть. Возможны следующие случаи.

а) Вещественная часть корня отрицательна. Решения имеют вид затухающих колебаний. Фазовые траектории — скручивающиеся спирали, а особая точка — устойчивый «фокус» (см. рис. 2.2, з).

б) Вещественная часть корня положительна. В этом случае спирали раскручиваются, а особая точка — неустойчивый «фокус» (см. рис. 2.2, и).

в) Действительная часть корней равна нулю. Траектории — эллипсы, вложенные друг в друга с центром в нуле (см. рис. 2.2, к). Особая точка (2.10) называется центром. Для линейной системы центр устойчив, но не асимптотически. Если наша цель — исследование нелинейной системы, а линейная получена в ходе «обряда», то про устойчивость такой особой точки по линейному приближению сказать ничего нельзя. Это связано с тем, что любая добавка к (2.10) может превратить центр в асимптотически устойчивую или, наоборот, неустойчивую вовсе точку покоя. Поэтому центр называется негрубой точкой. Для грубых точек вид фазового портрета нечувствителен к небольшим изменениям параметров. Распространенные термины «грубая», «негрубая» точки принадлежат А. А. Андронову.

Исследование устойчивости точек покоя в малом по линейному приближению не представляет принципиальных затруднений — они возникают лишь в тех случаях, когда действительные части характеристических корней равны нулю. Сложнее обстоит дело с исследованием устойчивости в большом — в панораме заданной области либо во всем фазовом пространстве. Чаще всего доказать устойчивость в большом удается с помощью соответствующим образом подобранной функции Ляпунова (так называемый второй метод Ляпунова). Рассмотрим функцию $V(c)$, имеющую частные

- действующих масс.— Журн. физ. химии, 1938, т. 11, № 5, с. 685—687.
39. Krambeck F. J. The mathematical structure of chemical kinetics in homogeneous single-phase systems.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1970, v. 38, N 5, p. 317—347.
 40. Васильев В. М., Вольперт А. И., Худяев С. И. О методе квазистационарных концентраций для уравнений химической кинетики.— Журн. вычисл. мат. и мат. физики, 1973, т. 13, № 3, с. 682—697.
 41. Акрамов Т. А., Яблонский Г. С. Анализ процессов установления равновесия в закрытых химических системах.— Журн. физ. химии, 1975, т. 49, № 7, с. 1818—1820.
 42. Горбань А. Н. Априорные оценки области линейности кинетических уравнений.— React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 10, N 1, p. 19—23.
 43. Bykov V. I., Gorban A. N., Dimitrov V. I. Marcellin-de Donder kinetics near equilibrium.— Ibid., 1979, v. 12, N 1, p. 19—23.
 44. Куроп А. Г. Курс высшей алгебры. М.: Физматгиз, 1963. 432 с.
 45. Зуховицкий С. И., Авдеева Л. И. Линейное и выпуклое программирование. М.: Наука, 1967. 348 с.
 46. Wei J. Axiomatic treatment of chemical reaction systems.— J. Chem. Phys., 1962, v. 36, N 6, p. 1578—1584.
 47. Wallwork D., Perelson A. S. Restrictions on chemical kinetic models.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, N 1, p. 284—292.
 48. Gorban A. N. Invariant sets for kinetic equations.— React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 10, N 2, p. 187—190.
 49. Акрамов Т. А., Яблонский Г. С. Качественное исследование открытой химической системы.— В кн.: Химреактор-5. Уфа, 1974, с. 96—100.
 50. Маркус М., Минк Х. Обзор по теории матриц и матричных неравенств. М.: Наука, 1972. 232 с.
 51. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
 52. Саясов Ю. С., Васильева А. Б. Обоснование и условие применимости метода квазистационарных концентраций Семенова — Боденштейна.— Журн. физ. химии, 1955, т. 29, № 5, с. 802—810.
 53. Васильева А. Б., Бутузов В. Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М.: Наука, 1973. 272 с.
 54. Акрамов Т. А., Яблонский Г. С. О квазистационарности каталитических систем.— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск: изд. ВЦ СО АН СССР, 1975, с. 180—186.
 55. Fargow E., Edelson D. The steady-state approximation: fact or fiction? — Int. J. Chem. Kinet., 1974, v. 6, N 6, p. 787—800.
 56. Розанов Ю. А. Случайные процессы. Краткий курс. М.: Наука, 1971. 286 с.
 57. Корниш-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1979. 280 с.
 58. Вольперт А. И., Гельман Е. А., Иванова А. Н. Некоторые вопросы качественной теории дифференциальных уравнений на графах. Препринт. Черноголовка: изд. ОИХФ АН СССР, 1975.
 59. Быков В. И., Акрамов Т. А., Яблонский Г. С. Исследование динамических свойств каталитических систем.— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск: изд. ВЦ СО АН СССР, 1975, с. 199.
 60. Быков В. И., Яблонский Г. С., Акрамов Т. А., Сливко М. Г. О динамических свойствах каталитических систем.— В кн.: Гетерогенный катализ (Труды третьего Международного симпозиума, Варна, 13—16 октября 1975 г.). София: изд. БАН, 1978, с. 262—267.

61. Слинько М. Г., Быков В. И., Яблонский Г. С., Акрамов Т. А. Множественность стационарных состояний гетерогенных каталитических реакций.— Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 876—879.
62. Кучаев В. Л., Темкин М. И. Изучение механизма реакции водорода с кислородом с помощью вторичной ионно-ионной эмиссии. II.— Кинетика и катализ, 1973, т. 13, № 7, с. 1024—1032.
63. Horn F., Jackson R. General mass action kinetics.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 47, N 2, p. 81—116.
64. Feinberg M. Complex balancing in general kinetic systems.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 49, N 3, p. 187—194.
65. Horn F. Necessary and sufficient conditions for complex balancing.— Ibid., 1972, v. 49, N 3, p. 172—186.
66. Feinberg M., Horn F. Dynamics of open chemical systems and the algebraic structure of the underlying reaction network.— Chem. Eng. Sci., 1974, v. 29, N 3, p. 775—787.
67. Twigg G. H. The mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene.— Disc. Faraday Soc., 1950, v. 8, N 1, p. 152—159.
68. Orlov V. N. Kinetic equations with a complex balanced stationary point.— React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 14, N 2, p. 149—154.
69. Розоноэр Л. И. Обмен и распределение ресурсов (обобщенный термодинамический подход). I.— Автоматика и телемеханика, 1973, № 5, с. 115—132.
70. Розоноэр Л. И. Термодинамика необратимых процессов вдали от равновесия.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980, с. 169—186.
71. Clark B. L. Stability of complex reaction networks.— Advances in chemical physics, 1980, v. 43, p. 7—215.
72. Иванова А. Н., Гарнопольский Б. Л. Об одном подходе к решению ряда качественных вопросов для кинетических систем и его реализация на ЭВМ (критические условия, автоколебания).— Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 6, с. 1544—1548.
73. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.
74. Зельдович Я. Б. К теории теплонпряженности. Протекание экзотермической реакции в струе. I.— Журн. техн. физики, 1941, т. 11, № 6, с. 493—498.
75. Яблонский Г. С., Быков В. И. О нестационарной кинетике каталитических реакций.— В кн.: Механизм и кинетика каталитических процессов. Новосибирск: изд. ИК СО АН СССР, 1977, с. 83—105.
76. Христиансен Е. Выяснение механизма реакции при помощи метода промежуточных соединений в квазистационарных концентрациях.— В кн.: Катализ. Исследование гетерогенных процессов. М.: 1956, с. 135—237.

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 Альтманом [10].

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. Баладину).

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.

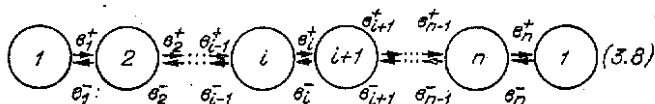
Вес каркаса определяется произведением весов дуг, его образующих $B_K = \prod_s b_s$, где b_s — вес дуги, входящей в данный каркас. Сумма всех весов каркасов, входящих в вершину, есть базовый определитель вершины.

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 одномаршрутной 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

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

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

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

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

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

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

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:

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

где

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

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 $\sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n B_{\text{см},i}$. 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

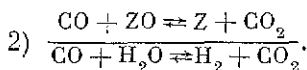
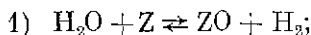
$$W = \left(\prod_{i=1}^n b_i^+ \right) / \sum_{i=1}^n V_{\text{пр.}i}.$$

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:

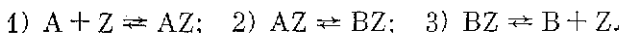


В данном случае набор весов стадий следующий: $b_1^+ = k_1^+ [\text{H}_2\text{O}]$, $b_1^- = k_1^- [\text{H}_2]$, $b_2^+ = k_2^+ [\text{CO}_2]$, $b_2^- = k_2^- [\text{CO}_2]$ и скорость реакции записывается в виде

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

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

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

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

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

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

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 одномаршрутной 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 одномаршрутный 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 одномаршрутного механизма, которому соответствует один цикл по промежуточным веществам, существует вектор-столбец стехиометрических чисел \mathbf{v} такой, что

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

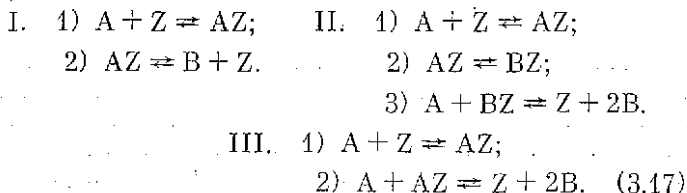
Для линейного одномаршрутного механизма \mathbf{v} -вектор с равными компонентами. При умножении совокупности стадий (3.14) на вектор \mathbf{v} с учетом (3.15) получаем уравнение брутто-реакции

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

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-

йение, 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

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

$K_{p,\kappa} = (K^+/K^-)^{1/\kappa}$ — 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. Обратить 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 одномаршрутный 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 $V_{k,i}$, образованных различными комбинациями из $2S$ по $S-1$ сомножителей b_j^\pm и определяемых по формулам:

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

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

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

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

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

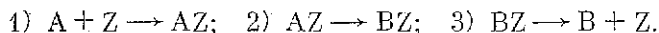
$$b_j^+ = B_{j,j}/V^+, \quad b_j^- = B_{j-1,j}/V^-.$$

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 $K_p = \frac{\prod k_{ji}^+}{\prod k_j^-}$, где K_p — константа равновесия брутто-реакции, $K_p = (K_{p,q})^n$.

Хорошо известна зависимость констант равновесия, проявляющаяся 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) $\text{CH}_4 + Z \rightleftharpoons \text{ZCH}_2 + \text{H}_2$; 2) $\text{H}_2\text{O} + \text{ZCH}_2 \rightleftharpoons \text{ZCHON} + \text{H}_2$; 3) $\text{ZCHON} \rightleftharpoons \text{ZCO} + \text{H}_2$; 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

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

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 независимых параметров). Например, выбирая в качестве независимых $K_3, K_5, K_6, K_7, K_8, K_{10}, K_{11}, K_{13}$, 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

$$K^\pm = (K_3 K_5 K_6 K_7 K_8 K_{10} K_{11} K_{12})^{1/8} = k_1 k_2 k_3 k_4 k_{-1} k_{-2} k_{-3} k_{-4}, \\ K^+ = K_3 K_6 K_7 K_{12} / K^\pm = k_1 k_2 k_3 k_4, \\ K^- = K_5 K_8 K_{10} K_{11} / K^\pm = k_{-1} k_{-2} k_{-3} k_{-4}.$$

Тогда параметры стадий определяются по формулам:

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

Таким образом, здесь, несмотря на то, что механизм реакции сложнее, чем в предыдущем примере, и в кинетическом уравнении также есть неаррениусовские 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 одномаршрутным 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 $E^+ > E_i^+$, $E^- > E_i^-$, $i = 1, 2, \dots, n$, 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-

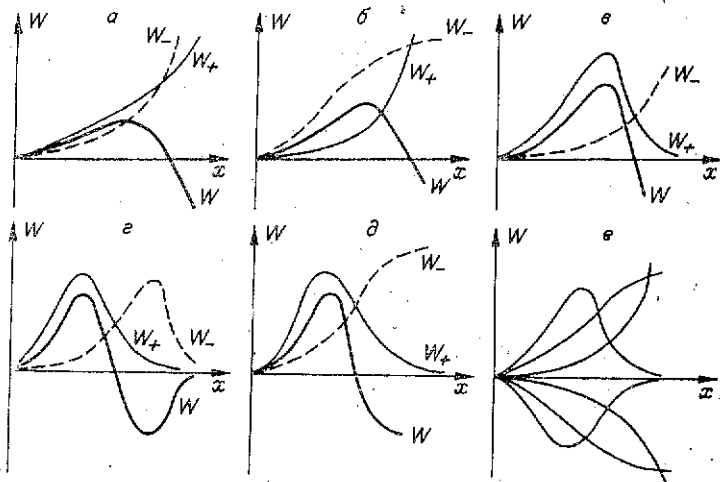


Рис. 3.1. Качественный характер температурных зависимостей скорости реакции.

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

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 $E_{-j} > E_{+i}$, $i, j = 1, 2, \dots, n$, 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*, *б*, *с*. 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 шла связь совокупность прямых и обратных стадий, которая бы составила каркас, обладающий свойством $E_{n(n-2)}^{\pm} > E^-$. 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, e . 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:

найдется $\varepsilon > 0$ такое, что

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

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

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

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 одномаршрутной 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-

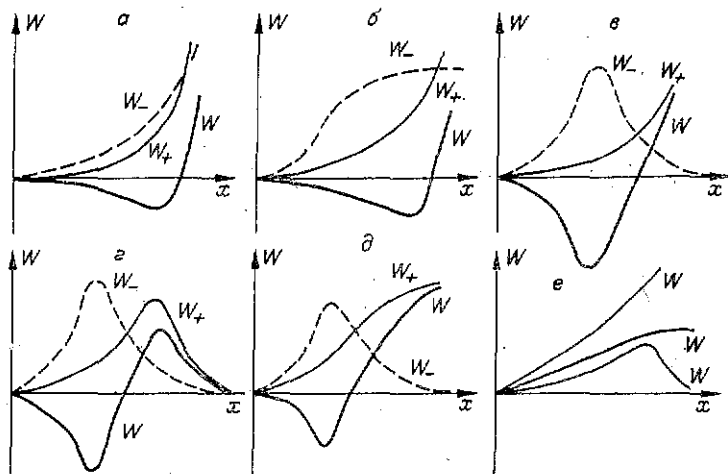


Рис. 3.2. Качественный характер температурных зависимостей скорости реакций.

а — д — эндотермической; е — необратимой.

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

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

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^{\ddagger} . 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_j ; 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, механизмы некоторых каталитических реакций гидрирования). В этом случае представление для ско-

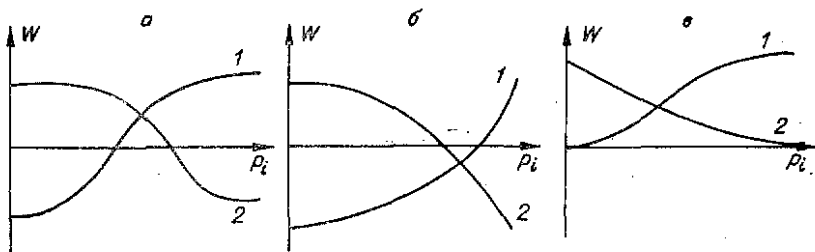


Рис. 3.3. Зависимость скорости реакции от парциального давления реагентов (кривые 1) и продуктов (кривые 2).

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

рости реакции, аналогичное (3.35), имеет вид

$$W = (x^{q+1} - a_0)/(x^q + a_1x^{q-1} + \dots + a_q), \quad (3.38)$$

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 $W(\vec{p})$ 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,

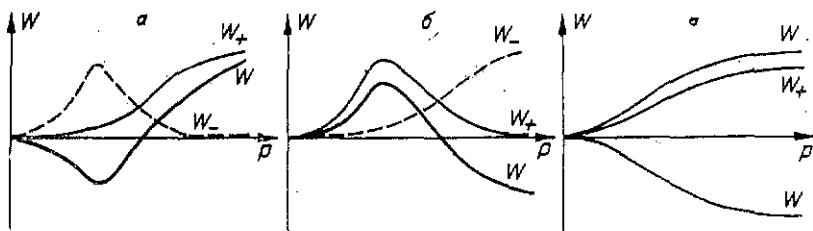


Рис. 3.4. Зависимость скорости реакции от общего давления реакционной смеси.

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 $s = m$ либо $s = n$. Для реакции с уменьшением объема $n > m$, для реакции с увеличением объема $n < m$. В реакции, где объем не меняется, $s = m = n$.

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 $s > m$.

Реакция без изменения объема. Поскольку в этом случае $s = m = n$, 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 $\beta = 1$.

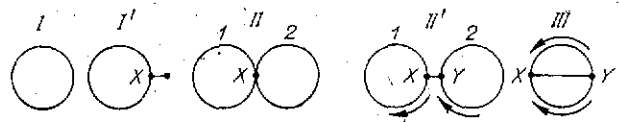
Что же нового внесла «сложность» (n -стадийность) в кинетические характеристики исследованного нами «простейшего» случая — одномаршрутного цикла, линейного относительно промежуточных веществ? Чем они разнятся от аналогичных кинетических характеристик элементарных реакций?

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 ДУХМАРШРУТНЫХ 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) позволяла 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 [11], 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:

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

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_2 имеет тот же вид, что и (3.44). Вид $W_{II}^{(1,2)}$, например (3.42), остается также неизменным. Указанным способом меняются лишь $K_X^{(1,2)}$, т. е.

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

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

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

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:

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

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:

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

где

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

Поскольку «естественные» брутто-уравнения для циклов одинаковы

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

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:

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

Для механизма типа III:

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

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

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.

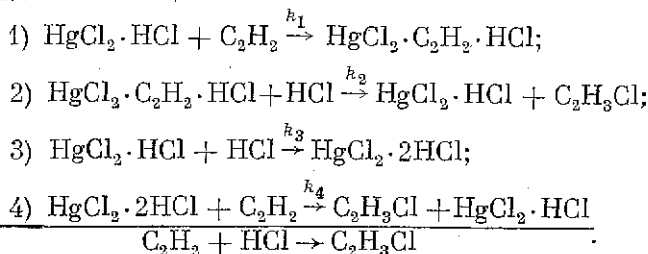
§ 5. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ МНОГОМАРШРУТНЫХ РЕАКЦИЙ

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

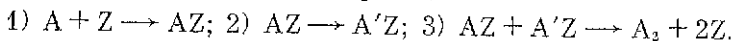
$$W = (x^m + ax^n) / (b_p x^p + b_q x^q + b_s x^s),$$

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 $F(x_{\text{пр}}^*) = 1$.

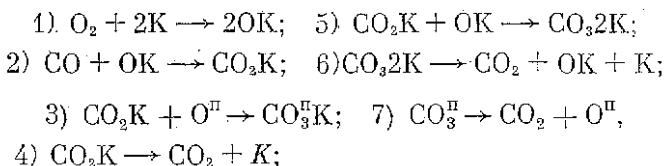
Оценка числа экстремумов $W(T)$ может быть сделана на основе соотношения

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

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 $\partial W_{\text{пр}}/\partial T \ll \ll (\partial W_{\text{пр}}/\partial x_{\text{пр}}^*)(\partial x_{\text{пр}}^*/\partial T)$ оценку числа экстремумов $W_{\text{H}}(T)$ 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 К, ОК, CO_2K , CO_32K , O^{II} , CO_3^{II} — промежуточные вещества на поверхности катализатора; O^{II} и CO_3^{II} — вещества, содержащие прочно связанный кислород;

$$W_{\text{CO}_2} = w_4 + w_6 + w_7 = k_4[\text{CO}_2\text{K}] + k_6[\text{CO}_32\text{K}] + k_7[\text{CO}_3^{\text{II}}].$$

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

$$\begin{aligned} [\text{K}] &= a[\text{OK}]^{1/2}; & [\text{CO}_2\text{K}] &= b[\text{OK}]/(b_1 - b_2[\text{OK}]); & (3.48) \\ [\text{CO}_32\text{K}] &= c[\text{OK}]^2/(b_1 - b_2[\text{OK}]); & [\text{CO}_3^{\text{II}}] &= b_3[\text{OK}]/(b_4 + b[\text{OK}]), \end{aligned}$$

где

$$a = (k_2/k_1)^{1/2}; \quad b = k_2k_7[\text{CO}]; \quad b_1 = k_3k_7[\text{C}^{\text{II}}];$$

$$c = k_5k_2k_7[\text{CO}]/k_6; \quad b_3 = bk_3[\text{C}^{\text{II}}]; \quad b_4 = kb_1; \quad b_5 = k_2b - k_7b_2;$$

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

Концентрации промежуточных веществ с ростом [ОК] 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 [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, $x = \exp(-1/RT)$; $a(x) = (k_2^0/k_1^0)^{1/2} \times \times x^{1/2(E_2-E_1)}$; $b(x) = [\text{CO}] k_2^0 k_7^0 x^{(E_2+E_7)}$; $c(x) = [\text{CO}] (k_5^0/k_8^0) \times \times k_2^0 k_7^0 x^{(E_2+E_5+E_7-E_6)}$; $b_1(x) = [\text{C}^n] k_3^0 k_7^0 x^{(E_3+E_7)}$; $b_2(x) = = [\text{CO}] k_2^0 k_3^0 x^{(E_2+E_3)}$. 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_2^0 и [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. Уэббом [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 Мэсона [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 Мэсона).

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 $\mathbf{b}(\mathbf{c})\mathbf{x} = \mathbf{0}$, где \mathbf{x} и \mathbf{c} — вектор-столбцы концентраций промежуточных и наблюдаемых веществ соответственно; $\mathbf{b}(\mathbf{c})$ — матрица весов реакций

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

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

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

$$x_t \sum_{r=1}^n b_{tr} = \sum_{s=1}^n b_{st} x_s, \quad \sum_{r=1}^n x_r = C, \quad (3.51)$$

где b_{ts} — вес реакции, в которой вещество X_t расходуется и образует X_s ; b_{st} — вес реакции, в которой вещество расходуется и образует X_t .

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

\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 $b(c)$ транспонированнем 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

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

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

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

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

.....

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

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

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_t 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 $CC_{n i_1} C_{i_1 i_2} \dots C_{i_{k-1} i_k}$. 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^{\pm} (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 $H_{\kappa\alpha} \cup \{u^-\}$ 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

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

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.

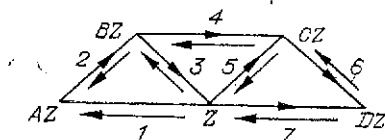
2) Это соотношение получено для сравнительно ограниченного класса линейных механизмов, содержащих «пустые» вершины, в то время как соотношение (3.63) в таком огра-

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

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

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

$$w_2 = \{ [b_1^+ b_2^+ b_3^+ - b_1^- b_2^- b_3^-] [(b_4^- + b_5^+) (b_6^- + b_7^+) + b_6^+ b_7^+] + \\ + [b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_5^+ - b_1^- b_2^- b_4^- b_5^-] (b_6^- + b_7^+) + [b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_6^+ b_7^+ - \\ - b_1^- b_2^- b_4^- b_6^- b_7^-] \} / \sum_r D_r.$$

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

$$w_4 = \{ [b_4^+ b_5^+ b_3^- - b_4^- b_5^- b_3^+] (b_2^+ + b_1^-) (b_6^- + b_7^+) + [b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_5^+ - \\ - b_1^- b_2^- b_4^- b_5^-] (b_6^- + b_7^+) + [b_4^+ b_6^+ b_7^+ b_3^- - b_4^- b_6^- b_7^- b_3^+] (b_2^+ + b_1^-) + \\ + [b_1^+ b_2^+ b_4^+ b_6^+ b_7^+ - b_1^- b_2^- b_4^- b_6^- b_7^-] \} / \sum_r D_r.$$

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 $(b_4^- + b_6^+)$; $(b_6^- + b_7^+)$; $b_6 b_7$; $(b_2^+ + b_1^-)$ — 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 $C = \prod_{\nu} b^+(v) - \prod_{\nu} b^-(v)$, 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 $C_n(u)$. 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

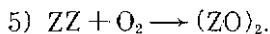
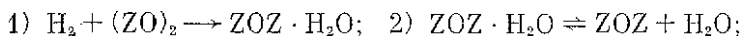
ра сопряжения P_i не могут одновременно содержать весов прямой и обратной реакции одной и той же стадии; б) каждое слагаемое знаменателя и параметра сопряжения не могут одновременно содержать весов двух или более реакций, в которых реагирует одно и то же промежуточное вещество; в) каждое слагаемое знаменателя представляет собой произведение весов $(n - k)$ стадий; каждое слагаемое параметра сопряжения P_i 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: $C = \prod_p b^+(v) - \prod_p b^-(v)$, $P = 1$. В качестве примера возьмем кинетику окисления водорода на окислах переходных металлов IV периода [47]:



Соответствующие выражения для весов реакций имеют вид

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

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

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

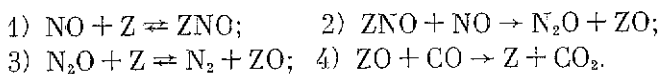
Тогда
$$W = k_1 k_2 k_3 k_4 k_5 [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2] / \sum_x D_x,$$

где

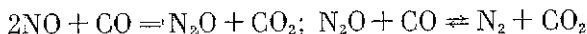
$$\sum_x D_x = k_1 k_2 k_3 k_4 [\text{H}_2]^2 + k_2 k_4 k_5 (k_1 + k_3) [\text{O}_2] [\text{H}_2] + \\ + k_1 k_2 k_3 k_{-4} [\text{H}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}] + k_1 k_4 k_5 k_{-2} [\text{H}_2] [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}] + k_1 k_3 k_5 \times \\ \times (k_2 + k_4) [\text{H}_2]^2 [\text{O}_2].$$

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

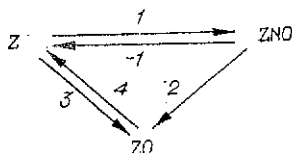
серебро [48]:



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:

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

$$\times [\text{NO}])\} / \sum_x D_x,$$

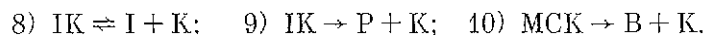
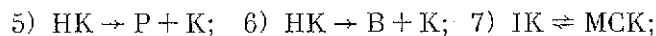
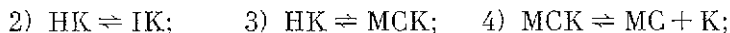
где

$$\sum_x D_x = k_1 k_2 [\text{NO}]^2 + k_4 [\text{NO}] [\text{CO}] (k_1 + k_2) + k_2 k_3 [\text{N}_2\text{O}] [\text{NO}] +$$

$$+ k_{-1} k_4 [\text{CO}] + k_{-1} k_3 [\text{N}_2\text{O}].$$

Исследование этой модели см. [48].

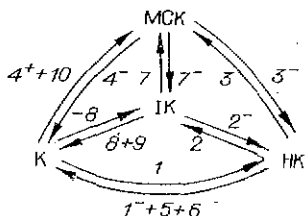
3. Многомаршрутный механизм. В качестве примера возьмем механизм: 1) $\text{H} + \text{K} \rightleftharpoons \text{HK}$;



Здесь H, I, B, MC, P — концентрации *n*-гексана, изомеров гексана, бензола, метилциклопентана, продуктов крекинга соответственно; K, HK, MCK, 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, $b_{НК-К} = b_{-1} + b_5 + b_6$. 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 K, равен $P_1 = b_4 + b_{-5} + b_1$.

Для цикла II (НК—МСК—ИК—НК):

$$C_{II} = b_3 b_{-7} (b_8 + b_9) b_4 - b_{-3} b_7 b_{-2} (b_{-1} + b_5 + b_6); P_2 = 1.$$

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 Дьюро Хорнуги, 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 $W^+(\vec{c})/W^-(c) = f^+(\vec{c})/f^-(\vec{c}) \cdot K_p(T)$? 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 $\theta = 0$, 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 .

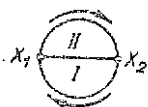
Если у всех простых циклов «естественные» брутто-уравнения одинаковы, очевидно, что все сказанное о кинетических зависимостях w_u справедливо и для зависимостей W_A .

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 расхождения 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

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

После ряда преобразований получим

$$m_A = \frac{\partial \ln W}{\partial \ln [A]} = 1 - \frac{\sum \text{каркасов с } [A]^p}{B_0 + B_2 [A] + \dots + B_p [A]^p} + \sum_{i=1}^{p-2} (p-i-1) \times \frac{\sum \text{каркасов, содержащих } [A]^i}{B_0 + B_1 [A] + \dots + B_p [A]^p} + \frac{pB^-}{K [A]^p - B^-}. \quad (3.71)$$

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 u и $(j+1)$. Пусть для определенности $j > u$. Первая стадия, где реагирует А, — стадия u ; последняя стадия —

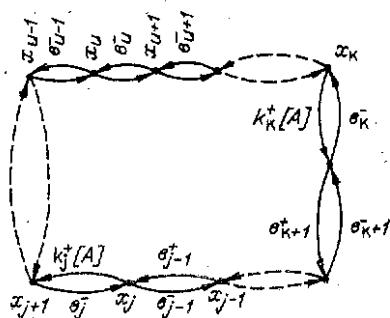


Рис. 3.5. Граф одномаршрутной каталитической реакции.

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 А не взаимодействует. Обозначим множество индексов i , для которых X_i взаимодействует с веществом А, 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 одномаршрутного 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 А; $D_{(i-1)}^-$ — 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 А.

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 «трехступенчатым», определяясь суммой концентраций промежуточных веществ, обратимостью предшествующих стадий и, наконец, обратимостью реакции в целом.

Приведем без доказательства соотношения:

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

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

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

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

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

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: $m = m' - \theta_A \alpha_A / \alpha_A$, 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.

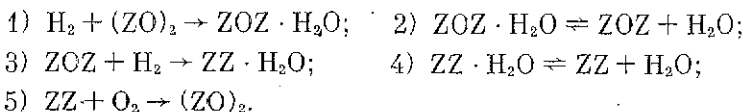
Рассмотрим вопрос о возможной величине наблюдаемого порядка скорости реакции. Для необратимого случая наблюдаемый порядок никогда не может превышать единицы, в скольких бы стадиях не участвовал реагент. Обратимость отдельных стадий увеличивает наблюдаемый порядок, но он никогда не превысит величину p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

I. 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

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

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

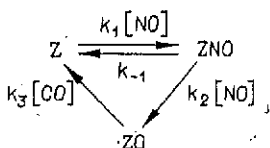
$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}} = & \left(\frac{\partial \ln W}{\partial \ln [\text{H}_2\text{O}]} \right)_{[\text{H}_2], [\text{O}_2], T = \text{const}} = - (k_1 k_2 k_3 k_{-4} [\text{H}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}] + \\ & + k_1 k_4 k_5 k_{-2} [\text{H}_2] [\text{O}_2] [\text{H}_2\text{O}]) /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

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 представляется совокупностью 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

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

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

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

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

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

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

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

соотношение

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

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):

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

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

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

Если $\Delta E_i \approx 0$, 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 стадии, 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 $m_{\text{H}_2} = 1$, $(1 - m_{\text{H}_2}) \approx |m_{\text{H}_2\text{O}}| \approx 0$, $E_{\text{набл}} = E_1$, т. е. наблюдаемая энергия активации совпадает с энергией активации 1-й

стадии. Зная величины наблюдаемых порядков (m_{H_2} и $m_{\text{H}_2\text{O}}$), $E_{\text{набл.}}$, E_1 (из эксперимента при $m_{\text{H}_2} = 1$), а также $q_{\text{H}_2\text{O}}$ (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., Спивак 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., Классов 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. 13, 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., Энтелис 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., Слинью 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.— Советские 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 однопутьной 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 однопутьной 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 газофазного 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 оксидах 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 оксидах 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 селенагель.— 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. 402—407.
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—114.
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, далекими 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 Дзюро Хорнати, 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 настоятельно 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. Хорнуги 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 нестационар- 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, связанной 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 одномаршрутным механизмом	183
§ 2. Анализ структуры кинетического уравнения, сложной каталитической реакции (линейный одномаршрутный механизм)	189
§ 3. Влияние параметров реакции на стационарную скорость n -стадийной одномаршрутной 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. Каминича*
Художник *Е. Ф. Зайцев*
Технический редактор *Л. П. Минеева*
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.-отг. 13,4. Уч.-изд. л. 16,8. Тираж 1850 экз. Заказ № 318. Цена 2 р. 80 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.

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